



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Eliminación de Naproxeno presente en disoluciones acuosas mediante tratamiento electroquímico con ánodos de papel de carbono modificados superficialmente.

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Olcina Doménech, Laura

Tutor/a: Cases Iborra, Francisco Javier

Cotutor/a: Molina Puerto, Javier

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

Resumen

El propósito de este trabajo de fin de grado ha sido realizar diversos ensayos de laboratorio con el objetivo de sintetizar, caracterizar y emplear electrodos de papel de carbono en procesos de electrólisis para la eliminación de antiinflamatorios no esteroides, como el Naproxeno.

Se investigó la degradación del Naproxeno en soluciones acuosas mediante oxidación electroquímica, utilizando ánodos de papel de carbono con y sin modificación superficial. Esta se realizó mediante la síntesis de nanopartículas de platino y óxido de grafeno reducido más nanopartículas de platino, utilizando técnicas de voltamperometría y cronoamperometría. Además, también se evaluó la influencia en la electrólisis del electrolito utilizado.

Durante los procesos de electrólisis se evaluaron el tiempo empleado, la carga eléctrica y el voltaje. Además, se utilizó un equipo de cromatografía HPLC para obtener un seguimiento continuo del área del pico cromatográfico de cada muestra.

Posteriormente, se evaluó la energía eléctrica consumida mediante comparativas de las cinéticas de degradación, así como la estabilidad de los diferentes ánodos. Para ello, se utilizaron análisis FESEM y EDX en los ánodos asociados a los distintos procesos.

Finalmente, se estudió la viabilidad económica y el coste energético de aplicar los métodos utilizados para tratar aguas residuales a escala industrial.

Palabras clave: Naproxeno; Papel de Carbono; nanopartículas de platino; óxido de grafeno reducido; electrólisis.

Resum

El propòsit d'aquest treball de fi de grau ha sigut dur a terme diversos assajos de laboratori amb l'objectiu de sintetitzar, caracteritzar i utilitzar elèctrodes de paper de carbono en processos d'electròlisi per a l'eliminació d'antiinflamatoris no esteroides, com el Naproxé.

S'ha investigat la influència d'eliminar el Naproxé en dissolucions aquoses mitjançant l'oxidació electroquímica, fent servir ànodes de paper de carbono amb i sense modificació superficial. Aquesta s'ha realitzat mitjançant la síntesi de nanopartícules de platí i òxid de grafè reduït més nanopartícules de platí, fent servir per aconseguir-ho tècniques de voltamperometria i cronoamperometria. A més, també s'ha avaluat la influència de l'electròlit utilitzat en l'electròlisi.

Durant els processos d'electròlisi s'ha avaluat el temps utilitzat, la càrrega elèctrica i el voltatge. A més, s'utilitzà un equip de cromatografia HPLC per obtenir un seguiment continu de l'àrea del pic cromatogràfic de cada mostra.

Posteriorment, s'avaluà l'energia elèctrica consumida mitjançant comparatives de les cinètiques de degradació, així com l'estabilitat dels diferents ànodes. Per fer-ho, s'ha fet ús d'anàlisis FESEM i EDX en els ànodes associats als diferents processos.

Finalment, s'estudià la viabilitat econòmica i el cost energètic d'aplicar els mètodes emprats per tractar aigües residuals a escala industrial.

Paraules clau: Naproxé; Paper de Carbono; Nanopartícules de platí; Òxid de grafè reduït; Electròlisi.

Abstract

The purpose of this undergraduate thesis has been to conduct various laboratory tests with the aim of synthesizing, characterizing, and utilizing carbon paper electrodes in electrolysis processes for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs, such as Naproxen.

The influence of Naproxen removal from aqueous solutions through electrochemical oxidation was investigated using carbon paper anodes with and without surface modification. The surface modification was carried out through the synthesis of platinum nanoparticles or reduced graphene oxide and platinum nanoparticles, using voltammetry and chronoamperometry techniques. Additionally, the influence of the electrolyte during the electrolysis processes was also evaluated.

During the electrolysis processes, the time employed, electric charge, and voltage were evaluated too. Furthermore, an HPLC chromatography system was used to obtain continuous monitoring of the chromatographic peak area for each sample.

Subsequently, the electric energy consumed was evaluated through comparatives of degradation kinetics, as well as the stability of the different anodes. For this purpose, FESEM and EDX analysis were used on the anodes associated with different processes.

Finally, the economic feasibility and energy cost of applying the methods used in industrial wastewater were studied.

Keywords: Naproxen; Carbon paper; Platinum nanoparticles; Reduced graphene oxide; Electrolysis.

Agradecimientos

Agradezco al Instituto Tecnológico Metalmecánico, Muebla, Madera, Embalaje y Afines (AIDIMME) por proporcionarme el papel de carbono con el que se ha experimentado como ánodo durante todo el proyecto.

Al Grupo de Electrocatálisis, Síntesis Electroquímica y Caracterización de Polímeros (GESEP) por dejarme colaborar en el proyecto TED2021-130905B-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europe Next Generation EU/PRTR y al al proyecto de Redes de Investigación de la AEI RED2022-134552-T.

A mis tutores por dedicarle tiempo a las correcciones del proyecto y hacer hueco para una videollamada incluso a kilómetros de distancia.

A Pablo, por animarme siempre a seguir haciendo lo que me causa curiosidad e interés.

ÍNDICE

RESUMEN	1
RESUM	2
ABSTRACT	3
AGRADECIMIENTOS	4
ABREVIATURAS UTILIZADAS	11
1 INTRODUCCIÓN	12
1.1 NAPROXENO.....	12
1.2 TRATAMIENTOS RELACIONADOS CON EL NAPROXENO	12
1.3 TRATAMIENTOS DE ELECTROLISIS RELACIONADOS CON EL NAPROXENO	13
1.4 TIPO DE ELECTRODO	14
1.5 TIPO DE ELECTROLITO	18
1.6 ELECTROLISIS POTENCIOSTÁTICA	19
2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DEL PROYECTO	20
2.1 HIPÓTESIS.....	20
2.2 OBJETIVOS.....	20
3 MATERIALES, EQUIPOS, MONTAJE EXPERIMENTAL Y PROCEDIMIENTO	21
3.1 MATERIALES.....	21
3.2 EQUIPOS	25
3.3 MONTAJE EXPERIMENTAL.....	30
4 RESULTADOS Y CONCLUSIONES	35
4.1 RESULTADOS SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	35
4.2 MICROGRAFÍAS Y ANÁLISIS EDX DE LOS ELECTRODOS ASOCIADOS AL PROCESO DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	42
4.3 ELECTROLISIS.....	53
4.4 MICROGRAFÍAS Y ANÁLISIS EDX DE LOS ELECTRODOS TRAS LAS ELECTROLISIS EN MEDIO SULFATO	64
4.5 MICROGRAFÍAS Y ANÁLISIS EDX DE LOS ELECTRODOS TRAS LAS ELECTROLISIS EN MEDIO CON CLORUROS	71
4.6 RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES	78

5	ESCALADO INDUSTRIAL Y VIABILIDAD ECONÓMICA.....	79
5.1	ESCALADO INDUSTRIAL.....	81
5.2	COSTE ECONÓMICO EMPLEANDO CP.....	83
	CONCLUSIONES.....	91
6	ANEXOS.....	92
6.1	PLANOS POR PIEZAS.....	1
6.2	PLANOS DEL ENSAMBLAJE.....	1
	BIBLIOGRAFÍA.....	1

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química	12
Figura 2. Influencia del tamaño de las partículas de Pt.....	15
Figura 3. Micrografías de las nanopartículas de Pt sobre CP (obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido): a) x2.000, b) x10.000.	16
Figura 4. Estructura del RGO	17
Figura 5. Micrografía de las partículas del RGO sobre el electrodo CP (obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido) a) x500 b) x10.000.....	17
Figura 6. Papel de Carbono empleado	21
Figura 7. Ácido hexacloroplatinico (IV)-hexahidrato.....	23
Figura 8. Naproxeno empleado	23
Figura 9. Equipo de ultra-purificación de agua.....	24
Figura 10. Na ₂ SO ₄ y NaCl empleados	24
Figura 11. Báscula de precisión	25
Figura 12. Potenciostato Gamry.....	25
Figura 13. Esquema potenciostato	26
Figura 14. HPLC utilizado	27
Figura 15. Espectro de absorción UV-Visible del naproxeno.....	27
Figura 16. Resultado de electrólisis del electrodo CP + Pt a .1.6V	28
Figura 17. Método empleado por el HPLC	28
Figura 18. Equipo de cromatografía de Gases-Masas.....	29
Figura 19. Medidor de resistividad superficial.....	30
Figura 20. Esquema del montaje de la célula electroquímica.	31
Figura 21. Célula electroquímica	31
Figura 22. Síntesis de RGO en 2 ciclos.....	36
Figura 23. Síntesis de RGO en 5 ciclos.....	36
Figura 24. Síntesis RGO en 10 ciclos	37
Figura 25. Síntesis CP + Pt en 10 ciclos	37
Figura 26. Síntesis CP+ Pt en 20 ciclos	38
Figura 27. Síntesis de CP +RGO +Pt en 10 ciclos	38
Figura 28. Síntesis CP +RGO+ Pt en 20 ciclos.....	39
Figura 29. Caracterización de diferentes electrodos en disolución 230 ppm de NPX. Rango de potencial de - potenciales 0,5 a 1,4V, velocidad de barrido de 50 mV·s ⁻¹	40
Figura 30. Caracterización de diferentes electrodos en disolución 230 ppm de NPX. Rango de potencial de - potenciales 0,5 a 1,8V, velocidad de barrido de 50 mV·s ⁻¹	41
Figura 31. Caracterización de diferentes electrodos en disolución 230 ppm de NPX. Rango de potencial de - potenciales 0,5 a 2 V, velocidad de barrido de 50 mV·s ⁻¹	41
Figura 32. Micrografías FESEM de electrodos de CP recubiertos con RGO sintetizados mediante voltametría cíclica con 2 barridos, 5 barridos y 10 barridos. Aumentos: x200, x500, x5.000, x2.0000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltage.....	43
Figura 33. Espectros EDX, composición en peso y atómica y micrografía de electrodos de CP recubiertos con RGO obtenido con 2 (a), 5 (b) y 10 (c) barridos de síntesis.	44
Figura 34. Comparación de espectros EDX de electrodos de CP recubiertos con RGO obtenido con 2, 5 y 10 barridos de síntesis.	45
Figura 35. Micrografías obtenidas mediante FESEM de: a) CP + Pt (CV 10 scans), b) CP + Pt (CV 20 scans), c) CP +RGO + Pt (CV 10 scans), d) CP + RGO + Pt (CV 20 scans), e) CP + Pt (CA, -1 C), f) CP + RGO + Pt (CA, -1 C). Magnificación: x200. Micrografías obtenidas	46

Figura 36. Micrografías obtenidas mediante FESEM de: a) CP + Pt (CV 10 scans), b) CP + Pt (CV 20 scans), c) CP + RGO + Pt (CV 10 scans), d) CP + RGO + Pt (CV 20 scans), e) CP + Pt (CA, -1 C), f) CP + RGO + Pt (CA, -1 C). Magnificación: x2000. Micrografías obtenidas ...	47
Figura 37. Micrografías obtenidas mediante FESEM de: a) CP + Pt (CV 10 scans), b) CP + Pt (CV 20 scans), c) CP + RGO + Pt (CV 10 scans), d) CP + RGO + Pt (CV 20 scans), e) CP + Pt (CA, -1 C), f) CP + RGO + Pt (CA, -1 C). Magnificación: x20000.	48
Figura 38. Micrografías obtenidas mediante FESEM de CP + Pt térmico: a) x200, b) x2000, c) x10.000, d) x50.000, e) x100.000, f) x2.000.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltage de aceleración 20 kV.	50
Figura 39. Espectros EDX, composición en peso y atómica y micrografía de electrodos: a) CP + Pt (CV 10 scans), b) CP + Pt (CV 20 scans), c) CP + RGO + Pt (CV 10 scans), d) CP + RGO + Pt (CV 20 scans), e) CP + Pt (CA, -1 C), f) CP + RGO + Pt (CA, -1 C), g) CP + Pt t.....	51
Figura 40. Comparación de los espectros EDX de electrodos de CP + RGO; CP + Pt obtenido mediante CV; CP + RGO + Pt obtenido mediante CV, CP + Pt térmico; CP + Pt obtenido mediante cronoamperometría; CP + RGO + Pt obtenido mediante cronoamperometría.....	52
Figura 41. Electrólisis CP + RGO + Pt +1,4V NaCl+Na ₂ SO ₄ 20 ppm NPX	53
Figura 42. Cinética de electrolisis frente tiempo para el electrodo CP	54
Figura 43. Cinética de electrolisis frente tiempo para el electrodo CP + Pt	55
Figura 44. Cinética de electrolisis frente tiempo para el electrodo CP + Pt térmico	55
Figura 45. Cinética de electrolisis frente tiempo para el electrodo CP + RGO+ Pt.....	56
Figura 46. Cinética de electrolisis frente corriente para el electrodo CP	56
Figura 47. Cinética de electrolisis frente corriente para el electrodo CP + Pt	57
Figura 48. Cinética de electrolisis frente corriente para el electrodo CP + Pt térmico	57
Figura 49. Cinética de electrolisis frente corriente para el electrodo CP + RGO +Pt.....	58
Figura 50. Comparación de la electrólisis de tiempo a un potencial de 1,8V	59
Figura 51. Comparación de la electrólisis de corriente a un potencial de 1,8V	59
Figura 52. Comparación de la electrólisis de tiempo a un potencial de 1,6 V	60
Figura 53. Comparación de la electrólisis de corriente a un potencial de 1,6 V	60
Figura 54. Comparación de la electrólisis de tiempo a un potencial de 1,4 V	61
Figura 55. Comparación de la electrólisis de corriente a un potencial de 1,4 V	61
Figura 56. Micrografías FESEM de electrodos de CP antes y después de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na ₂ SO ₄ a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltaje de aceleración 20 kV.....	65
Figura 57. Micrografías FESEM de electrodos de CP + Pt térmico antes y después de electrolisis de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na ₂ SO ₄ a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltaje de ace	66
Figura 58. Micrografías FESEM de electrodos de CP + RGO + Pt antes y después de electrolisis de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na ₂ SO ₄ a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltaje de ace.....	67
Figura 59. Micrografías FESEM de electrodos de CP + Pt antes y después de electrolisis de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na ₂ SO ₄ a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltaje de aceleración.....	68
Figura 60. Espectros EDX, composición en peso y atómica y micrografía de electrodos tras electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na ₂ SO ₄ : a) CP 1,4 V, b) CP 1,6 V, c) CP 1,8, d) CP + Pt térmico 1,4 V, e) CP + Pt térmico 1,6 V f) CP + Pt térmico 1,8 V.....	69
Figura 61. Espectros EDX, composición en peso y atómica y micrografía de electrodos tras electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na ₂ SO ₄ : a) CP + RGO + Pt 1,4 V, b) CP + RGO + Pt 1,6 V, c) CP + RGO + Pt 1,8 V, d) CP + Pt 1,4 V, e) CP + Pt 1,6 V, f) CP + Pt 1,8 V.....	70

Figura 62. Micrografías FESEM de electrodos de CP antes y después de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na ₂ SO ₄ + NaCl a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltage de aceleración 20 kV.....	72
Figura 63. Micrografías FESEM de electrodos de CP + Pt térmico antes y después de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na ₂ SO ₄ + NaCl a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltage de aceleración.....	73
Figura 64. Micrografías FESEM de electrodos de CP + RGO + Pt antes y después de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na ₂ SO ₄ + NaCl a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltage de aceleración 20...	74
Figura 65. Micrografías FESEM de electrodos de CP + Pt térmico antes y después de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na ₂ SO ₄ + NaCl a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltage de aceleración.....	75
Figura 66. Espectros EDX, composición en peso y atómica y micrografía de electrodos tras electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na ₂ SO ₄ + NaCl: a) CP 1,4 V, b) CP 1,6 V, c) CP 1,8, d) CP + Pt térmico 1,4 V, e) CP + Pt térmico 1,6 V, f) CP + Pt térmico 1,8 V	76
Figura 67. Espectros EDX, composición en peso y atómica y micrografía de electrodos tras electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na ₂ SO ₄ + NaCl: a) CP + RGO + Pt 1,4 V, b) CP + RGO + Pt 1,6 V, c) CP + RGO + Pt 1,8 V, d) CP + Pt 1,4 V, e) CP + Pt 1,6 V, f) CP + Pt 1,8.....	77
Figura 68. Producto intermedio 1 detectado.	79
Figura 69. Producto intermedio 2 detectado.	79
Figura 70. Prototipo célula electroquímica	81
Figura 71. Esquema célula electroquímica	81
Figura 72. Esquema de malla de Titanio y electrodo	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del NPX.....	12
Tabla 2. Propiedades del CP	21
Tabla 3. Composición del óxido de grafeno	22
Tabla 4. Experimentos realizados	34
Tabla 5. Composición atómica de C, O y Pt y las ratios Pt/C y O/C de los diferentes electrodos sintetizados	53
Tabla 6. Orden de los electrodos	62
Tabla 7. Composición atómica de C, O y Pt y las ratios Pt/C y O/C en medio Na ₂ SO ₄	70
Tabla 8. Composición atómica de C, O y Pt y los ratios Pt/C y O/C en medio NaCl + Na ₂ SO ₄	77
Tabla 9. Costes célula del montaje de la electroquímica.	84
Tabla 10. Costes equipo	84
Tabla 11. Coste del personal contratado	86
Tabla 12. Coste del personal asociado al experimento	86
Tabla 13. Coste del personal en diferentes unidades	87
Tabla 14. Coste del material empleado	87
Tabla 15. Costes energéticos asociados a la bomba	88
Tabla 16. Costes energéticos asociados al proceso de electrolisis	89
Tabla 17. Coste energético anual total	89
Tabla 18. Costes respecto litros.....	90
Tabla 19. Amortización del equipo	90
Tabla 20. Coste total respecto litros	91

Abreviaturas utilizadas

GESEP: Grupo de Electrocatálisis, Síntesis Electroquímica y Caracterización de Polímeros

AINE: Medicamentos antiinflamatorios no esteroides

NPX: Naproxeno

TFG: Trabajo de final de grado

Ti: Titanio

Pt: Platino

CP: Papel de carbono

GO: Óxido de grafeno

RGO: Óxido de grafeno reducido

HPLC: high performance liquid chromatography

CV: voltamperometría cíclica

AIDIMME: Instituto Tecnológico Metalmecánico, Muebla, Madera, Embalaje y Afines

FESEM: Técnicas de microscopía electrónica de barrido de efecto campo

EDX: Análisis de rayos X por dispersión de energía

1 Introducción

1.1 Naproxeno

El naproxeno también conocido científicamente como: Ácido (α S)-6-metoxi- α -metil-2-naftalenacético, encuentra su mayor uso en la industria farmacéutica como un antiinflamatorio no esteroide (AINE) para tratar dolores suaves o moderados [1]. En la Figura 1 se puede observar su estructura molecular.

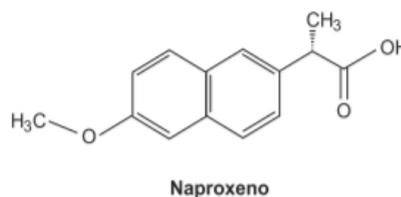


Figura 1. Estructura química

Además, algunas de las propiedades químicas y físicas más importantes a destacar del compuesto se muestran en la **Tabla 1**:

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del NPX. [2]

Compuesto	Número CAS	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión	Solubilidad en agua (25°C)	Pk _s
Naproxeno	22204-53-1	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230,26	153 °C	- Insoluble pH <4 - Soluble pH >6 - 15,9 mg/L	4,15

Dicho compuesto se comercializó por primera vez en 1976 bajo el nombre de Naprosyn, y fue en 1980 cuando se comercializó como sal sódica, recibiendo así el nombre de Anoprox. Posteriormente, en 1994 recibió el nombre de Aleve para comercializarse sin preinscripción médica, aunque hoy en día ésta sigue siendo necesaria en algunos países como España [2].

1.2 Tratamientos relacionados con el Naproxeno

Asimismo, debido a la importancia que ha estado recibiendo en los últimos años, otro de los hallazgos más importantes que se han hecho acerca del compuesto es que ha sido detectado en aguas residuales, convirtiéndose así en uno de los contaminantes más emergentes. El NPX presenta grandes efectos negativos para el desarrollo de los organismos como: el estrés oxidativo, la inhibición del crecimiento y la alteración tanto bioquímica como genética [3].

Así pues, a lo largo de los años se han realizado diversas investigaciones acerca de la degradación del Naproxeno en aguas. En 2013 un grupo de investigación de la Universidad de Antioquia, Colombia [4] investigó la degradación de dicho compuesto mediante un proceso de ultrasonidos (630 kHz) bajo diferentes condiciones experimentales. Lo que demostró que grandes cantidades de NPX podían ser eliminadas con una alta potencia de ultrasonidos. Sin embargo, con dicho tratamiento altos porcentajes de carbono orgánico seguían en disolución

tras largos periodos de tratamiento, por lo tanto, no se producía una mineralización completa de la molécula de NPX (conversión a CO₂ y H₂O).

Otro estudio realizado por la universidad autónoma metropolitana [5] estudió la fotodegradación del naproxeno empleando fotocatalizadores de óxidos mixtos derivados de hidróxidos dobles laminares de MgAl. Los resultados mostraron una degradación del 90% a 723K tras 5 horas de reacción.

Posteriormente, también se ha estudiado la eliminación del NPX en disolución mediante métodos físicos como adsorción [6] y tratamientos de fotólisis [7].

1.3 Tratamientos de electrolisis relacionados con el Naproxeno

Por lo que respecta al tratamiento electroquímico del NPX, también se han llevado a cabo diversos estudios de la eliminación del naproxeno a través de métodos electroquímicos [8]. En dicho estudio, se analizó el efecto del tipo de ánodo empleado: Pt, RuO₂, IrO₂ o BDD (diamante dopado con Boro); sal de perclorato, y en medio ácido, lo que daba como resultados la generación de radicales de hidroxilo (OH·) (especie altamente oxidante debido a su alto valor de potencial: 2,8V respecto el electrodo de hidrogeno [9]).

Posteriormente, El Grupo de Electrocatálisis, Síntesis Electroquímica y Caracterización de Polímeros (GESEP) ha investigado la eliminación de contaminantes en disolución acuosa a través de la oxidación electroquímica, empleando electrodos de tejido de carbono. Los contaminantes estudiados se tratan de colorantes azoicos presentes en aguas residuales y herbicidas como la atrazina. Para ello se utilizaba una célula sin separación de compartimentos y placas de Ti como soporte entre las que se colocaba el tejido textil, pues, el Ti presenta alta resistencia a la corrosión [10].

Recientemente y como antecedente a dicho proyecto, en 2022 el grupo GESEP de la *Universitat Politècnica de València* estudió la viabilidad de la eliminación del NPX mediante oxidación electroquímica utilizando para ello ánodos de tejido de carbono con y sin modificación superficial [11]. Asimismo, también se estudió la influencia de la presencia de nanopartículas de platino o de óxido de grafeno reducido con nanopartículas de platino sobre la superficie de los electrodos, lo que permitió conocer que la deposición del óxido de grafeno reducido, debido a su gran área superficial, permite depositar un mayor número de partículas de platino. Como electrolitos para los experimentos, se utilizaron sales de sulfato sódico y de cloruro sódico. De igual forma, también se empleó una célula sin separación de compartimentos con ánodos de carbono y cátodo de platino.

Sin embargo, el tejido de carbono presenta una notable resistencia eléctrica, alrededor de 50 Ω/sq, lo que hace que durante el proceso de electrolisis exista una mayor caída óhmica y la carga eléctrica pasada sea pequeña. Por tanto, el proceso de degradación del naproxeno es más lento que si se emplearan electrodos con una menor caída óhmica. Por ello se plantea la opción de utilizar otro tipo de electrodo como ánodo: papel de carbono que presenta una resistividad superficial de $0,00 \pm 0,01 \text{ } \Omega/\text{square}$,

1.4 Tipo de electrodo

En las inmediaciones de la superficie del electrodo es donde tiene lugar la oxidación y reducción del naproxeno; bien sea de forma directa o indirecta. En el presente TFG se ha empleado un electrodo de papel de carbono (CP).

Además, en el presente TFG se ha modificado la superficie de los electrodos de CP mediante la síntesis de óxido de grafeno reducido (RGO) y nanopartículas de platino. Ambos materiales se han depositado electroquímicamente empleando la técnica de voltamperometría cíclica. Mediante esta técnica se ha observado una distribución homogénea tanto del RGO como de las nanopartículas de Pt sobre la superficie de los electrodos. Así pues, la combinación de los diferentes recubrimientos ha dado lugar a los siguientes electrodos:

- Papel de carbono (CP)
- Papel de carbono con nanopartículas de platino (CP + Pt)
- Papel de carbono con óxido de grafeno reducido (CP + RGO)
- Papel de carbono con óxido de grafeno reducido y nanopartículas de platino grafeno (CP + RGO + Pt)

Se ha empleado un quinto tipo de electrodo proporcionado por el Instituto Tecnológico Metalmeccánico, Muebla, Madera, Embalaje y Afines (AIDIMME):

- Papel de carbono con nanopartículas de Pt sintetizadas térmicamente

1.4.1 Nanopartículas de platino

En los últimos años el empleo de nanopartículas metálicas con fines electroquímicos ha experimentado un notable crecimiento gracias a sus propiedades electroactivas y electrocatalíticas [12]. Asimismo, la síntesis de nanopartículas de platino es de gran interés debido a que la presencia de partículas de baja dimensionalidad conduce a una mejora notable de las propiedades físicas y químicas del electrodo de trabajo [13].

El tamaño de las nanopartículas de platino puede influir significativamente en la cantidad de átomos superficiales disponibles durante un experimento electroquímico [14]. Esto se debe a que la superficie específica de las nanopartículas aumenta a medida que disminuye su tamaño, lo que significa que hay más átomos de platino disponibles en la superficie de las partículas. En general, cuanto más pequeñas sean las nanopartículas de platino, mayor será la proporción de átomos superficiales en relación con los átomos del núcleo. Dicha relación se puede observar en la **Figura 2**.

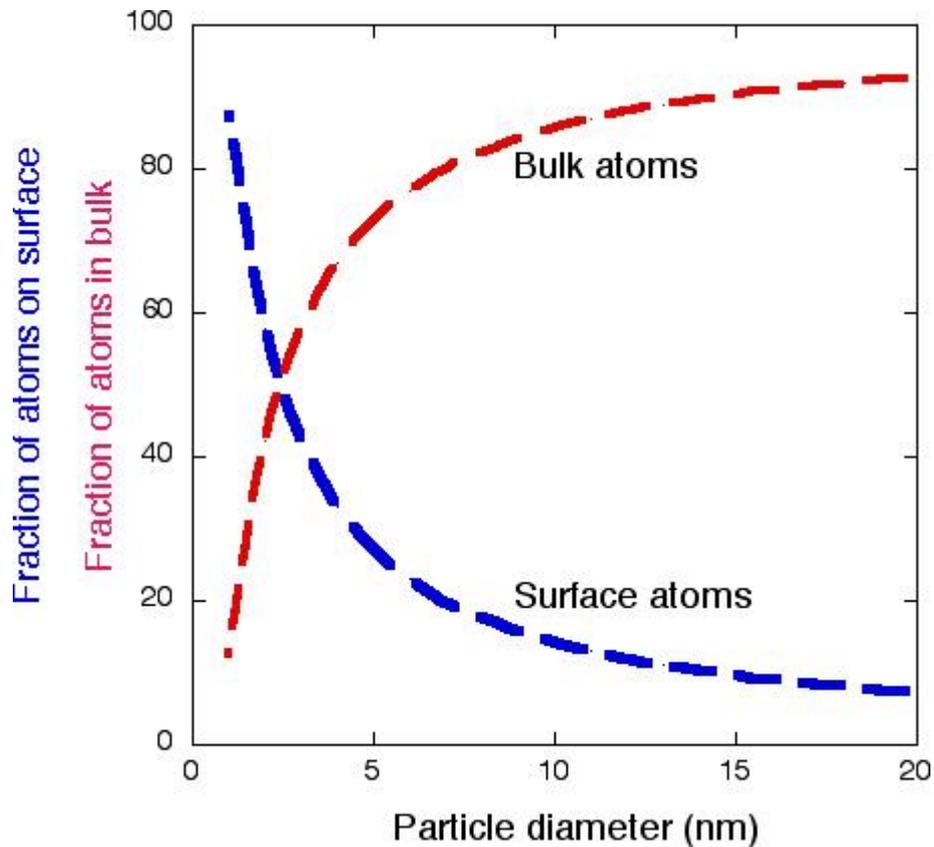
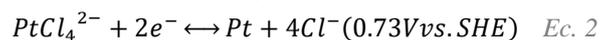
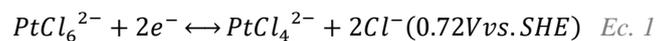


Figura 2. Influencia del tamaño de las partículas de Pt. [15]

Las nanopartículas de platino se crean a partir de la reducción de hexacloroplatinato (PtCl_6^{2-}) a Pt^0). Durante el proceso de reducción es necesario que la disolución se agite rápidamente, lo que permite que las partículas alcancen un tamaño y forma uniforme; y se purgué con un leve burbujeo de N_2 , lo que permite mantener una atmósfera inerte en la disolución. De esta forma, a lo largo del proceso, la disolución se vuelve más sobresaturada y el platino precipita en forma de partículas nanométricas de entre 2 y 20 nanómetros [16].

Las reacciones que tienen lugar durante la reducción electroquímica y los potenciales son los siguientes [17]:



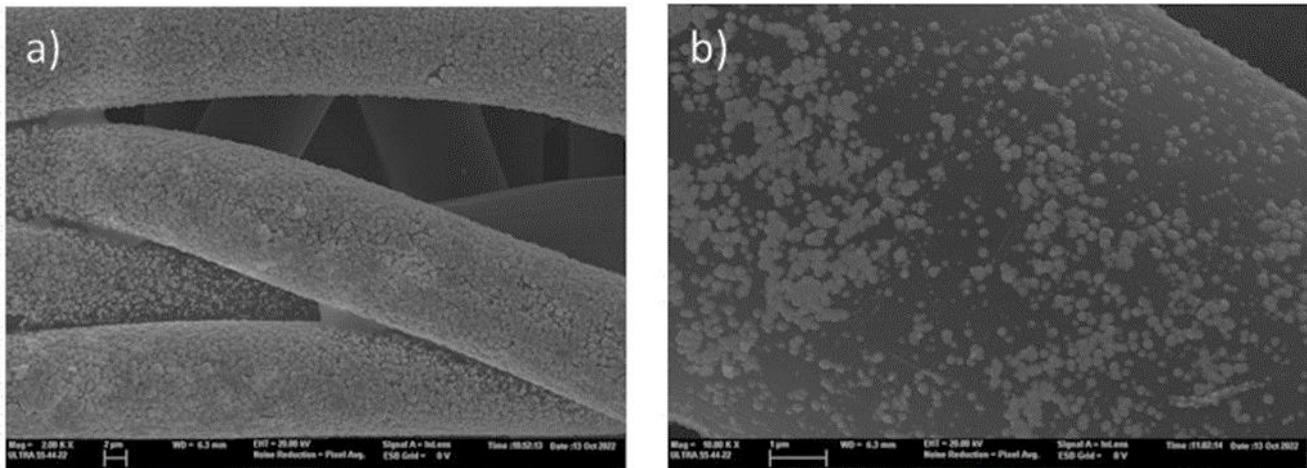


Figura 3. Micrografías de las nanopartículas de Pt sobre CP (obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido): a) $\times 2.000$, b) $\times 10.000$.

En el presente TFG se utilizan nanopartículas de Platino porque este actúa como el catalizador que va a permitir oxidar/eliminar el naproxeno. Este se sintetiza directamente sobre el CP, como se observa en la **Figura 3**, o bien sobre el CP tras depositar el RGO, ya que este tiene una gran área superficial que va a permitir depositar más nanopartículas de Pt. La presencia de grupos funcionales sobre el RGO produce nanopartículas de Pt de menor tamaño al actuar estos como sitios de nucleación, con lo que aumenta el área superficial de las nanopartículas de Pt y por tanto aumenta su actividad electrocatalítica [18].

1.4.2 Grafeno y óxido de grafeno

El grafeno se puede obtener a partir de diversos métodos: exfoliación mecánica, deposición química de vapor, así como a través de métodos químicos como el método Hummers para el óxido de grafeno. Actualmente, el grafeno resulta de especial interés debido a sus excepcionales características. Pues, presenta una alta movilidad de electrones a temperatura ambiente: $2,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [19]; un elevado módulo de Young: 1 TPa [20]; una elevada resistencia mecánica intrínseca: 130 GPa impermeabilidad a cualquier gas [21]; superficie específica de $2.600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; fácil funcionalización química y capacidad de mantener corrientes eléctricas elevadas (mucho más que el cobre) [22]. Así pues, está siendo utilizado en diversos campos como dispositivos electrónicos, en campos biomédicos, así como en la electroquímica (temática principal del presente TFG). Dos de sus propiedades hacen interesantes al grafeno y derivados en el campo de la electroquímica: su alta área superficial y su conductividad eléctrica.

El óxido de grafeno se puede obtener a partir de diferentes métodos de oxidación química, lo que hace que su obtención sea más barata que la del grafeno. En la **Figura 4** se muestra una imagen de la estructura del óxido de grafeno, donde se puede observar una disposición hexagonal de los átomos de carbono. Además, los átomos de carbono presentan grupos funcionales (OH, COOH, =O, etc.). La presencia de estos grupos funcionales creados durante la síntesis impide una buena conducción eléctrica, por lo que una posterior reducción permite eliminar parcialmente estos grupos funcionales y restituir parte de la conductividad.

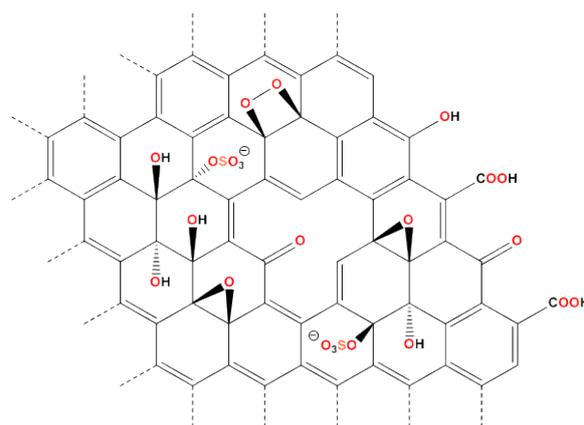


Figura 4. Estructura del RGO [23]

En el presente TFG la utilización del RGO resulta de especial interés debido a que es capaz de aumentar la superficie de los electrodos debido a su estructura laminar que tiene una gran área superficial. Además, el RGO es conductor, por lo que va a permitir la deposición electroquímica de nanopartículas de Pt. El óxido de grafeno reducido se obtiene a partir de óxido de grafeno (GO) que no tiene propiedades conductoras. Dicha reducción permite el recubrimiento óptimo y uniforme sobre la superficie del electrodo de forma sencilla y regulable, dado que la carga electroquímica de deposición se puede controlar fácilmente. En la **Figura 5** se pueden observar el recubrimiento de las partículas de RGO sobre el electrodo de CP:

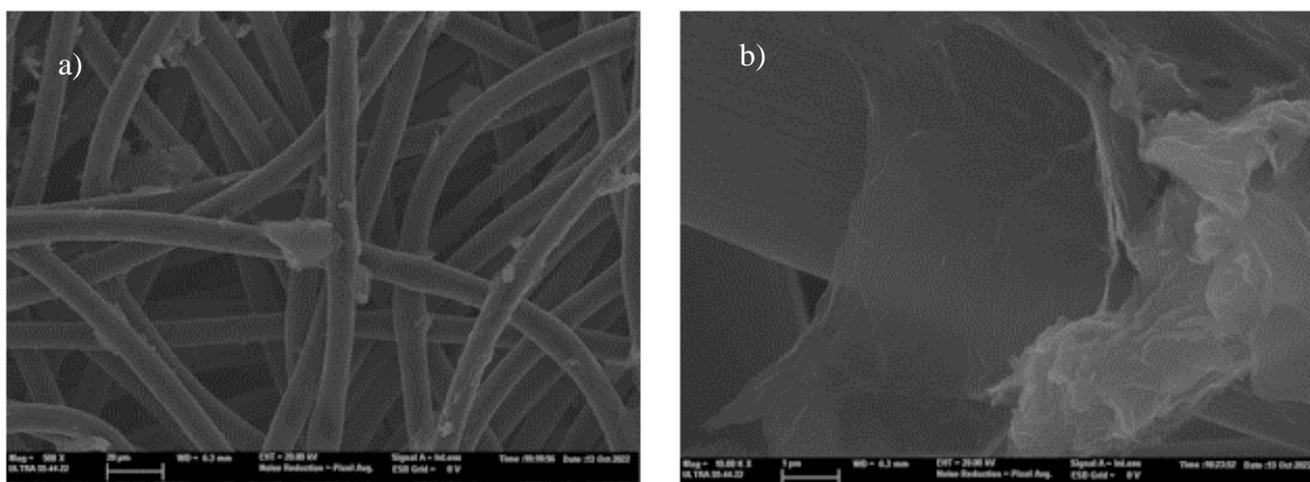


Figura 5. Micrografía de las partículas del RGO sobre el electrodo CP (obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido) a) x500 b) x10.000

1.4.3 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica se usa ampliamente en el campo de la electroquímica para estudiar una variedad de sistemas, incluida la electroquímica de los metales, el comportamiento de los compuestos orgánicos e inorgánicos y las propiedades electroquímicas de las biomoléculas [24]. También se utiliza en el desarrollo de sensores electroquímicos y en el estudio de reacciones electroquímicas en baterías y pilas de combustible, proporcionando datos adicionales para interpretar y sacar conclusiones acerca del proceso de reducción/oxidación y la estabilidad de las especies.

El proceso consiste en aplicar un voltaje de manera cíclica a una velocidad controlada, lo que significa que varía entre dos valores fijos, a menudo denominados "potencial inicial" y "potencial final". Mientras tanto la corriente se monitorea a través de un circuito. De esta forma, cuando el voltaje alcanza un punto en el que se induce la reducción o la oxidación, la corriente comienza a fluir. Como resultado del proceso se obtienen voltamogramas cíclicos: gráficas de corriente versus voltaje aplicado.

Como ya se ha comentado, en dicho proyecto se ha empleado este método para la síntesis y la caracterización del electrodo con recubrimiento de RGO y nanopartículas de platino. Para ello se ha hecho uso de una célula electroquímica troncocónica convencional.

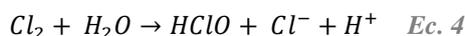
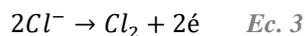
1.4.4 Cronoamperometría

La cronoamperometría se trata de una técnica electroquímica utilizada para estudiar la cinética de las reacciones electroquímicas. Implica aplicar un potencial fijo a una celda electroquímica y medir la corriente resultante en función del tiempo. Al analizar el comportamiento de la corriente en función del tiempo, es posible extraer información sobre la velocidad y el mecanismo de la reacción electroquímica.

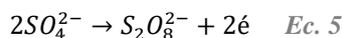
1.5 Tipo de electrolito

En primer lugar, se estudia el comportamiento de los electrodos en un medio que contiene cloruros y sulfatos que provienen del NaCl y Na₂SO₄, respectivamente. Se ha empleado dicho tipo de electrolito porque el ion cloruro (Cl⁻) se puede oxidar a Cloro (Cl₂), lo que favorece la oxidación química de la materia orgánica. Por lo que se espera una degradación del naproxeno más rápida que cuando únicamente se emplean sulfatos.

El cloro reacciona con el agua dando lugar al ácido hipocloroso, que al oxidarse da como resultados radicales de hidroxilos que contribuyen a la degradación de las moléculas de naproxeno [10]:



Por otro lado, se emplea Na_2SO_4 ya que al oxidarse puede convertirse en ion persulfato, que a su vez reacciona con los compuestos orgánicos presentes en disolución y puede oxidarlos.



En segundo lugar, se estudia el comportamiento de los electrodos con un medio únicamente de sulfatos (Na_2SO_4). Lo que permitirá corroborar si efectivamente la degradación del compuesto es más rápida cuando se utiliza un medio combinado.

1.6 Electrolisis potencioestática

Los parámetros más importantes durante un proceso de electrolisis son el tiempo, la intensidad de corriente y el potencial eléctrico, por lo que estos dos últimos parámetros se han ido controlando a lo largo de los diferentes experimentos para observar su influencia.

Mayoritariamente, se ha hecho uso de técnicas cronoamperométricas para realizar las electrolisis del naproxeno. Es decir, se ha fijado un potencial con respecto al electrodo de referencia (Ag/ AgCl) mientras que la intensidad varía con el tiempo y se registra con el potencioestato / galvanostato. Los potenciales empleados han sido los siguientes:

- 1,4V
- 1,6V
- 1,8V

La degradación del compuesto en disolución mediante técnicas electroquímicas se rige normalmente por una cinética de pseudo-primer orden, lo que implica que depende principalmente de la concentración del contaminante a eliminar. Esta hipótesis está basada en estudios previos de la degradación de NPX mediante métodos electroquímicos [11] ya que, en dichos estudios, los resultados obtenidos ya seguían una cinética de dicho tipo.

Las cinéticas de primer orden o pseudo-primer orden siguen una reacción del tipo: “ $A \rightarrow B$ ” y se caracterizan porque la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del reactivo. Así, conforme vaya disminuyendo la concentración también lo hará la velocidad [25] - [26].

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \rightarrow \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t \quad \text{Ec. 6}$$

2 Hipótesis y objetivos del proyecto

2.1 Hipótesis

De acuerdo con anteriores investigaciones [10] - [11], se fundan las siguientes hipótesis:

- La degradación/eliminación del NPX en disolución acuosa se puede realizar mediante métodos electroquímicos.
- La deposición del óxido de grafeno reducido y nanopartículas de platino sobre los electrodos aumenta la actividad electroquímica y, por lo tanto, reduce el consumo energético en procesos de electrolisis.
- La degradación del naproxeno en medio cloruro es más rápida que cuando se emplea un medio acuoso que contiene solo sulfatos debido a su capacidad de producir hipocloritos, que pueden oxidar químicamente la materia.
- La eliminación del naproxeno mediante oxidación electroquímica normalmente sigue una cinética de pseudo-primer orden, dependiendo principalmente de la concentración de naproxeno.

2.2 Objetivos

El objetivo principal del presente proyecto consiste en investigar y analizar mediante métodos electroquímicos las condiciones óptimas de electrolisis de disoluciones acuosas de naproxeno empleando electrodos de papel de carbono sin modificar y modificados para producir la oxidación del NPX.

Se pretende conocer la influencia que tiene en la velocidad de degradación del compuesto emplear un electrolito con sales de cloruro sódico o sin él.

Para ello se analizarán los datos obtenidos a partir de diversas electrolisis realizadas en condiciones de trabajo distintas. En las electrolisis se han variado diferentes parámetros como:

- Tipo de electrodo
- Tipo de electrolito
- Potencial de electrolisis

Asimismo, se ha realizado un estudio económico a escala industrial para explorar su viabilidad para la aplicación en la industria.

Cabe resaltar que el proyecto está además alineado con algunos de los objetivos de desarrollo sostenible de las Naciones Unidas [27]:

- Garantizar la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y el saneamiento para todos
- Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles

-
- Construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización sostenible y fomentar la innovación.

3 Materiales, equipos, montaje experimental y procedimiento

A continuación, se van a detallar los materiales empleados y su correspondiente procedencia, el montaje experimental que se ha empleado durante el proceso, así como la metodología experimental.

3.1 Materiales

3.1.1 Papel de carbono

El papel de carbono (CP) fabricado por Freudenberg (H23) (**Figura 6**), cuyas propiedades se muestran en la siguiente **Tabla 2**:



Figura 6. Papel de Carbono empleado

Tabla 2. Propiedades del CP [28]

Espesor 1MPa	170 μm
Densidad superficial (DIN EN ISO 29073-1)	95 g/m^2
Resistencia eléctrica TP a 1 MPa (interna)	4,5 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$

Permeabilidad al aire TP (DIN EN ISO 9237)	400 L/ m ² ·s
Resistencia a la tracción (DIN EN ISO 29073-3)	25 N/50mm

3.1.2 Óxido de grafeno

Se ha empleado óxido de grafeno cuyo proveedor es Nanoinnova Technologies SL (España). Se caracteriza por un 11,9% de pérdidas de masa a 100°C, y un residuo de 0,05% de Mn.

La composición elemental de este se adjunta en la **Tabla 3**:

Tabla 3. Composición del óxido de grafeno [29]

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

3.1.3 Ácido hexacloroplatínico

Se ha utilizado ácido hexacloroplatínico (IV) – hexahidrato para la síntesis del platino, provisto por Merck.



Figura 7. Ácido hexacloroplatinico (IV)-hexahidrato

3.1.4 Naproxeno

En los experimentos de electrolisis se ha empleado una concentración de NPX de 20 ppm. Las electrolisis se han realizado en volúmenes de 50 mL de disolución para la disolución de electrolisis. El compuesto viene en polvo y tiene una pureza del 98% y es proporcionado por la empresa Aldrich.



Figura 8. Naproxeno empleado

3.1.5 Agua ultrapura

Para la preparación de los eluyentes, así como para el limpiado de los instrumentos utilizados se ha empleado un equipo de ultra-purificación de agua: *Advantage A10 Milli-Q*, que proporciona agua cuya resistividad es de $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.



Figura 9. Equipo de ultra-purificación de agua

3.1.6 Tampón

Para la disolución del NPX se ha ajustado la disolución a un $\text{pH}=8$ para facilitar la solubilización del NPX. Para ello se ha empleado una disolución reguladora de pH formada por una mezcla de sales de: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cuyas cantidades son: $9,19 \text{ g/L}$ y $11,87 \text{ g/L}$ respectivamente.

3.1.7 Electrolitos

Tanto los cloruros como los sulfatos se han empleado como electrolito para preparar la disolución empleada en el proceso de electrolisis. Para ello se ha hecho uso de disoluciones de 5 mM ó $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de NaCl y $0,1\text{M}$ de Na_2SO_4 , cuyos proveedores son Fluka y Carlo Erba respectivamente.

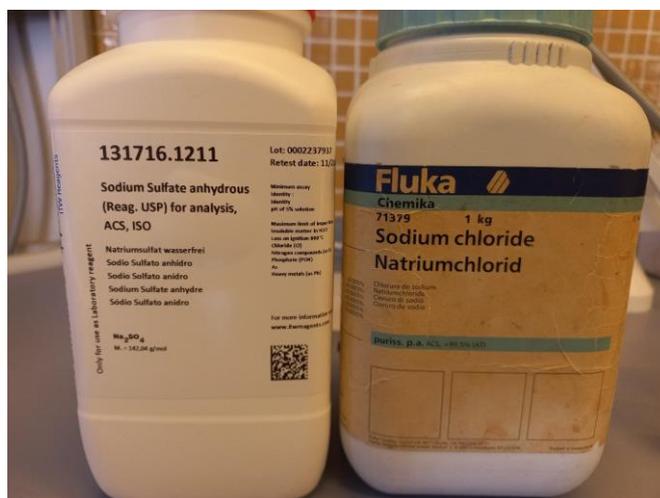


Figura 10. Na_2SO_4 y NaCl empleados

3.2 Equipos

3.2.1 Báscula de precisión

Para la preparación de disoluciones se ha empleado la báscula de precisión (5 decimales) de la marca OHAUS que se observa en la **Figura 11**.



Figura 11. Báscula de precisión

3.2.2 Potenciostato/ galvanostato

Como fuente de alimentación y equipo de medida se han utilizado los siguientes equipos:

- Potenciostato/ galvanostato/ ZRA de Gamry modelo Interface 1010 E

Un potenciostato-galvanostato es un instrumento muy usado en electroquímica [30]. Se trata de un instrumento capaz de controlar y medir potenciales e intensidades en una celda electroquímica. Además, puede mantener la diferencia de potencial constante en los electrodos de trabajo tomando para ello como referencia el voltaje en el electrodo de referencia y corrigiendo las variaciones mediante el control de intensidad. Pues, si la resistencia aumenta la corriente deberá disminuir, mientras que, si la resistencia disminuye, la corriente aumentará. Esto se rige por la ley de Ohm:

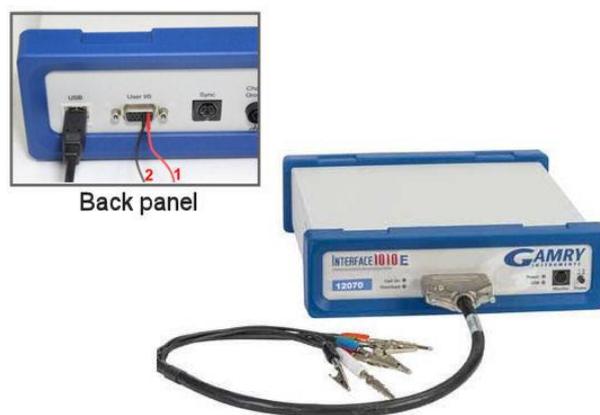


Figura 12. Potenciostato Gamry

$$I = \frac{V}{R} \quad \text{Ec. 7}$$

En la **Figura 13** se puede observar un esquema de la estructura de un potencióstato:

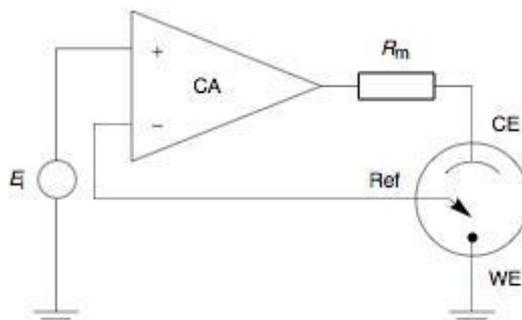


Figura 13. Esquema potencióstato [30]

3.2.3 Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)

El término de cromatografía hace referencia a la palabra griega chroma: color y graphenin: escribir. Y su primer uso remite a 1906 cuando un botánico ruso: Mikhail Tswett intentó separar varios pigmentos vegetales [31]. Para ello inyectó extracto de planta y éter de petróleo a través de una columna de vidrio rellena de carbonato cálcico, esto le permitió distinguir distintas bandas de colores a medida que el disolvente pasaba a través del tubo.

Actualmente, se utilizan diversos equipos como el HPLC (high performance liquid chromatography) para llevar a cabo ensayos de cromatografía. El HPLC es un tipo de cromatografía en columna que se realiza por acción de una bomba. Pues, se hace pasar la mezcla de compuestos (analitos) en un disolvente conocido como la fase móvil. Esta última es la que empuja a los analitos a pasar a través de la columna cromatográfica donde se encuentra la fase estacionaria, generalmente, no polar. Aquí tiene lugar la separación de los compuestos, pues, los analitos que tengan una mayor afinidad por la fase estacionaria serán retenidos fuertemente y eluirán más tarde. Sin embargo, aunque la interacción es generalmente interacción hidrofóbica, existen tres mecanismos distintos [32] - [33]:

- **Interacciones hidrofóbicas.** Se tratan de interacciones débiles que tienen lugar entre una fase estacionaria no polar y las moléculas, lo que incluye enlaces de van Der Waals.
- **Interacciones polares.** Se tratan de interacciones que tienen lugar entre los grupos funcionales de los analitos y grupos polares superficiales o grupos terminales polares de la fase estacionaria. Así pues, la interacción se lleva a cabo mediante enlaces de hidrogeno dipolo-dipolo.
- **Interacciones iónicas.** Se trata de interacciones entre la sílice, que generalmente forma parte de la fase estacionaria, y las moléculas de analito cargadas positivamente, Se trata

de interacciones muy fuertes y lentas, lo que puede resultar con la distorsión de los picos resultantes.

En el presente TFG se ha empleado un equipo HPLC para llevar a cabo el seguimiento de los ensayos de electrolisis realizados (analizar la concentración relativa de NPX). Se ha empleado un modelo Hitachi de Elite Lachrom como el que se observa en la **Figura 14** y una columna de Lichrospher 100 RP-18 de 5 μ m.



Figura 14. HPLC utilizado

La variación de la concentración de NPX en disolución ha sido determinada a una longitud de onda de 231 nm. Se utiliza esta longitud de onda ya que la molécula de Naproxeno presenta un pico de absorción, lo que se puede observar en el siguiente espectro UV-Visible del naproxeno (**Figura 15**).

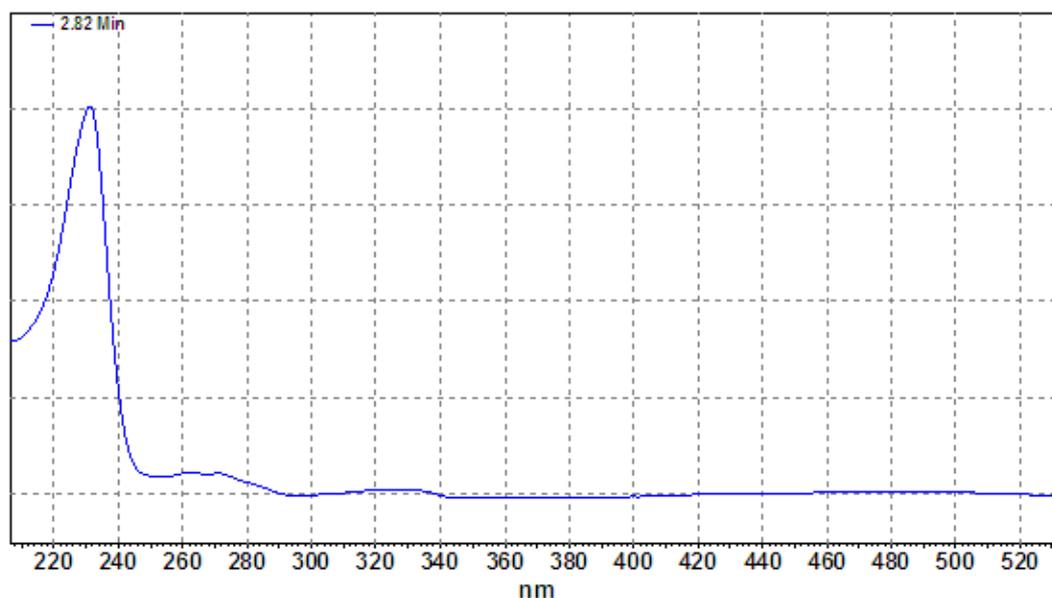


Figura 15. Espectro de absorción UV-Visible del naproxeno

En la **Figura 16** se muestra un ejemplo de los cromatogramas obtenidos para la electrolisis de una disolución de NPX empleando un electrodo de CP + Pt a 1,6 V. Para obtener el cromatograma se ha fijado una la longitud de onda de 231 nm que es la longitud de onda de máxima absorción del NPX y por tanto es donde la determinación de la concentración de NPX va a ser más precisa. El pico que se observa en cada uno de los cromatogramas a un tiempo de retención de entre 2 y 5 minutos corresponde al naproxeno. El área de este pico cromatográfico se usa para calcular la concentración relativa del NPX. Se puede observar como cuando

aumenta el tiempo de electrólisis, el área del pico disminuye. Lo que indica una eliminación progresiva del mismo en la disolución.

En la **Figura 17** se muestra el método que se ha empleado para la utilización del HPLC. En primer lugar, se emplea un 55% de disolución A: *Metanol HPLC-GOLD Ultragradient Grade de Carlo Erba*, y un 45% de disolución B: disolución tampón (3.1.6.) Tras diez minutos y durante cinco minutos más, los porcentajes empleados de las disoluciones cambian hasta alcanzar 15% de disolución A y un 85% de disolución B. Por lo que la duración total del experimento de elución es de 15 minutos.

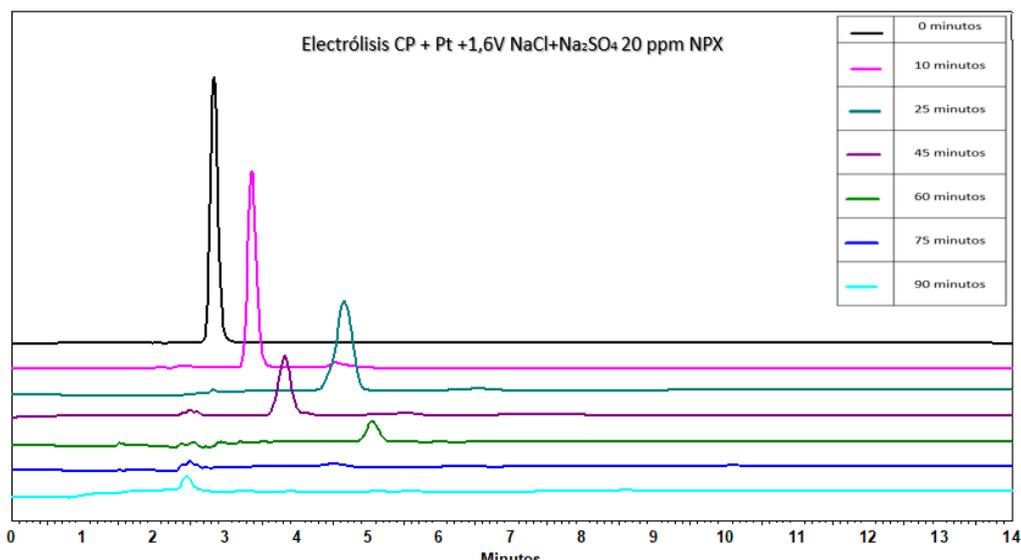


Figura 16. Resultado de electrólisis del electrodo CP + Pt a .1.6V

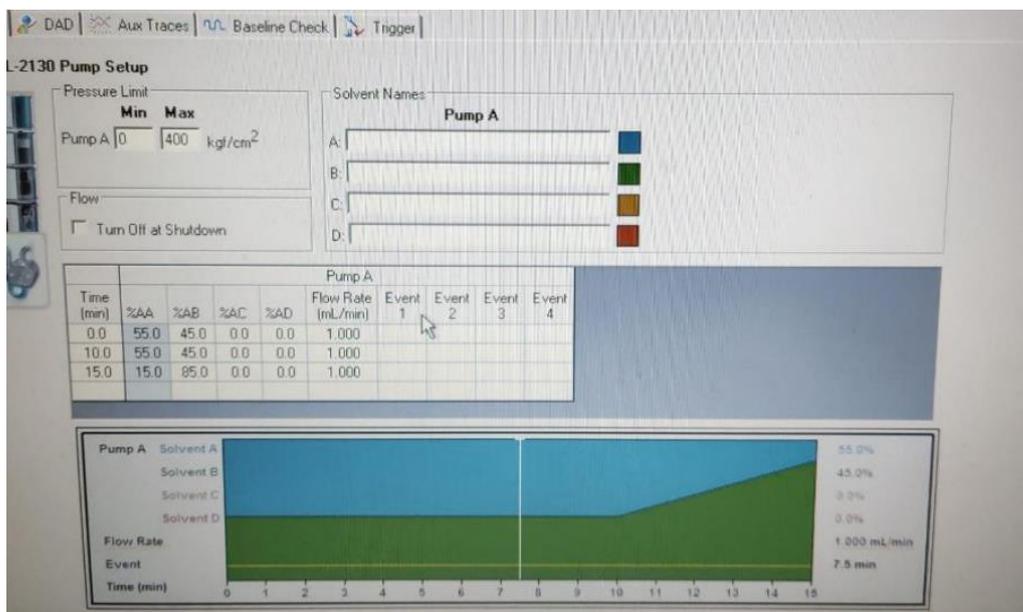


Figura 17. Método empleado por el HPLC

3.2.4 Equipo Cromatografía de Gases-Masas (GC-Ms)

En el presente TFG se ha empleado un equipo de cromatografía de gases-masas como el que se muestra en la **Figura 18** para analizar las moléculas formadas tras la electrolisis, y así poder obtener un posible mecanismo de reacción. La cromatografía de gases-masas se trata de una técnica capaz de combinar la cromatografía de gases con la capacidad selectiva del detector de masas, por lo que se trata de una técnica idónea para la separación de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles.

La técnica consiste en que la muestra se volatiliza y se inyecta en una columna capilar. Seguidamente, se produce la elución del gas inerte que transporta los analitos a través de la columna. De esta forma, los analitos quedan retenidos, como consecuencia de una adsorción física. Así, los componentes separados son eluidos de la columna y registrados por el detector de masas, lo que permite deducir la abundancia de diferentes tipos de iones.



Figura 18. Equipo de cromatografía de Gases-Masas

3.2.5 Medidor de resistividad superficial

Se ha empleado un medidor de resistencia para medir la resistividad superficial de la muestra inicial de CP. En la **Figura 19** se puede observar que la resistividad superficial para el CP es de $0,00 \pm 0,01 \Omega/\text{square}$. El CP por tanto mejora la resistividad superficial de los tejidos de carbón activo como se ha mencionado en la introducción, y que era de alrededor de $50 \Omega/\text{square}$.

La resistividad del ánodo es una medida de la facilidad con la que los electrones pueden fluir a través del ánodo, por lo que esta tiene gran influencia en la cantidad de corriente que fluye a través del electrodo y la velocidad de la reacción electroquímica [33] - [34] - [35]. A mayor resistividad, la corriente eléctrica tendrá mayor dificultad de fluir a través del ánodo, lo que resultará a su vez en una disminución de la velocidad de la reacción electroquímica. Además, ésta también puede afectar a la eficiencia de la propia reacción. Si la resistividad es muy alta, pueden ocurrir pérdidas de energía en forma de calor, lo que implica que se reducirá la eficiencia.



Figura 19. Medidor de resistividad superficial

3.3 Montaje experimental

3.3.1 Célula electroquímica

Durante el proceso de electrolisis se ha utilizado una célula electroquímica troncocónica que se conecta mediante cables con un potenciostato (3.2.2) y este a su vez transfiere los datos a un ordenador (Figura 20).

La célula electroquímica se ha montado de acuerdo con la **Figura 21** y en ella se han introducido los siguientes instrumentos:

- **Electrodo de trabajo.** Actúa como ánodo y, por tanto, es donde tiene lugar el proceso de oxidación. Los diferentes tipos de electrodos de trabajo son los ya mencionados: CP; CP+ Pt térmico; CP + Pt; CP + RGO y CP + Pt + RGO.
- **Electrodo de referencia.** Se trata de un electrodo de potencial estable y definido, lo que ayuda a contrastar los potenciales aplicados durante el experimento. En todos los experimentos se ha empleado un electrodo de referencia de Ag/ AgCl (KCl 3,5 M).
- **Contraelectrodo.** Actúa como cátodo y es en él donde tiene lugar el proceso de reducción. Está formado por un hilo de platino (Engelhard-Clal, 0,5 mm diámetro, 99,99 % pureza). Previamente la superficie del electrodo es limpiada a través de un método térmico de acuerdo con el método desarrollado por Clavilier [36].
- **Agitador magnético.** Durante los diferentes ensayos se coloca la célula sobre un agitador magnético y en el interior se introduce un imán agitador, lo que provoca una agitación forzada que favorece el transporte de materia hacia el electrodo de trabajo.

- **Pasador de gases.** Durante los experimentos de síntesis de RGO y Pt sobre los diferentes electrodos, el pasador de gases se usa para burbujear nitrógeno en la disolución (N_2 premier X50S) y así ayudar a eliminar el oxígeno de la disolución de síntesis y a mantener una atmósfera libre de oxígeno.

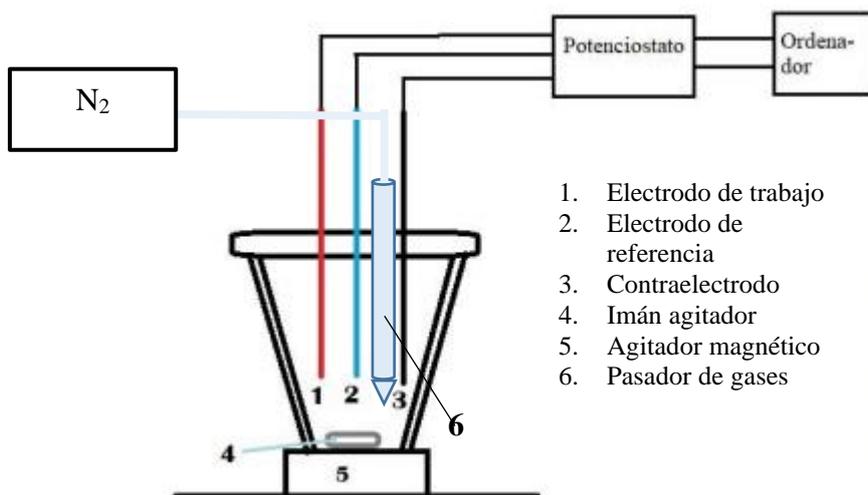


Figura 20. Esquema del montaje de la célula electroquímica.



Figura 21. Célula electroquímica

3.3.2 Preparación del electrodo de trabajo

En los diferentes experimentos realizados se ha utilizado un electrodo de trabajo formado por papel de carbono y cuya superficie útil ha sido siempre de 1cm x 1cm. Durante los ensayos, el contacto eléctrico con el electrodo de trabajo se realiza utilizando dos placas de Ti, que permiten un contacto efectivo del electrodo con el cable de medida. Además, dichas placas junto con parte del electrodo se cubren parcialmente con teflón para que no estén en contacto con la disolución. De esta forma, únicamente queda sin cubrir la superficie útil: 1cm x 1cm que es donde tiene lugar la reacción.

3.3.3 Proceso de síntesis

Tanto la síntesis del óxido de grafeno reducido como las nanopartículas de Pt se realizaron mediante el método potenciodinámico mediante voltamperometría cíclica (CV) a temperatura ambiente.

La síntesis de nanopartículas de platino también se ha llevado a cabo mediante un proceso cronoamperometría donde se fija un potencial de síntesis y se registra la corriente con el tiempo. Para ambos casos, como fuente de alimentación también se empleó un potencióstato (3.2.2) y la célula troncocónica mencionada (3.3.1).

Con la técnica de cronoamperometría se puede calcular fácilmente la carga, por lo que se puede calcular la cantidad teórica de Pt depositado a través de la siguiente ecuación [37]:

$$m = \frac{Q \cdot P_m}{n \cdot F} \quad \text{Ec. 8}$$

m: masa en gr

Q: cantidad de carga que fluye en C/cm²

P_m: peso molecular del Pt: 195,09 gr/mol

n: número de electrones transferidos

F: constante de Faraday 96.485,3 C/mol

De forma detallada, las condiciones a las que se realizaron las síntesis fueron las siguientes:

3.3.3.1 Síntesis del óxido de grafeno reducido (CP + RGO)

Se empleó una disolución de $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de OG en base acuosa de $0,1 \text{ M LiClO}_4$. La disolución resultante fue tratada con ultrasonidos mediante 30 minutos para facilitar la exfoliación del GO, dado que el mismo tiende a aglomerarse. Además, durante los experimentos, se introduce un burbujeo de N_2 constante a la disolución con el fin de evitar que el GO precipite. El GO por sí solo en disolución acuosa es estable debido al potencial zeta negativo que presentan las láminas de GO [38]. Sin embargo, cuando se introduce una sal (como el LiClO_4) parte de las cargas negativas son contrarrestadas por el catión Li^+ , por lo que el GO tiende a precipitar.

Para la síntesis de RGO se empleó un rango de potencial de $-1,6 \text{ V}$ hasta $0,6 \text{ V}$ en ensayos de 2, 5, 10 y 20 ciclos a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para cada uno. Se realizaron síntesis de diferente número de barridos para estudiar el efecto de la cantidad de RGO depositado (2, 5, 10, y 20 barridos de síntesis).

3.3.3.2 Síntesis de nanopartículas de platino

La síntesis de las nanopartículas de Pt se ha realizado o bien directamente sobre el CP o sobre el CP recubierto con RGO. En ambos casos, se empleó una disolución acuosa formada por $5 \text{ mM de } \text{H}_2(\text{PtCl}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $0,5 \text{ M de } \text{H}_2\text{SO}_4$. Antes de realizar la síntesis se elimina el oxígeno de la disolución mediante el burbujeo de nitrógeno durante 15 minutos. Posteriormente se invierte la llave de paso, de forma que se deja de burbujear nitrógeno en la disolución, pero se inyecta por la parte superior de la celda, manteniendo así una atmósfera libre de nitrógeno durante la síntesis.

Para la síntesis de nanopartículas de Pt mediante voltamperometría cíclica se empleó un rango de potencial desde $0,6 \text{ V}$ a $-0,2 \text{ V}$. Es necesario llevar un control del potencial en este tipo de

disoluciones ya que el platino se reduce a potenciales relativamente altos; por ello se eligió un potencial inicial de 0,6V porque a este potencial no hay reducción.

En los experimentos en los que se realizó la síntesis mediante cronoamperometría, se fijó un potencial de 0 V y el tiempo de síntesis se varió hasta alcanzar una carga eléctrica de -1 C. Se eligió este potencial, ya que a este potencial ya tiene lugar la deposición electroquímica del Pt.

3.3.4 *Proceso de caracterización*

Una vez sintetizados los diferentes electrodos, se llevó a cabo la caracterización de estos mediante voltamperometría cíclica en una disolución con 230 ppm de NPX. Para preparar 100 mL de disolución, se añadieron los siguientes compuestos:

- 0,034 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 1,143 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 0,023 g NPX

Anteriormente en los experimentos de electrolisis se había empleado una disolución de 20 ppm de NPX, sin embargo, en este caso se ha decidido aumentar la concentración con el fin de que se observen más claramente los picos de oxidación/redacción durante el proceso de caracterización. El proceso nos permite obtener en qué potenciales se produce la oxidación.

Se han realizado tres ensayos voltamétricos para cada uno de los electrodos que se muestran a continuación; para ello se ha variado su potencial de **-0,5 a 1,4 V / -0,5 a 1,8 V / -0,5 a 2 V** con una velocidad de barrido de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y 5 barridos de caracterización.

- Electrodo CP
- Electrodo CP + Pt (Cronoamperometría)
- Electrodo CP + Pt (Voltametría, 10scans)
- Electrodo CP + Pt (Voltametría, 20scans)
- Electrodo CP + Pt Térmico
- Electrodo CP + RGO
- Electrodo CP + RGO + Pt (Cronoamperometría)
- Electrodo CP + Pt (Voltametría, 10 scans) + RGO
- Electrodo CP + Pt (Voltametría, 20 scans) + RGO

3.3.5 *Proceso de electrolisis*

Para las diferentes electrolisis llevadas a cabo, se han empleado 50 mL de una disolución acuosa de 20 ppm de Naproxeno ($\text{pH} \sim 8$) en distintos electrolitos $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ o Na_2SO_4 . Como ya se ha comentado se espera que la degradación del fármaco sea más rápida en medios con cloruro, por lo que se han comprobado ambos medios con el fin de corroborar dicha hipótesis. Las composiciones de los medios son los detallados anteriormente en los puntos **3.1.6** y **3.1.7**.

Por otro lado, se han empleado los siguientes electrodos que son los que mostraron un mejor recubrimiento (observado por FESEM) y una mejor actividad electroquímica: CP; CP térmico; CP + Pt y CP + RGO + Pt. Y unos potenciales anódicos de 1,4V; 1,6V y 1,8V frente Ag/AgCl.

Se han probado estos potenciales para estudiar el efecto del potencial de ánodo sobre la velocidad de reacción, el consumo energético y la posible degradación de los electrodos. Esto hace un total de 12 experimentos para cada uno de los medios empleados como se observa en la **Tabla 4** (24 en total).

Tabla 4. Experimentos realizados

Experimento	Electrodo	Potencial (V)	Medio
1	CP	1,4	NaCl + Na ₂ SO ₄
2	CP	1,6	NaCl + Na ₂ SO ₄
3	CP	1,8	NaCl + Na ₂ SO ₄
4	CP+Pt	1,4	NaCl + Na ₂ SO ₄
5	CP+Pt	1,6	NaCl + Na ₂ SO ₄
6	CP+Pt	1,8	NaCl + Na ₂ SO ₄
7	CP+RGO+Pt	1,4	NaCl + Na ₂ SO ₄
8	CP+RGO+Pt	1,6	NaCl + Na ₂ SO ₄
9	CP+RGO+Pt	1,8	NaCl + Na ₂ SO ₄
10	CP+Pt térmico	1,4	NaCl + Na ₂ SO ₄
11	CP+Pt térmico	1,6	NaCl + Na ₂ SO ₄
12	CP+Pt térmico	1,8	NaCl + Na ₂ SO ₄
13	CP	1,4	Na ₂ SO ₄
14	CP	1,6	Na ₂ SO ₄
15	CP	1,8	Na ₂ SO ₄
16	CP+Pt	1,4	Na ₂ SO ₄
17	CP+Pt	1,6	Na ₂ SO ₄
18	CP+Pt	1,8	Na ₂ SO ₄
19	CP+RGO+Pt	1,4	Na ₂ SO ₄
20	CP+RGO+Pt	1,6	Na ₂ SO ₄
21	CP+RGO+Pt	1,8	Na ₂ SO ₄
22	CP+Pt térmico	1,4	Na ₂ SO ₄
23	CP+Pt térmico	1,6	Na ₂ SO ₄
24	CP+Pt térmico	1,8	Na ₂ SO ₄

Durante los ensayos, en primer lugar, se calculaba la capacidad de adsorción del papel de carbono sobre el naproxeno del papel. Para ello se dejaba el electrodo a circuito abierto y en contacto con la disolución de NPX durante 60 minutos y con agitación para favorecer el transporte de materia. Esto permitía saber cuánto compuesto había adsorbido el electrodo de trabajo. Sin embargo, en todos los ensayos los resultados obtenidos han demostrado que la adsorción por parte del papel de carbono es menor al 10 %.

Cada una de las electrolisis se dejó el tiempo necesario para conseguir una reducción del 90 % de la concentración inicial del naproxeno. El seguimiento del pico cromatográfico del NPX a los diferentes tiempos de electrolisis mediante HPLC permitió monitorizar en continuo la

concentración del contaminante, y así detener la electrolisis cuando se alcanzó al menos un 90 % de degradación del NPX.

Cabe destacar además que, en el proceso de electrolisis se puede calcular el valor del EEO (energía eléctrica por orden) [39]. Dicho parámetro es utilizado como una de las metodologías principales para evaluar el desempeño y productividad industrial. En nuestro caso, este está relacionado con la energía eléctrica (kW·h/m³) necesaria para reducir la concentración del fármaco (g/L) un orden de magnitud en una disolución (L).

$$EEO = \frac{P \cdot t}{V \cdot \log\left(\frac{A_o}{A_f}\right)} \quad \text{Ec. 9}$$

P: potencia empleada en kW

t: tiempo de la electrolisis en s

V: volumen tratado en m³

A_o: área inicial del cromatograma

A_f: área final del cromatograma

4 Resultados y conclusiones

4.1 Resultados síntesis y caracterización

4.1.1 Síntesis

Las condiciones de síntesis empleadas ya explicadas (3.3.3) han permitido obtener los siguientes resultados:

1.1.1.2 Síntesis RGO

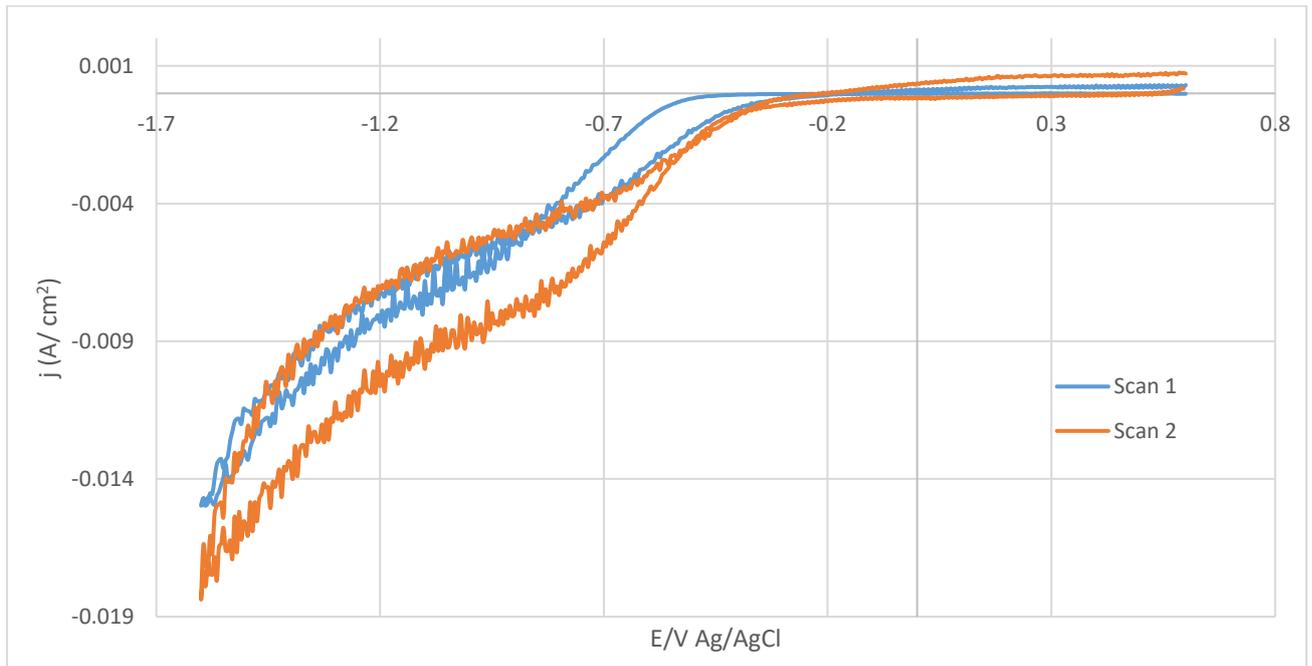


Figura 22. Síntesis de RGO en 2 ciclos

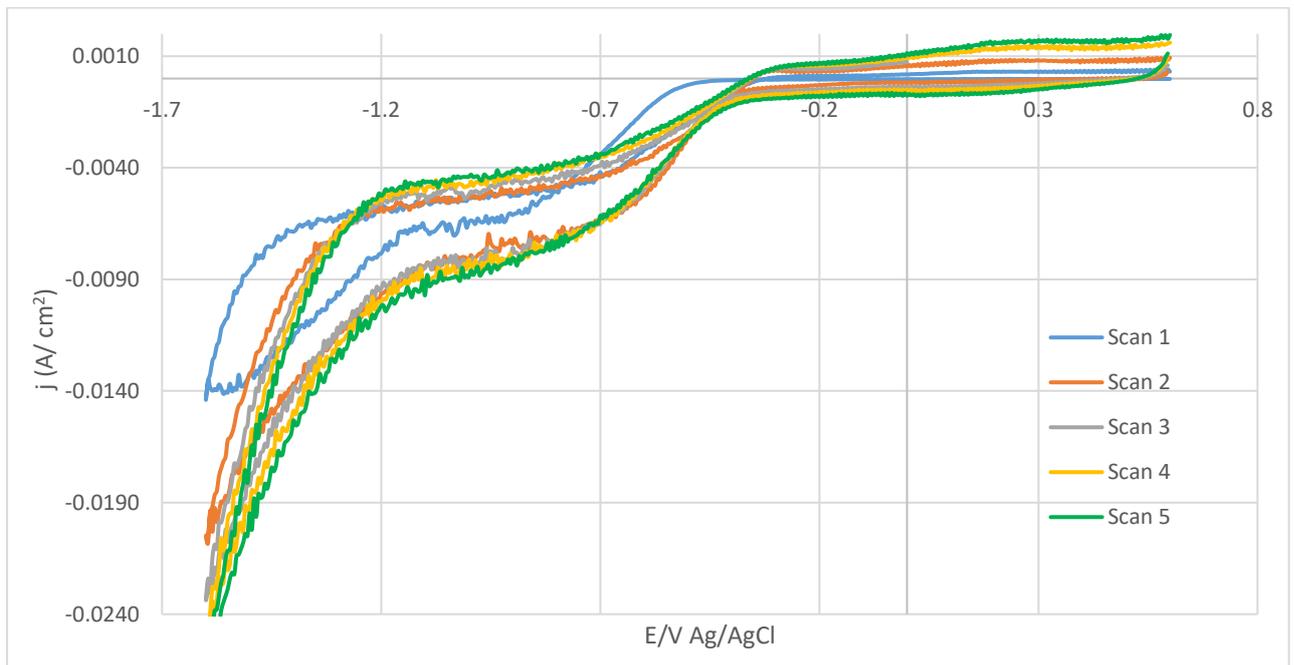


Figura 23. Síntesis de RGO en 5 ciclos

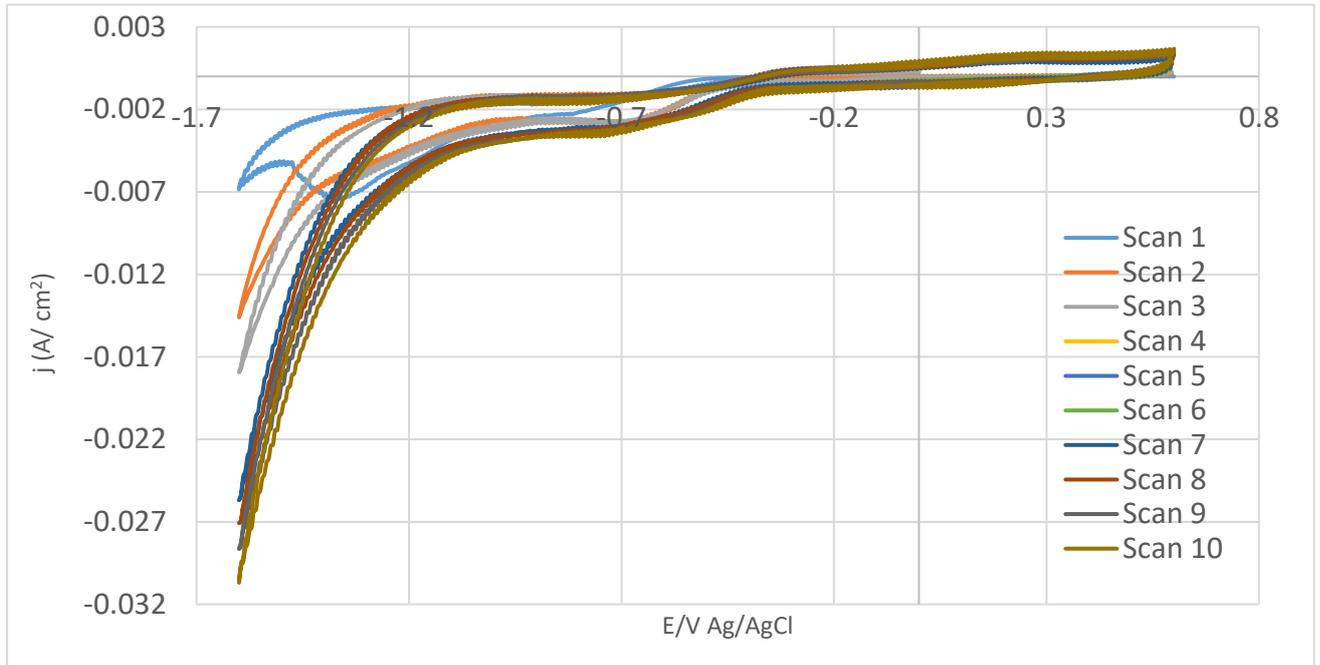


Figura 24. Síntesis RGO en 10 ciclos

Con el aumento de los ciclos, se observa que la corriente que se aplica también es mayor. Pues, esto se debe a que conforme va depositándose el óxido de grafeno reducido, va aumentando el área del electrodo y por lo tanto la corriente que se alcanza debe ser mayor.

4.1.1.1 Síntesis Platino

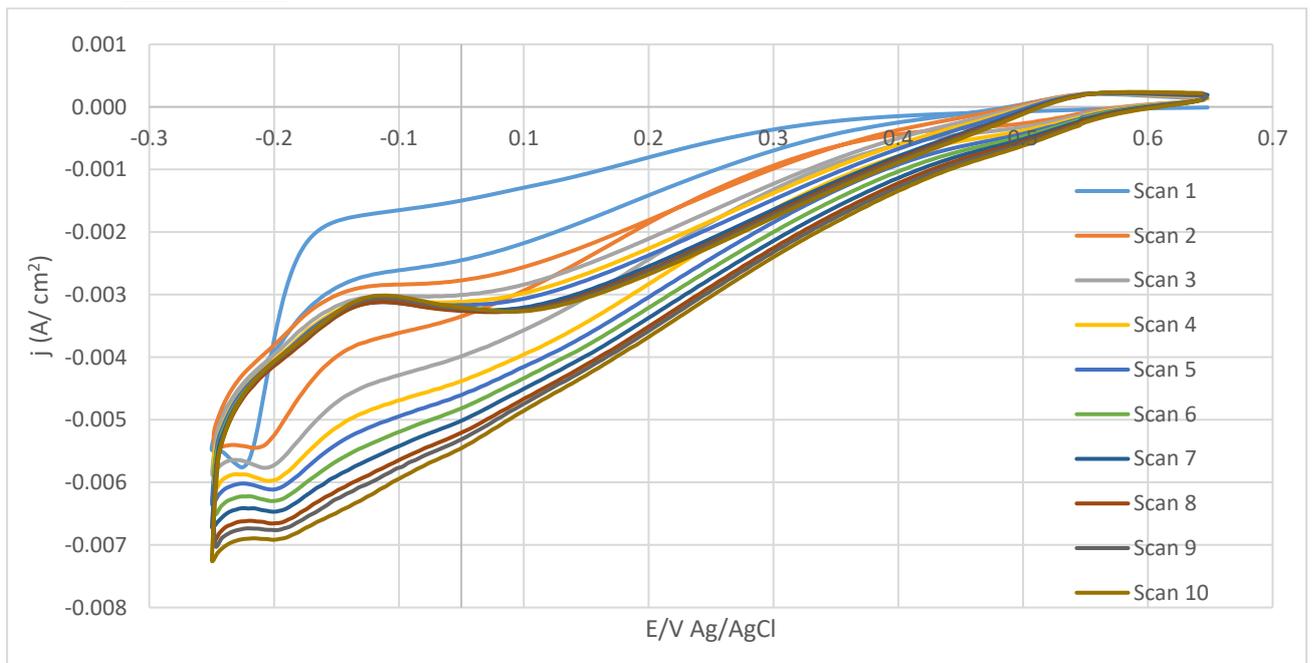


Figura 25. Síntesis CP + Pt en 10 ciclos

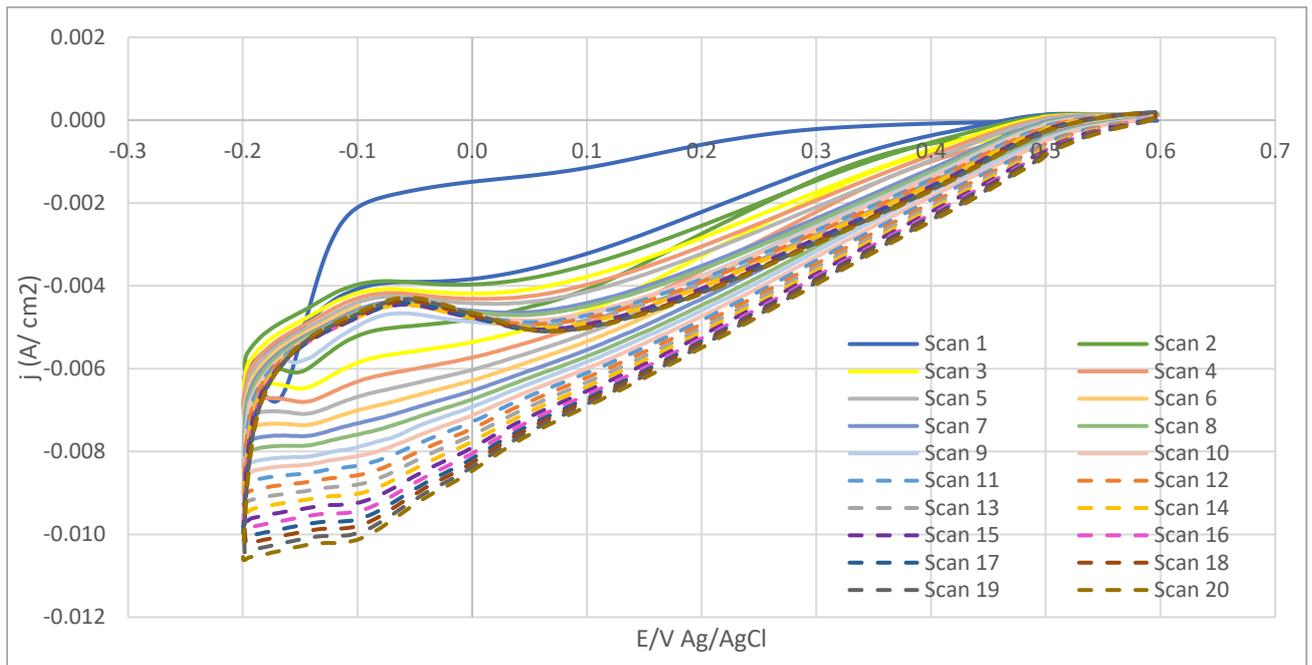


Figura 26. Síntesis CP+ Pt en 20 ciclos

Durante los ensayos se utilizaron unas condiciones de operación de 0,6 a $-0,2$ V, sin embargo, en este rango de potenciales ya se observaba desprendimiento de hidrogeno. Este factor, junto a que la corriente que se produce alrededor de los 0 V es catódica y, por lo tanto, se está produciendo una reducción, permitieron fijar el valor de 0 V como el potencial idóneo para el proceso de cronoamperometría.

4.1.1.2 Síntesis RGO + Platino

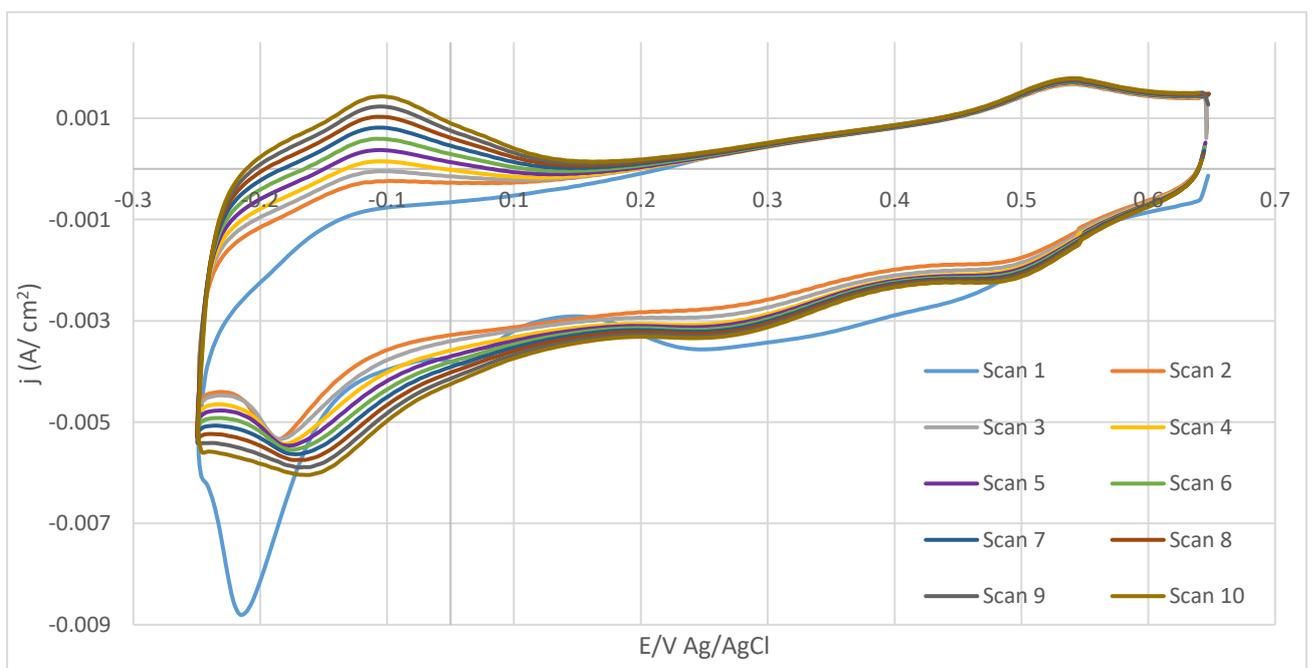


Figura 27. Síntesis de CP +RGO +Pt en 10 ciclos

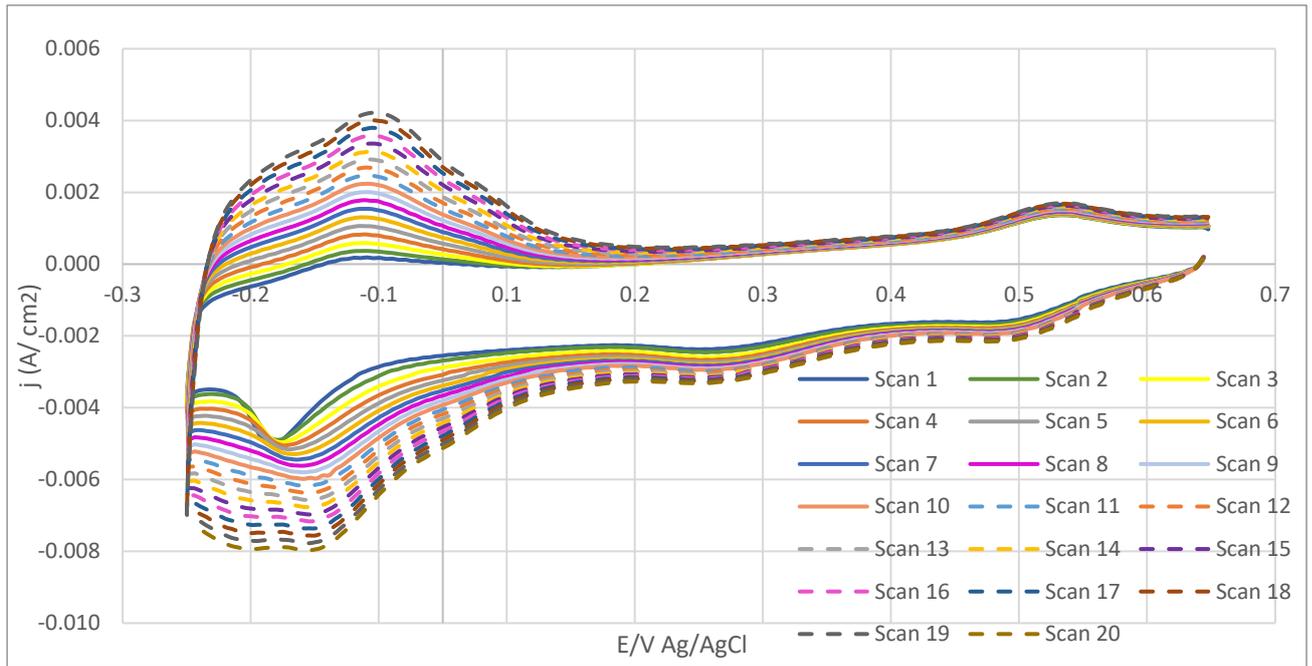


Figura 28. Síntesis CP +RGO+ Pt en 20 ciclos

En la **Figura 27** y **Figura 28** se observan que en todos los ciclos se presentan picos de reducción notablemente más marcados que el resto. El primer pico (-0,1V) pertenece al comportamiento del RGO, mientras que el segundo pico (-0,2V) seguido de una notable subida de corriente, hace referencia al comportamiento del Platino.

Además, se observa una corriente de reducción más marcada que el resto, lo que indica el inicio de la deposición. Conforme van avanzando los ciclos, se observan menores valores de la intensidad de corriente de reducción, esto se debe a que está ocurriendo una deposición en exceso, lo que significa que, con el aumento de ciclos el tamaño de las partículas va aumentando.

4.1.2 Caracterización

Los resultados de caracterización se han obtenido empleando las condiciones ya explicadas (3.3.4). Se decide empezar cada uno de los experimentos desde un potencial de -0,5 V puesto que esto permite observar en qué potenciales la oxidación es óptima. A continuación, se comparan los resultados de caracterización para el barrido 3 en los diferentes electrodos de trabajo para cada potencial final empleado.

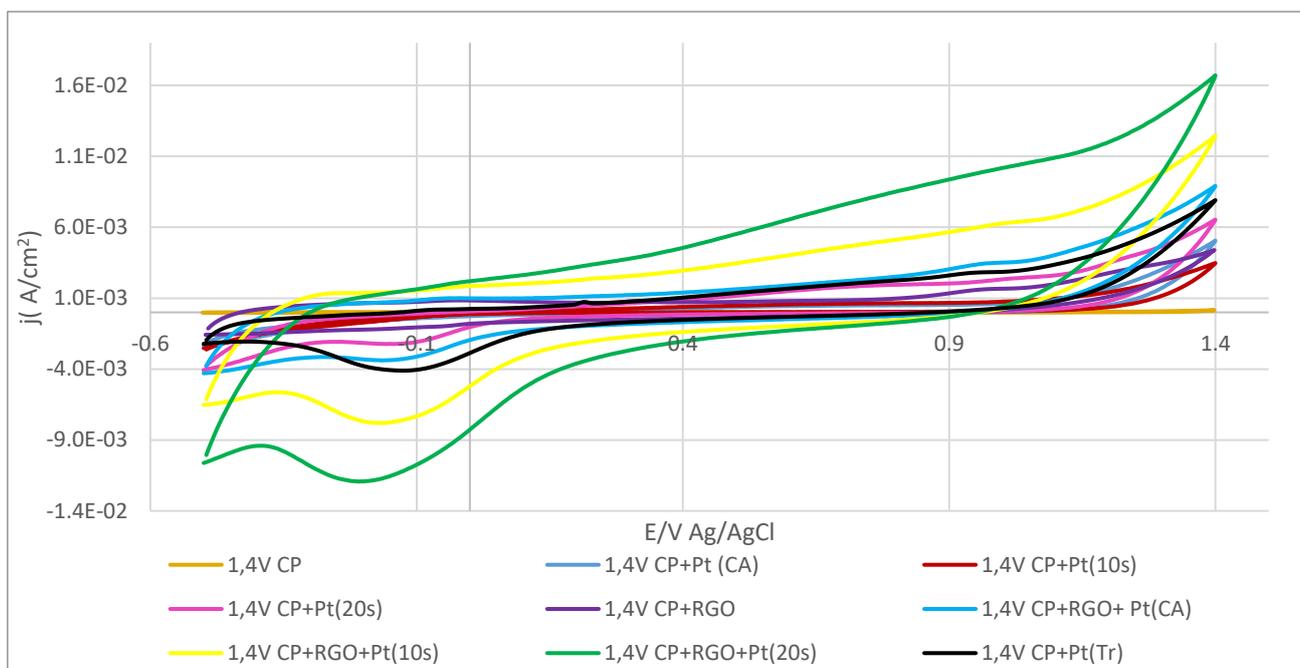


Figura 29. Caracterización de diferentes electrodos en disolución 230 ppm de NPX. Rango de potencial de -0,5 a 1,4V, velocidad de barrido de 50 mV·s⁻¹.

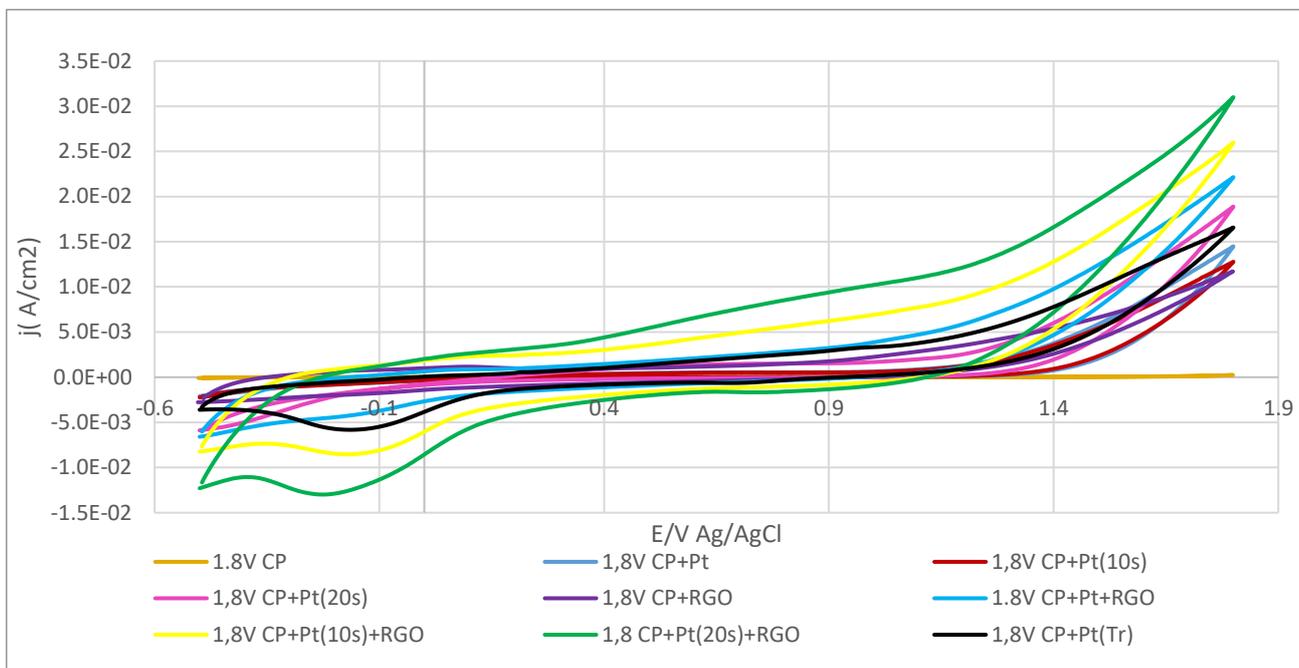


Figura 30. Caracterización de diferentes electrodos en disolución 230 ppm de NPX. Rango de potencial de - potenciales 0,5 a 1,8V, velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

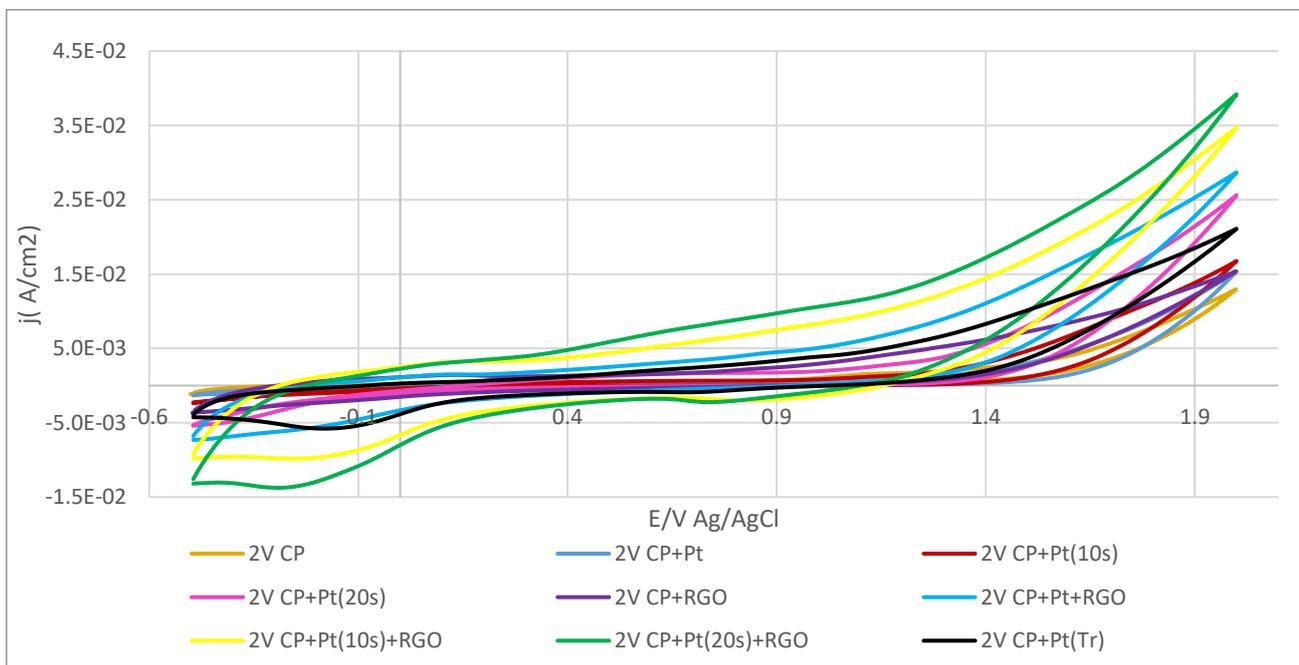


Figura 31. Caracterización de diferentes electrodos en disolución 230 ppm de NPX. Rango de potencial de - potenciales 0,5 a 2 V, velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En las comparativas se observa que a pesar de aumentar notablemente el potencial final: 1,4 V, 1,8 V y 2 V los picos de oxidación se pueden seguir observando en los experimentos, lo que implica que para el número de barridos realizados la superficie del electrodo no se bloquea con el aumento de potencial.

Por otro lado, se puede apreciar la diferencia entre el comportamiento de un tipo de electrodo u otro. Siendo aquellos electrodos que contienen RGO, que aumenta la superficie del electrodo, junto con platino, que actúa como catalizador para la producción de oxígeno, los que mayores corrientes de oxidación proporcionan. De entre ellos, se destaca el electrodo CP + RGO + Pt (20 scans) que proporciona para todos los rangos de potencial, una mayor área de recubrimiento. Pues con la ayuda de microscopia se ha observado que, dicho electrodo es capaz de recubrir muchas más fibras del carbono de lo que lo hacen el resto.

Así, los resultados de caracterización han permitido deducir que la síntesis de platino se debe hacer mediante una síntesis de un total de 20 ciclos, puesto que el recubrimiento y con ellos los posteriores resultados obtenidos, son mejores.

4.2 Micrografías y análisis EDX de los electrodos asociados al proceso de síntesis y caracterización

4.2.1 Resultados CP + RGO

En la **Figura 32** se muestran las micrografías de electrodos de papel de carbono recubiertos con RGO sintetizado empleando voltametría cíclica con diferentes números de barridos (2, 5 y 10 barridos). Se puede observar como a medida que aumenta el número de barridos de síntesis, aumenta también el grado de recubrimiento de las fibras de carbono. El óxido de grafeno reducido se puede observar sobre las fibras de carbono con su característica morfología con la presencia de pliegues en su superficie. Estas curvaturas en la superficie existen en el grafeno y derivados y han sido observadas tanto de forma experimental como en simulaciones. La causa de su aparición es que los cristales 2D son termodinámicamente inestables y no pueden existir en su estado plano, la curvatura consigue minimizar la energía libre total [40].

Esto puede ser observado sobre todo a altos aumentos (x20.000). Un mayor número de barridos de síntesis implica una mayor carga de reducción en el proceso de reducción del óxido de grafeno a óxido de grafeno reducido y por tanto un crecimiento de la capa de RGO.

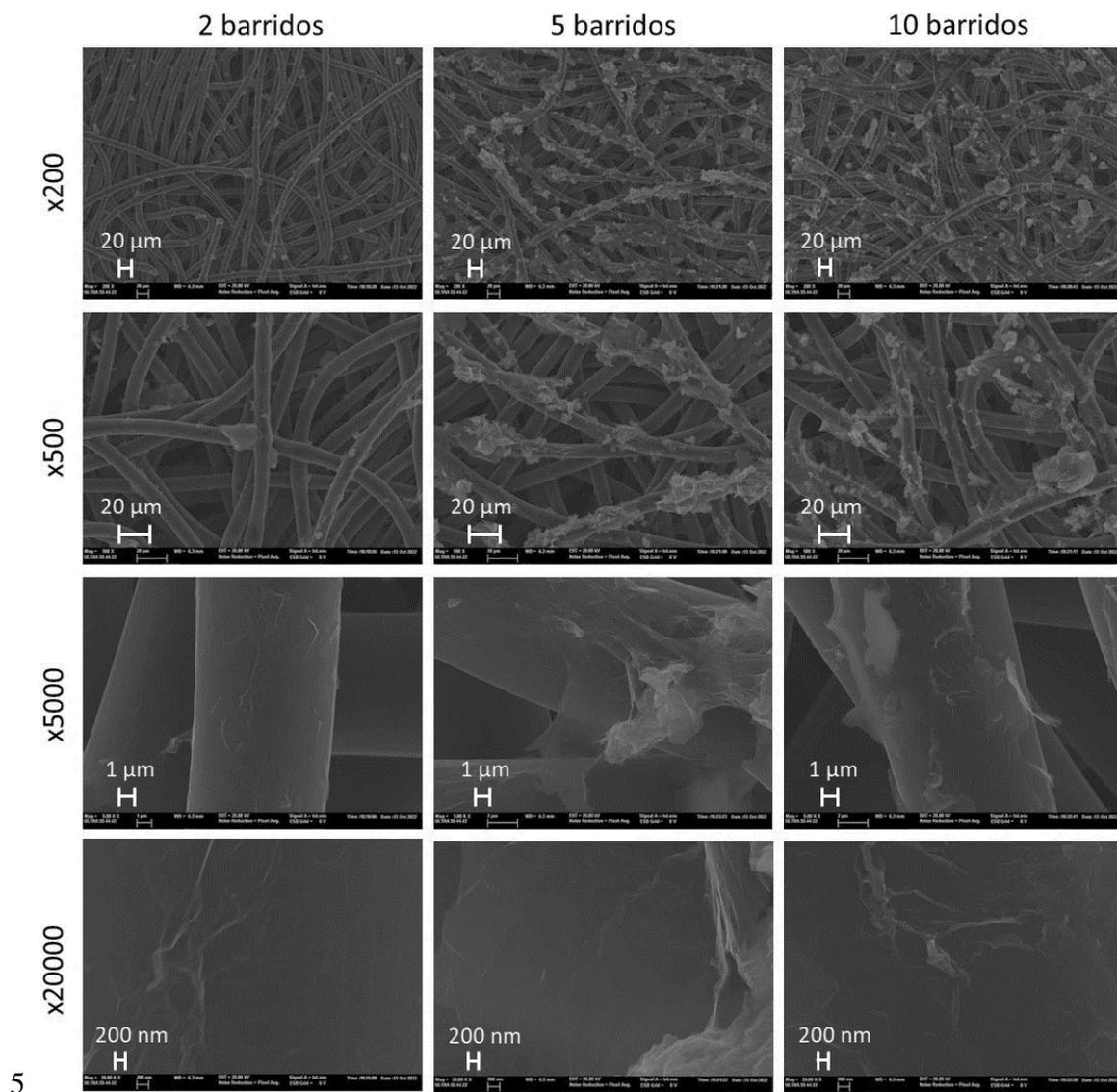


Figura 32. Micrografías FESEM de electrodos de CP recubiertos con RGO sintetizados mediante voltametría cíclica con 2 barridos, 5 barridos y 10 barridos. Aumentos: x200, x500, x5.000, x2.0000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltage

En la **Figura 33** se muestran los espectros EDX obtenidos para electrodos con diferente número de barridos de síntesis de RGO (2 (a), 5 (b) y 10(c)). En los espectros se puede observar la presencia de C y O a 0,277 keV y 0,523 keV [41] .

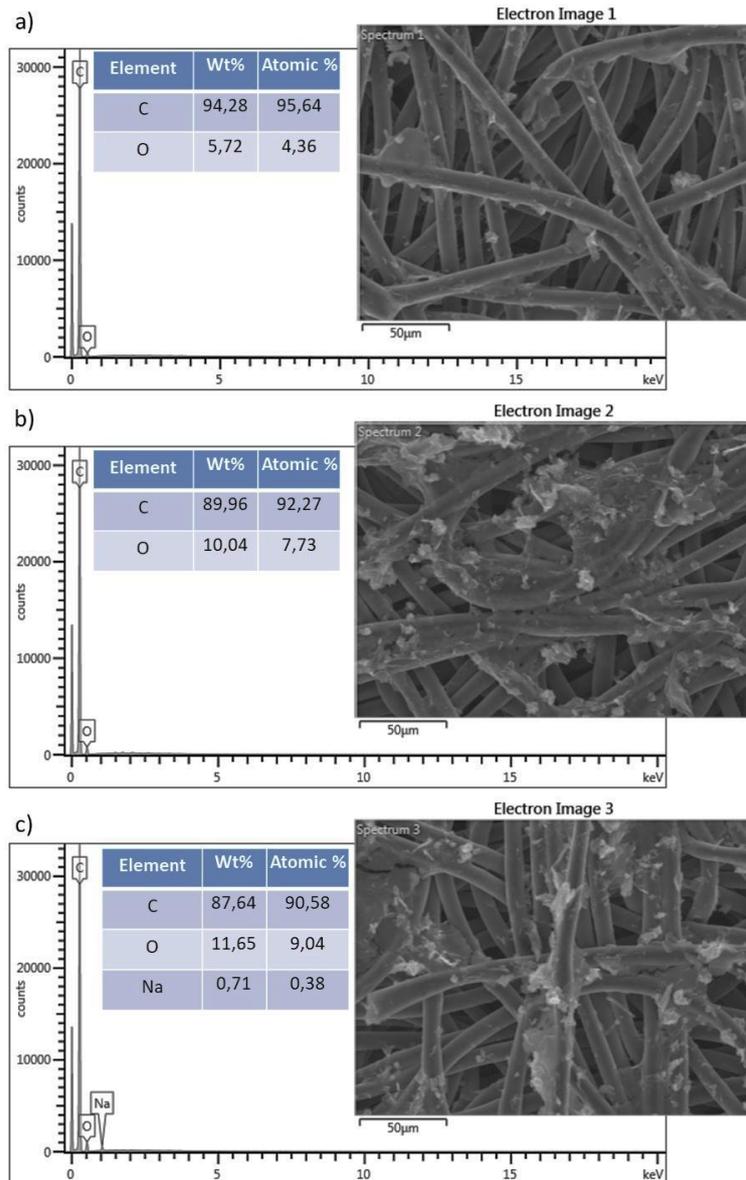


Figura 33. Espectros EDX, composición en peso y atómica y micrografía de electrodos de CP recubiertos con RGO obtenido con 2 (a), 5 (b) y 10 (c) barridos de síntesis.

En la **Figura 34** se ha realizado una comparación de los diferentes espectros, donde se puede observar que el pico atribuido al O aumenta con el número de barridos de síntesis. Ello se debe a la deposición de una mayor cantidad de RGO sobre la superficie de las fibras de carbono. La reducción del óxido de grafeno no es completa y algunos grupos funcionales quedan sin reducir [42], ello explica la presencia de oxígeno. En el gráfico se presenta una tabla con la composición de las diferentes muestras y la relación (O/C %). Se puede observar como a medida que se aumenta el número de barridos de síntesis la relación O/C (%) va aumentando desde 4,56 % para 2 barridos, pasando por el 8,38 % para 5 barridos y el 9,98 % para 10 barridos. Cabe tener en cuenta que sobre el papel de carbono sin modificar, no se detectó la presencia de oxígeno.

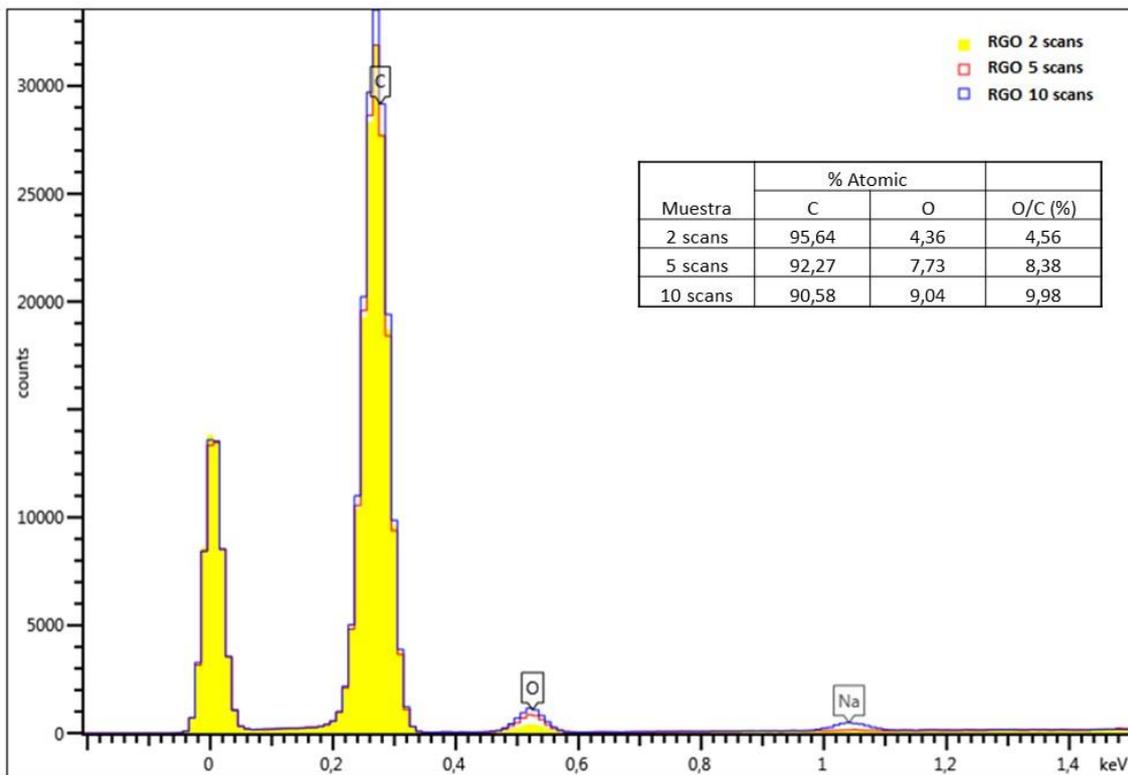


Figura 34. Comparación de espectros EDX de electrodos de CP recubiertos con RGO obtenido con 2, 5 y 10 barridos de síntesis.

4.2.2 Resultados CP + Pt

En el trabajo se han sintetizado diferentes tipos de electrodos. Después de la síntesis se llevó a cabo una caracterización mediante FESEM para llevar a cabo una selección de los mejores electrodos sintetizados teniendo en cuenta también los resultados que se obtuvieron en la caracterización voltamétrica. La **Figura 35** muestra las micrografías de los diferentes electrodos sintetizados durante el presente Trabajo Final de Grado con una magnificación de 200 aumentos. Con estos aumentos se puede observar fácilmente la distribución del Pt sobre la superficie del papel de carbono. La **Figura 35-a, b** compara el efecto de aumentar el número de barridos de síntesis cuando se emplea la técnica de voltametría cíclica como método de síntesis (10 y 20 barridos de síntesis de Pt, respectivamente). Se puede observar un mayor grado de recubrimiento de las fibras por parte de las nanopartículas de platino cuando se aumenta el número de barridos de síntesis. Esto puede ser observado más fácilmente en la micrografías con mayor numero de aumentos.

En la **Figura 35-c, d** se compara el efecto del número de barridos de síntesis cuando se emplea un electrodo de CP modificado con RGO (10 y 20 barridos de síntesis de Pt, respectivamente). Se observa también que un mayor número de barridos de síntesis aumenta la presencia de las nanopartículas de Pt. Además, el RGO actúa como sitio de nucleación donde las nanopartículas de Pt pueden crecer.

En la **Figura 35-e, f** se compara el efecto de emplear la técnica de cronoamperometría para sintetizar nanopartículas de Pt sobre CP y sobre CP+RGO. En ambos casos se puede observar

el crecimiento de nanopartículas de Pt, pero con una menor presencia que en los casos anteriores. Se empleó una carga eléctrica de 1 C durante la síntesis, lo que equivale a una carga teórica de Pt de 0,5 mg/cm² según la Ley de Faraday.

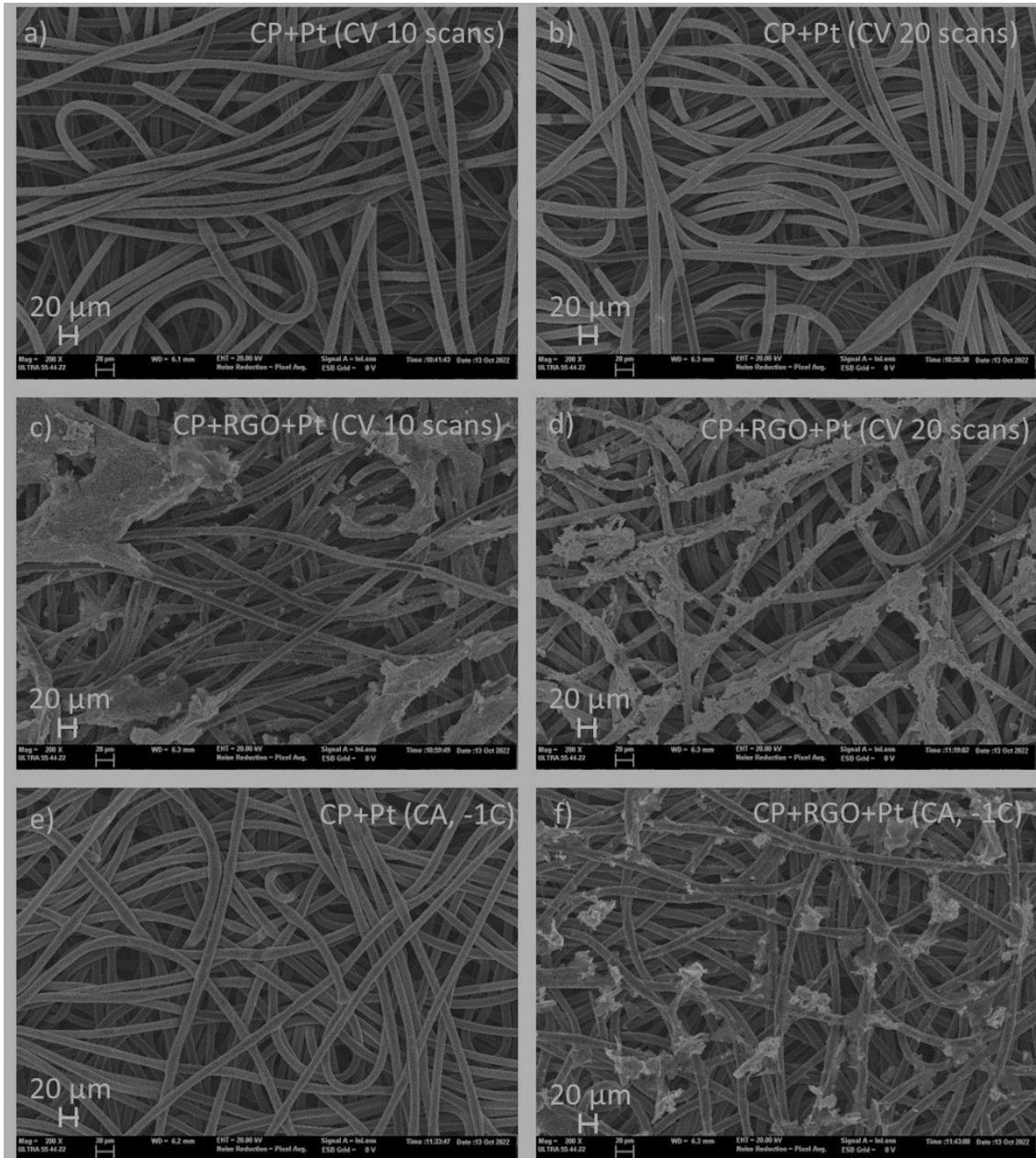


Figura 35. Micrografías obtenidas mediante FESEM de: a) CP + Pt (CV 10 scans), b) CP + Pt (CV 20 scans), c) CP + RGO + Pt (CV 10 scans), d) CP + RGO + Pt (CV 20 scans), e) CP + Pt (CA, -1 C), f) CP + RGO + Pt (CA, -1 C). Magnificación: x200. Micrografías obtenidas

La **Figura 36** muestra las micrografías de los diferentes electrodos sintetizados a 2.000 aumentos. Se puede observar la deposición de las nanopartículas de Pt sobre las fibras del papel de carbono en todos los casos. Mediante la síntesis por voltametría cíclica se puede observar que la deposición de nanopartículas de Pt es mayor en el caso de emplear un mayor número de barridos (20 vs. 10 barridos) tanto en el caso del CP (**Figura 36-a, b**) como del CP+RGO

(Figura 36-c, d). Para los electrodos sintetizados mediante cronoamperometría se pudo observar una menor presencia de nanopartículas de Pt. En todos los casos se puede observar que las fibras superficiales se encuentran más recubiertas con las nanopartículas de Pt que las fibras interiores. Ello es debido a la distribución del campo eléctrico durante la síntesis y a la difusión del H_2PtCl_6 que es más fácil cuando más cerca esté la fibra de la superficie. Esto explica la síntesis preferencial en aquellas fibras más superficiales.

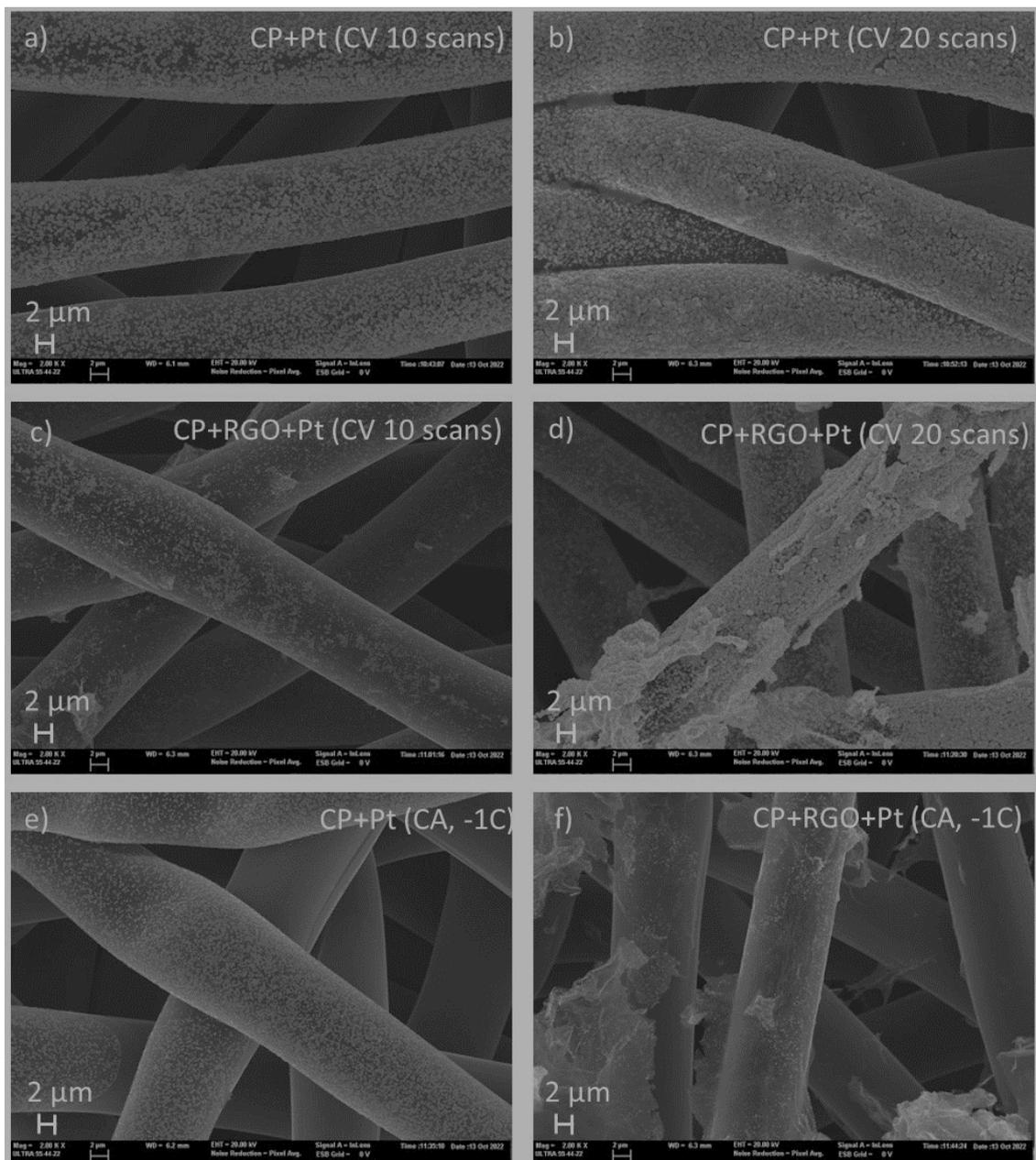


Figura 36. Micrografías obtenidas mediante FESEM de: a) CP + Pt (CV 10 scans), b) CP + Pt (CV 20 scans), c) CP + RGO + Pt (CV 10 scans), d) CP + RGO + Pt (CV 20 scans), e) CP + Pt (CA, -1 C), f) CP + RGO + Pt (CA, -1 C). Magnificación: x2000. Micrografías obtenidas

En la Figura 37 se muestran las micrografías de los diferentes electrodos a 20.000 aumentos. Con este número de aumentos se puede observar el tamaño de las nanopartículas de Pt, así como

su morfología. Las nanopartículas crecidas mediante métodos electroquímicos suelen presentar una morfología en forma de coliflor, con diferentes nanopartículas agrupadas. Ello es debido al crecimiento progresivo de las nanopartículas mediante los métodos electroquímicos a medida que aumenta la carga eléctrica de síntesis. El tamaño de las nanopartículas sintetizadas para los diferentes electrodos se encuentra sobre unos 200-400 nm. Como en las figuras anteriores se puede observar un mayor grado de recubrimiento para los electrodos sintetizados mediante voltamperometría cíclica empleando 20 barridos de síntesis.

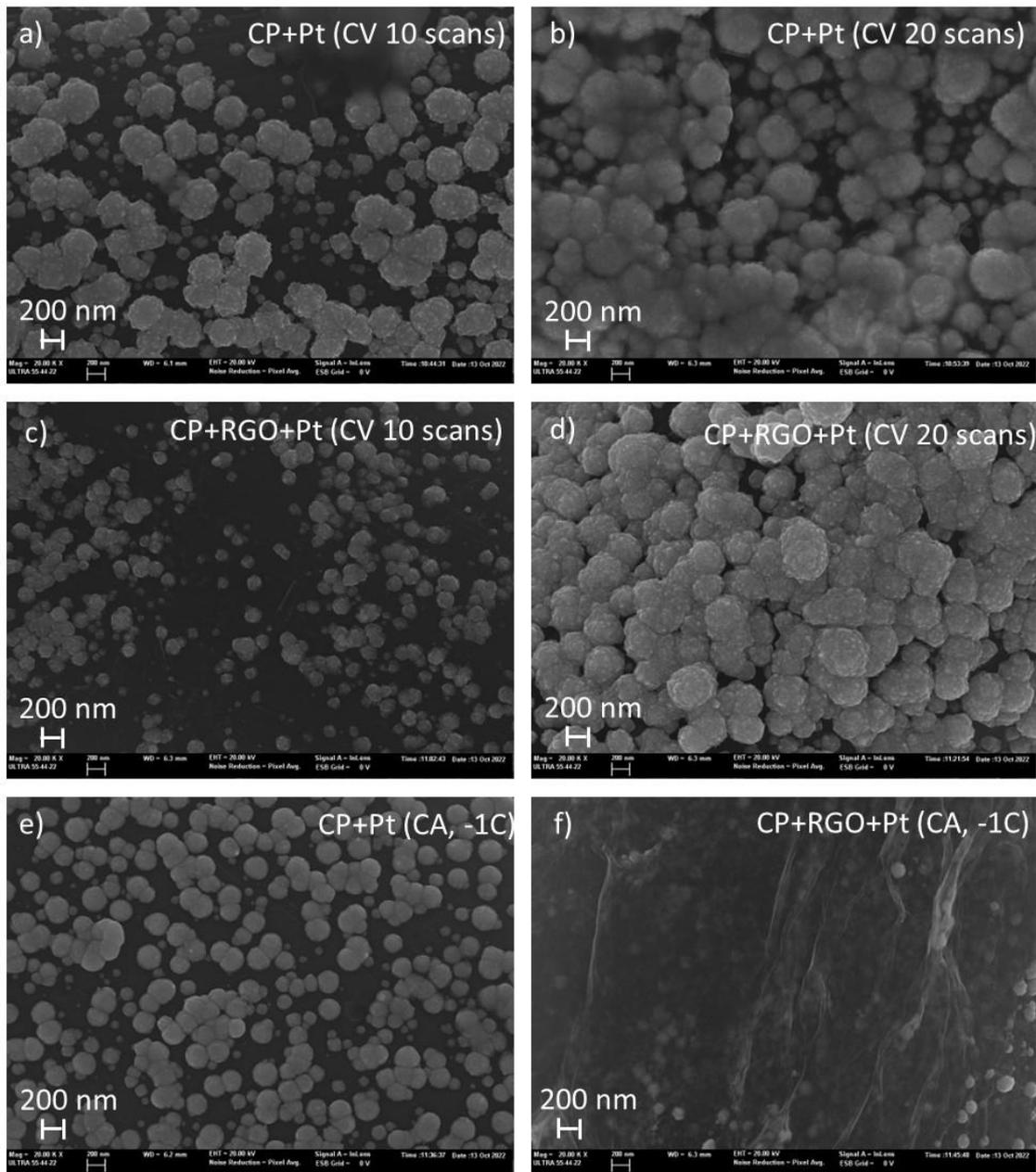


Figura 37. Micrografías obtenidas mediante FESEM de: a) CP + Pt (CV 10 scans), b) CP + Pt (CV 20 scans), c) CP + RGO + Pt (CV 10 scans), d) CP + RGO + Pt (CV 20 scans), e) CP + Pt (CA, -1 C), f) CP + RGO + Pt (CA, -1 C). Magnificación: $\times 20000$.

En la **Figura 38** se muestran las micrografías de electrodos de CP con nanopartículas de Pt sintetizadas mediante métodos térmicos. Estos electrodos fueron suministrados por AIDIMME. En este caso con un bajo número de aumentos no se pueden observar las nanopartículas (**Figura 38-a, b**). Esto es debido a que las nanopartículas sintetizadas mediante el método térmico presentan un menor tamaño que las sintetizadas mediante métodos electroquímicos [43]. En la **Figura 38-c, d** se puede observar una distribución muy homogénea de las nanopartículas sobre la superficie del CP. A un mayor número de aumentos se pueden observar los tamaños de las nanopartículas que se encuentran entre 5-20 nm, mucho menores que los obtenidos sobre los otros electrodos sinterizados en el proyecto.

Las nanopartículas de platino más pequeñas tienen una mayor área superficial específica en comparación con las partículas más grandes, lo que aumenta la cantidad de sitios activos disponibles para la reacción electroquímica. Esto puede mejorar la eficiencia catalítica del electrodo, lo que significa que se necesitará menos energía para que ocurra una reacción electroquímica en el electrodo. Esto se ha desmotrado en los experimentos de electrolisis, ya que para algunos potenciales, a pesar de que este tipo de electrodos tienen menos de la décima parte de Pt que el resto de electrodos que emplean Pt, se han obtenido mejores resultados con un ánodo de CP + Pt térmico que en un ánodo de CP + Pt sintentizado mediante otros métodos.

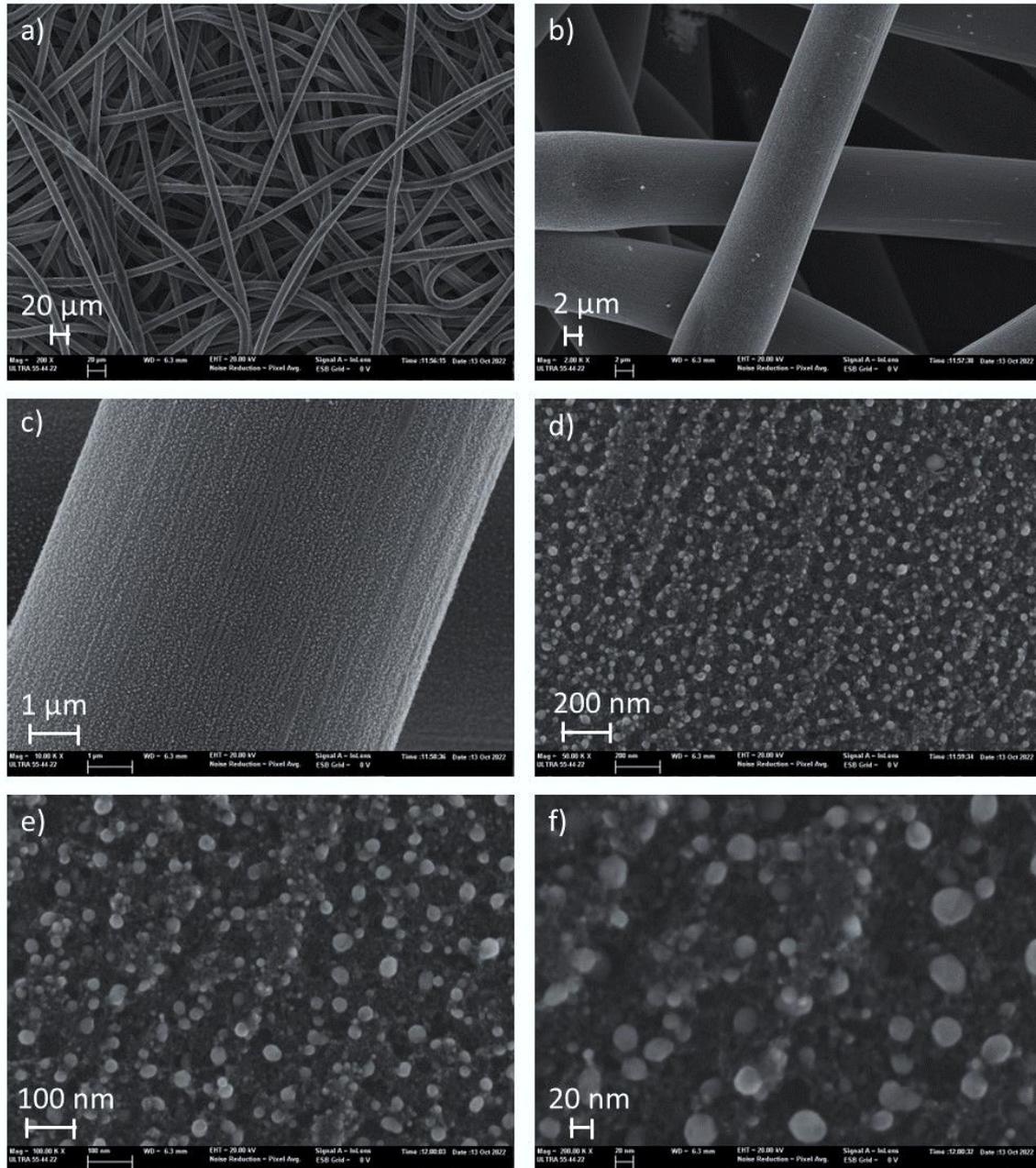


Figura 38. Micrografías obtenidas mediante FESEM de CP + Pt térmico: a) x200, b) x2000, c) x10.000, d) x50.000, e) x100.000, f) x2.000.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltage de aceleración 20 kV.

En la **Figura 39** se muestran los análisis de energía dispersiva de rayos-X para los diferentes electrodos sintetizados y empleados en el proyecto. Los elementos principales que componen los electrodos son C (0,277 keV), O (0,523 keV) y Pt (2,448 keV). El platino presenta además otros picos en el espectro EDX debido a otras transiciones electrónicas (por ejemplo 9,441 keV). En la **Tabla 5** se muestra una comparación de la composición de las diferentes muestras; así se pueden observar fácilmente diferencias en la concentración de Pt que va a ser el catalizador en la reacción de oxidación del naproxeno.

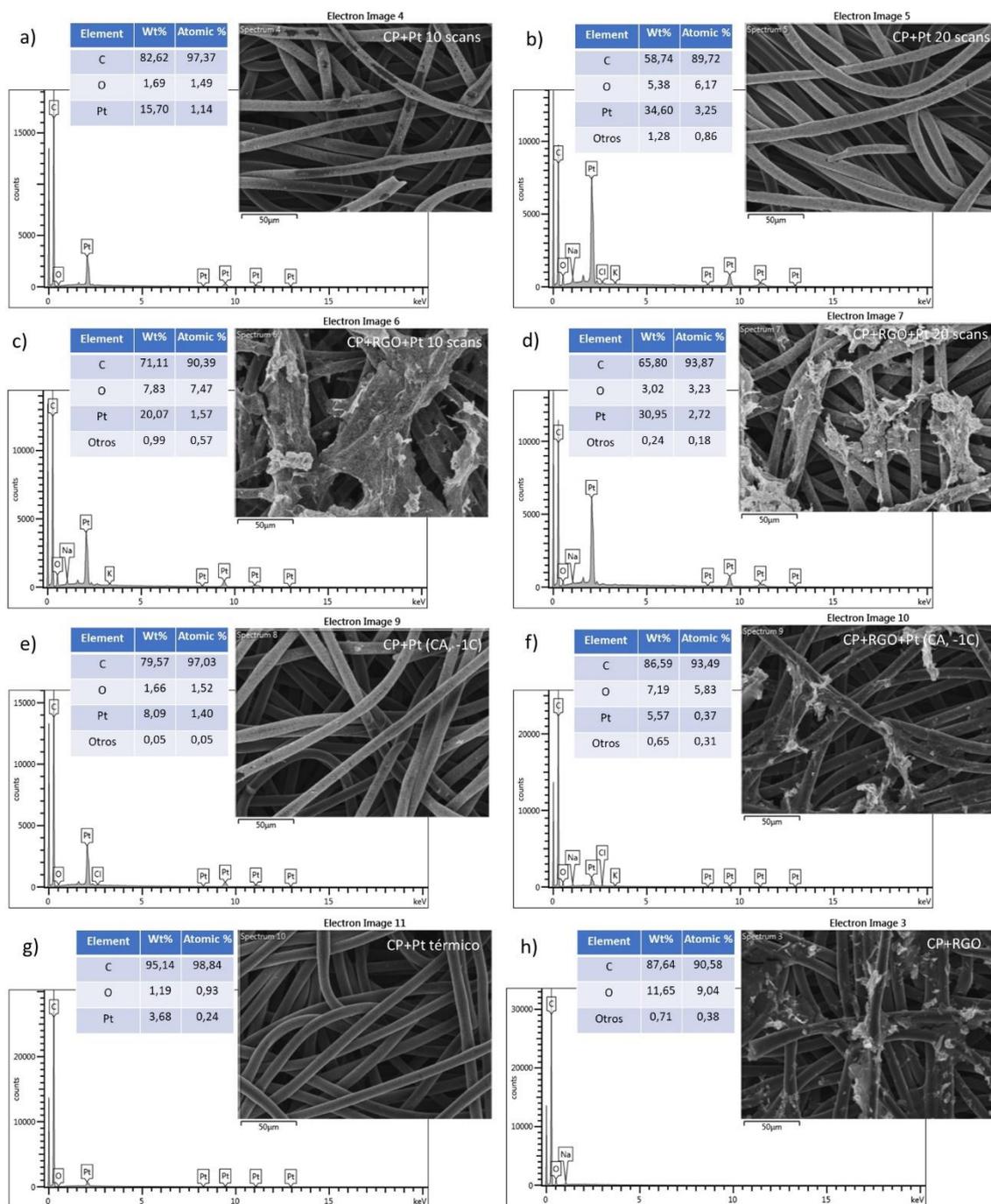


Figura 39. Espectros EDX, composición en peso y atómica y micrografía de electrodos: a) CP + Pt (CV 10 scans), b) CP + Pt (CV 20 scans), c) CP + RGO + Pt (CV 10 scans), d) CP + RGO + Pt (CV 20 scans), e) CP + Pt (CA, -1 C), f) CP + RGO + Pt (CA, -1 C), g) CP + Pt t

En la **Figura 40** se muestra una comparación de los espectros EDX algunas de las muestras (las de 10 barridos se han excluido para no superponer muchos espectros, además de que ya se observó una menor cantidad de Pt, aunque los resultados sí que se presentan en la **Tabla 5**). La intensidad del pico de Pt a 2,448 keV nos da una indicación de la concentración de Pt en la composición de los diferentes electrodos, siguiendo el siguiente orden: CP + Pt (20 scans) > CP

+ RGO + Pt 20 scans > CP + Pt (CA, -1 C) > CP + RGO + Pt (CA, -1 C) > CP + Pt térmico. La muestra de CP + RGO obviamente no presenta Pt.

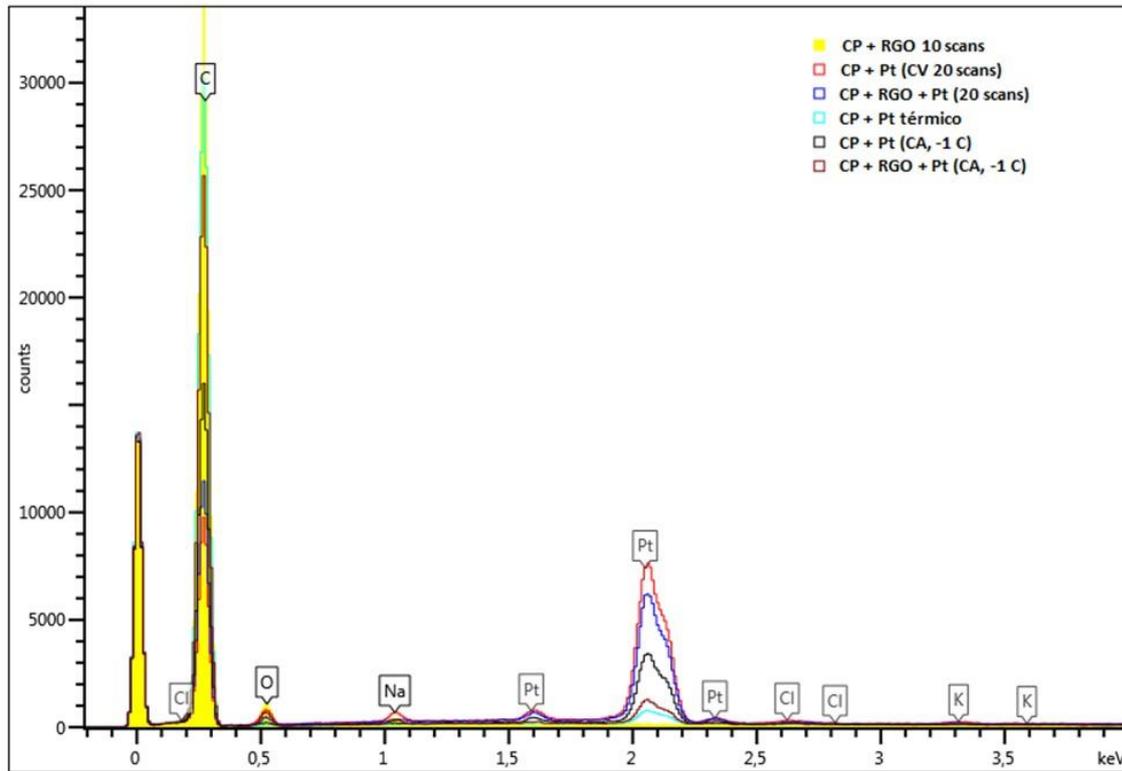


Figura 40. Comparación de los espectros EDX de electrodos de CP + RGO; CP + Pt obtenido mediante CV; CP + RGO + Pt obtenido mediante CV, CP + Pt térmico; CP + Pt obtenido mediante cronoamperometría; CP + RGO + Pt obtenido mediante cronoamperometría.

En la **Tabla 5** se muestra la comparación de la composición atómica de C, O y Pt y las ratios Pt/C y O/C que nos dan una indicación de la concentración relativa de Pt y O con respecto al componente mayoritario que es el C.

Teniendo en cuenta todas las muestras, la concentración relativa de Pt/C (%) sigue el siguiente orden en orden decreciente Pt/C (%):

- 1) CP + Pt (20 scans)
- 2) CP + RGO + Pt (20 scans)
- 3) CP + RGO + Pt (10 scans)
- 4) CP + Pt (CA, -1 C)
- 5) CP + Pt (10 scans)
- 6) CP + RGO + Pt (CA, -1 C)
- 7) CP + Pt térmico.

Tabla 5. Composición atómica de C, O y Pt y las ratios Pt/C y O/C de los diferentes electrodos sintetizados

Muestra	% Atomic			Ratios	
	C	O	Pt	Pt/C (%)	O/C (%)
CP + Pt 10 scans	97,37	1,49	1,14	1,17	1,53
CP + Pt 20 scans	89,72	6,17	3,25	3,62	6,88
CP + RGO + Pt 10 scans	90,39	7,47	1,57	1,74	8,26
CP + RGO + Pt 20 scans	93,87	3,23	2,72	2,90	3,44
CP + Pt (CA, -1C)	97,03	1,52	1,4	1,44	1,57
CP + RGO + Pt (CA, -1 C)	93,49	5,83	0,37	0,40	6,24
CP + Pt térmico	98,84	0,93	0,24	0,24	0,94
CP + RGO	90,58	9,04	-	-	9,98

4.3 Electrolisis

Mediante el procedimiento descrito en (3.3.5) se ha podido conocer la evolución de la concentración de los experimentos a lo largo del tiempo. A continuación, se muestra como ejemplo la evolución del electrodo CP + RGO + Pt a un potencial de 1,4V en un medio de NaCl + Na₂SO₄ y 20 ppm NPX.

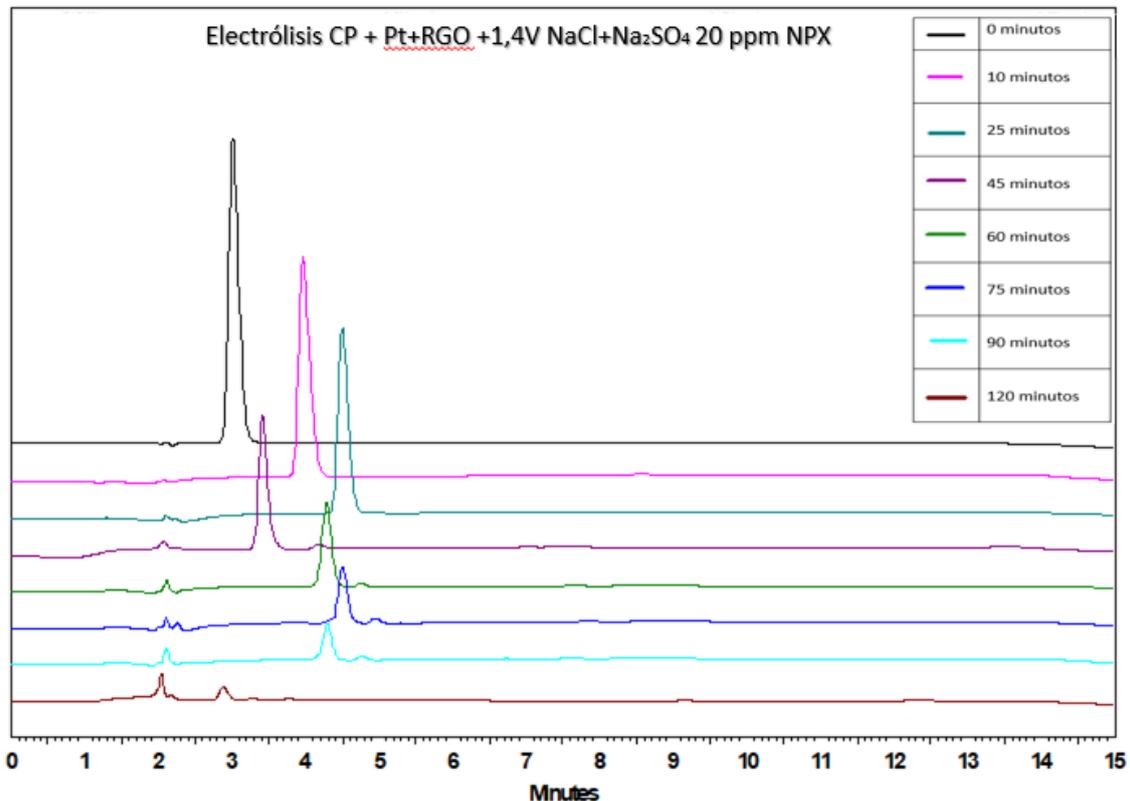


Figura 41. Electrólisis CP + RGO + Pt +1,4V NaCl+Na₂SO₄ 20 ppm NPX

En la **Figura 41**, se presenta la evolución de la concentración de NPX presente en la disolución a lo largo del tiempo, lo que queda reflejado en la gráfica con las diferentes áreas de los cromatogramas frente el tiempo. El mayor pico de color negro hace referencia al momento inicial en el que se midió la muestra (0 minutos), mientras tanto, el resto de las muestras se tomaron a distintos tiempos, dependiendo de la evolución del experimento (cada 15 min, 30 min, 60 min...), y reflejan la evolución progresiva de la disminución de NPX en disolución. Así, la última muestra de color marrón está tomada tras 120 minutos y muestra que la concentración de NPX se ha reducido notablemente (por debajo del 90 %), pues apenas existe el pico que refleja dicha concentración.

Cabe destacar que a pesar de que las condiciones del experimento siempre se mantienen constantes durante todos los ensayos, los picos del cromatograma salen en distintos tiempos, lo que puede deberse a cambios en la polaridad de la molécula de Naproxeno.

4.3.1 Resultados de Electrolisis

A partir de los datos recopilados a lo largo de los experimentos es posible calcular los parámetros de interés electroquímico y compararlos entre ellos: el tiempo y la corriente empleada en degradar el compuesto.

Durante los procesos de degradación, mediante el equipo HPLC, se obtiene el área del pico cromatográfico a lo largo de los experimentos. Esto ha permitido obtener gráficas que muestran la cinética de electrolisis de cada uno de los electrodos. En primer lugar, se representa el logaritmo neperiano (\ln) del área del pico (A) respecto el área del pico que había al inicio (A_0), frente el tiempo en min:

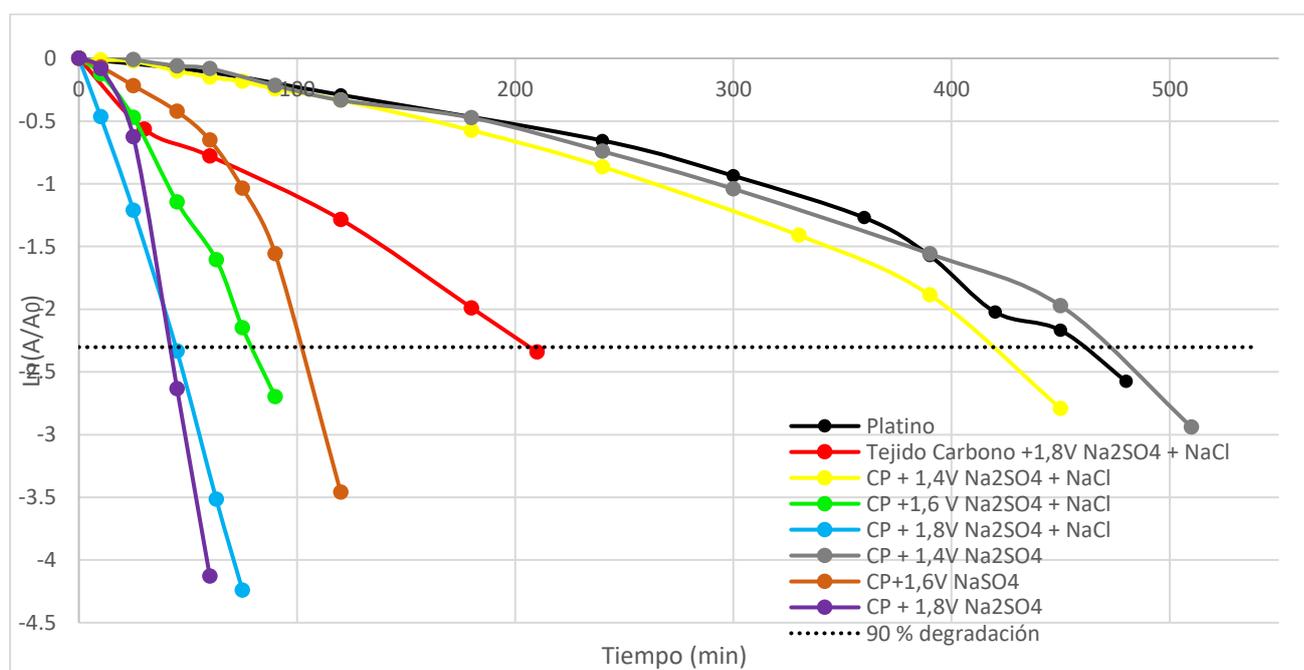


Figura 42. Cinética de electrolisis frente tiempo para el electrodo CP

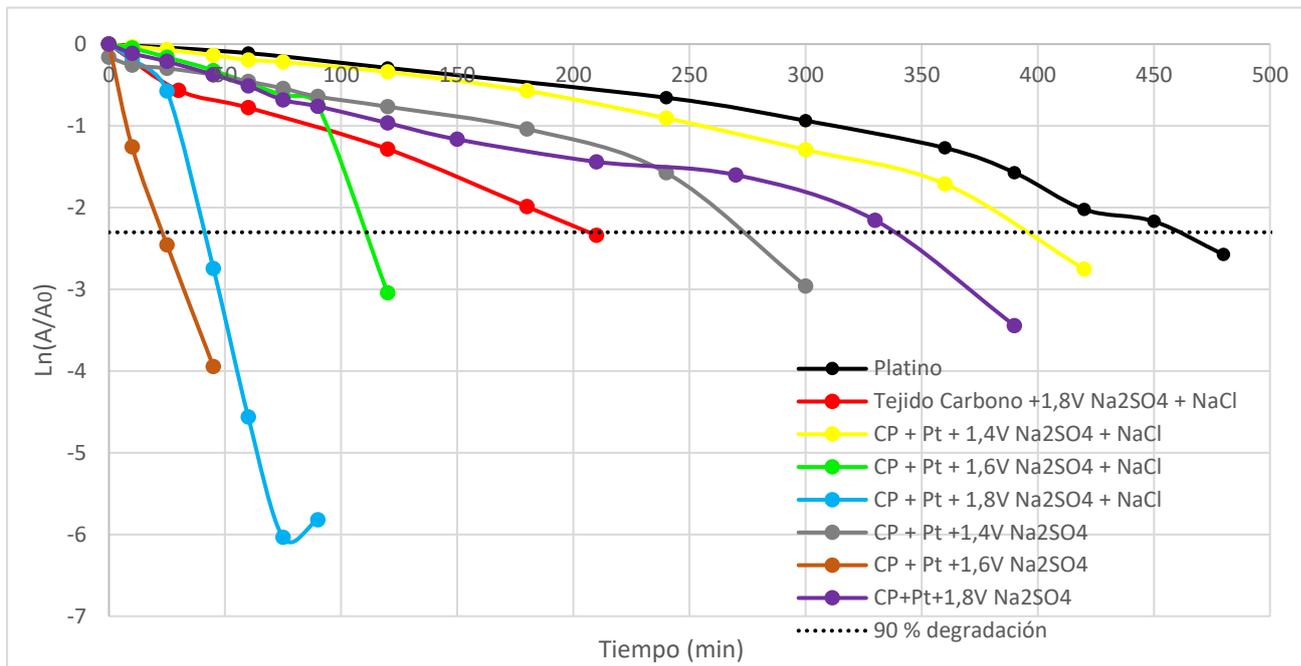


Figura 43. Cinética de electrolisis frente tiempo para el electrodo CP + Pt

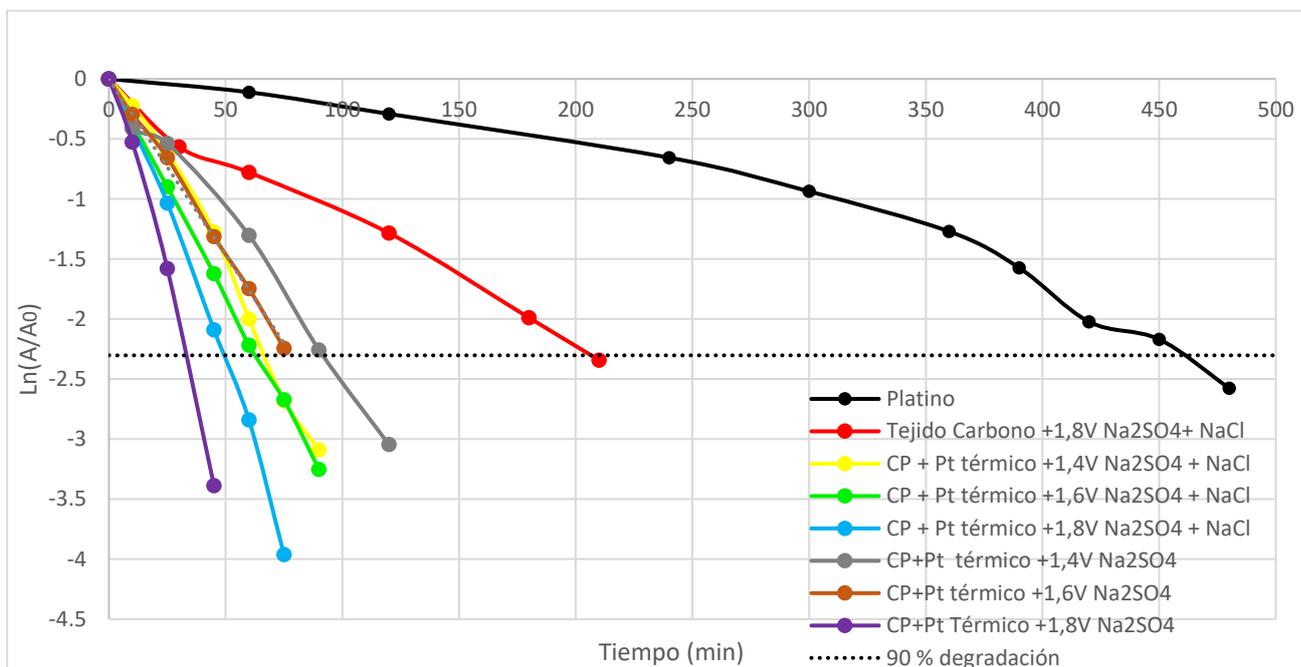


Figura 44. Cinética de electrolisis frente tiempo para el electrodo CP + Pt térmico

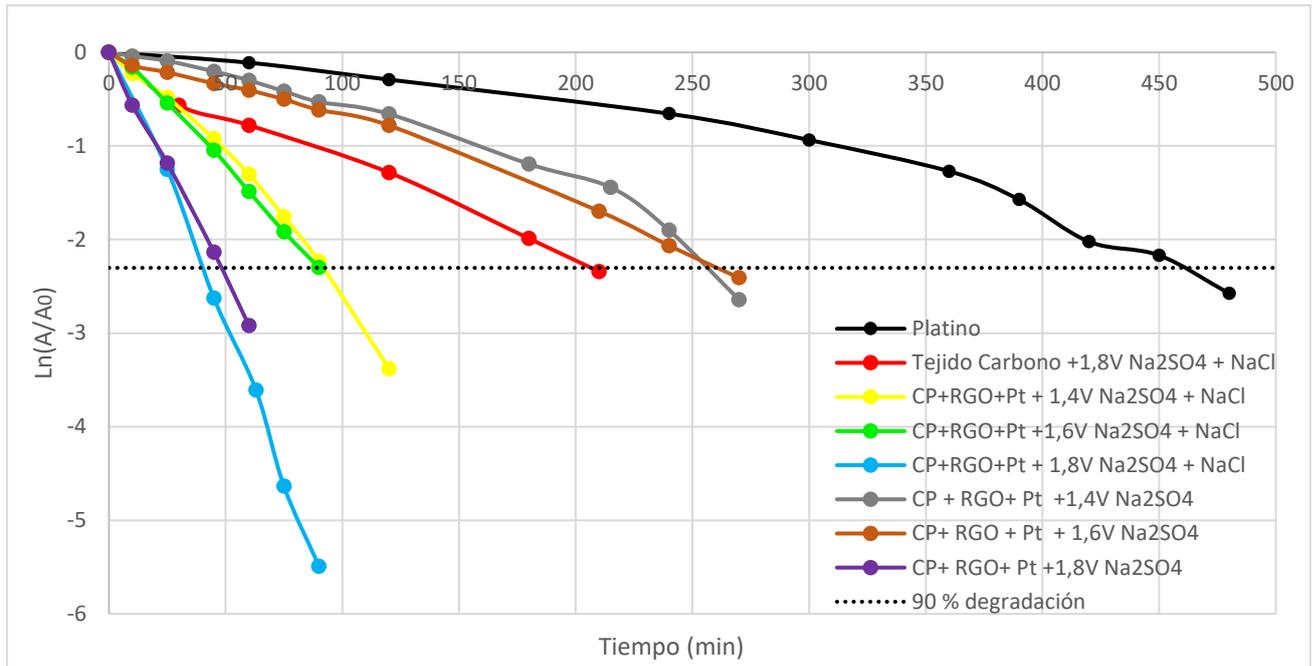


Figura 45. Cinética de electrolisis frente tiempo para el electrodo CP + RGO+ Pt

Se observa que, para todos los tipos de electrodos y para ambos medios: (1) NaCl + Na₂SO₄ y (2) Na₂SO₄ la degradación es más grande y tarda menor tiempo a mayor voltaje, pues se utiliza mayor cantidad de energía.

Mientras tanto, por otro lado, conociendo la corriente empleada en cada experimento, se representa el Ln(A/A₀) frente la carga en Q (A·h/L) ya mencionada:

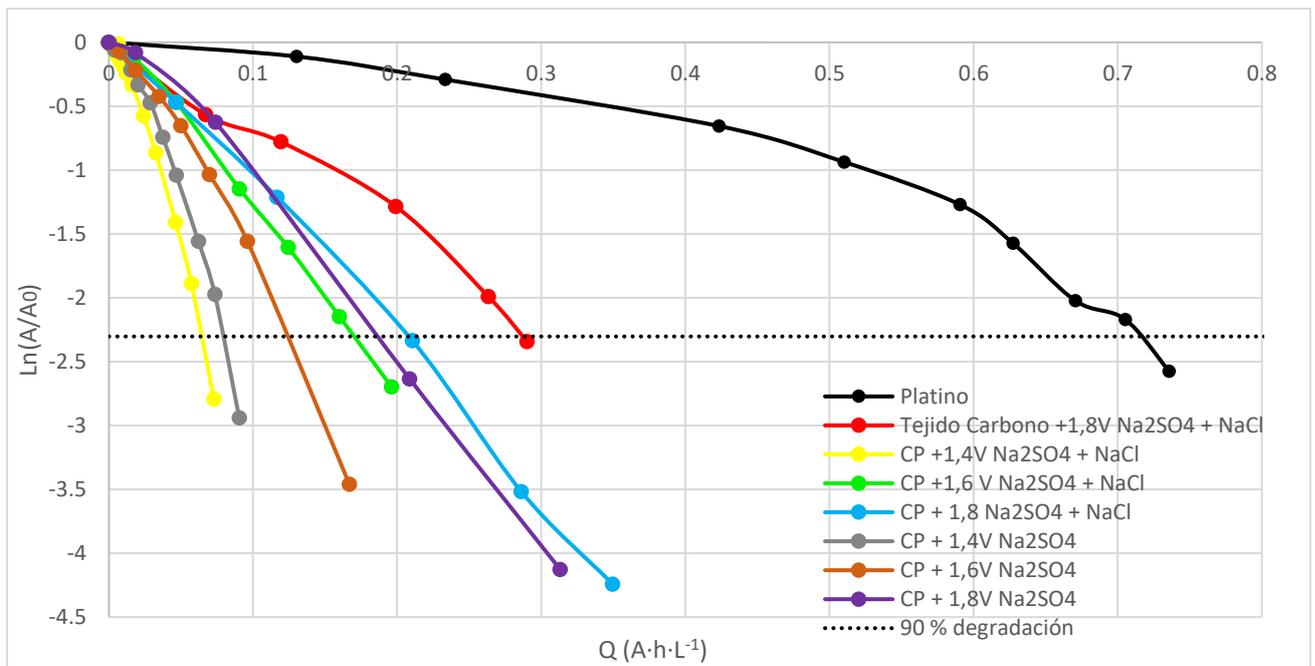


Figura 46. Cinética de electrolisis frente corriente para el electrodo CP

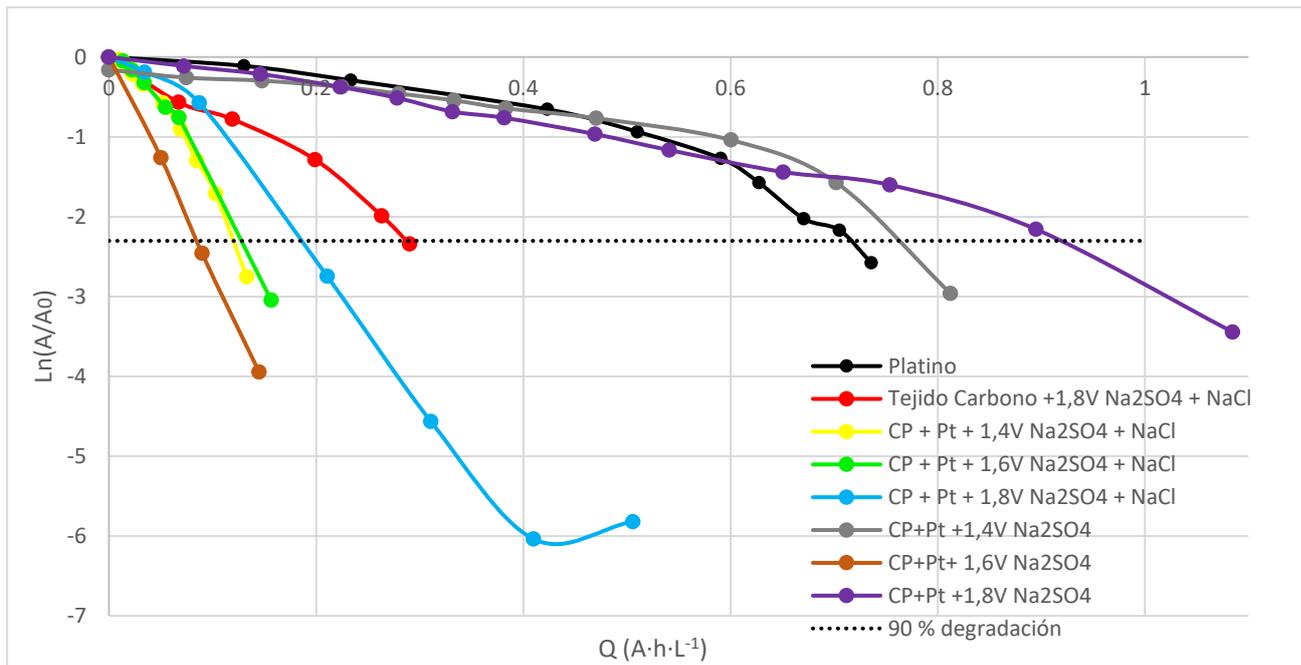


Figura 47. Cinética de electrolisis frente corriente para el electrodo CP + Pt

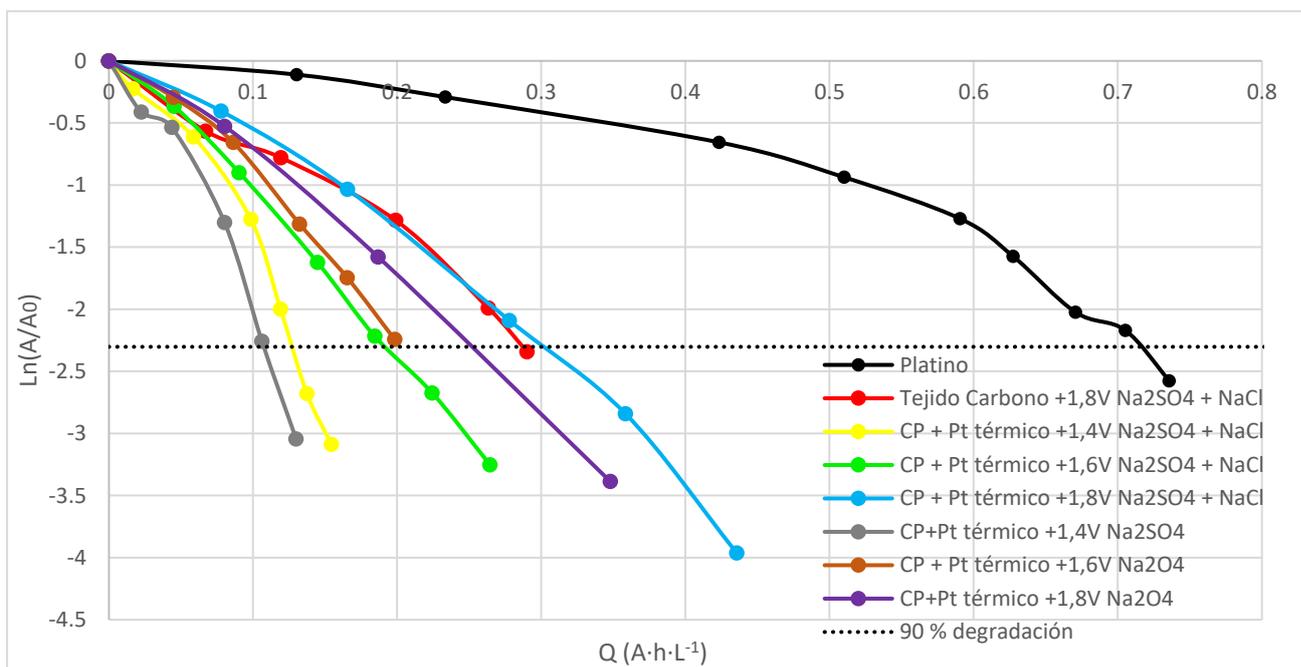


Figura 48. Cinética de electrolisis frente corriente para el electrodo CP + Pt térmico

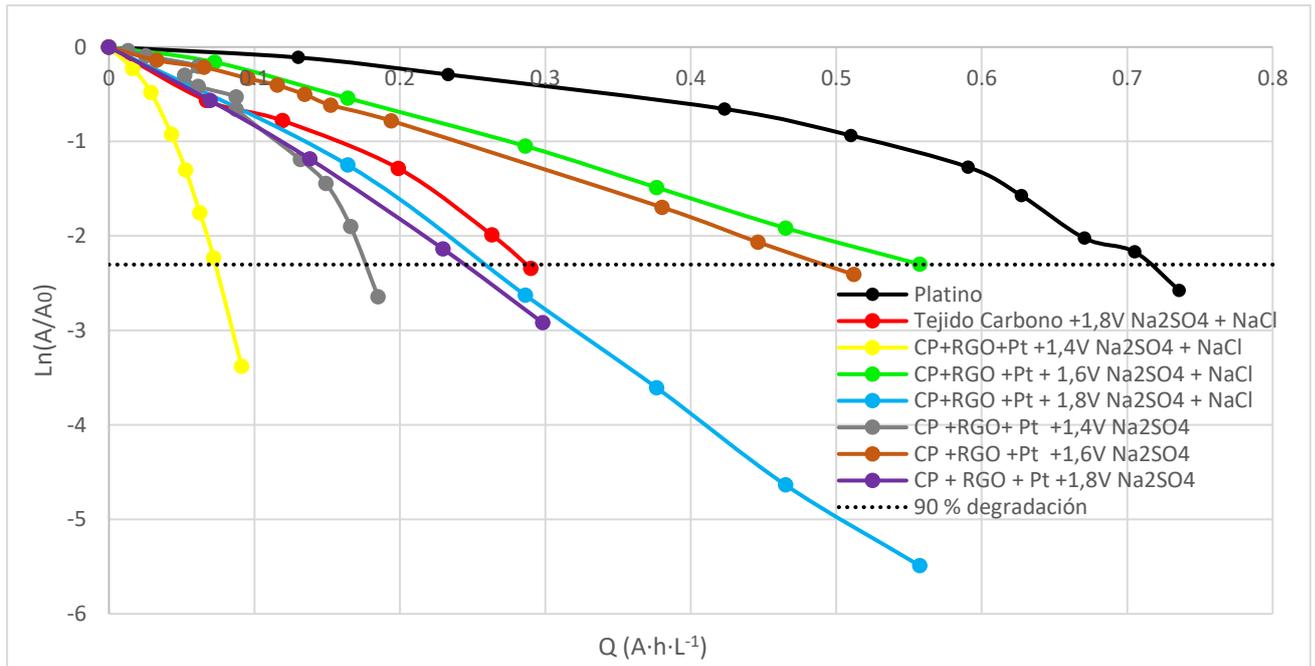


Figura 49. Cinética de electrolisis frente corriente para el electrodo CP + RGO +Pt

En dichos gráficos se observa que los experimentos en los que se ha empleado un voltaje de 1,8 V se ha utilizado un alto valor de carga y han disminuido la concentración notablemente del compuesto, sin embargo, también existen otros electrodos que utilizan menos carga y reducen notablemente la concentración del NPX en disolución, como es el caso de los electrodos que han empleado un voltaje de 1,6V.

Así pues, conociendo las cinéticas de electrolisis de los electrodos frente la carga y el tiempo, el objetivo primordial del proyecto ha sido encontrar el electrodo óptimo: electrodo que emplee poca carga y poco tiempo. A continuación, se muestran los gráficos en los que se ha comparado el comportamiento de cada electrodo para un mismo potencial:

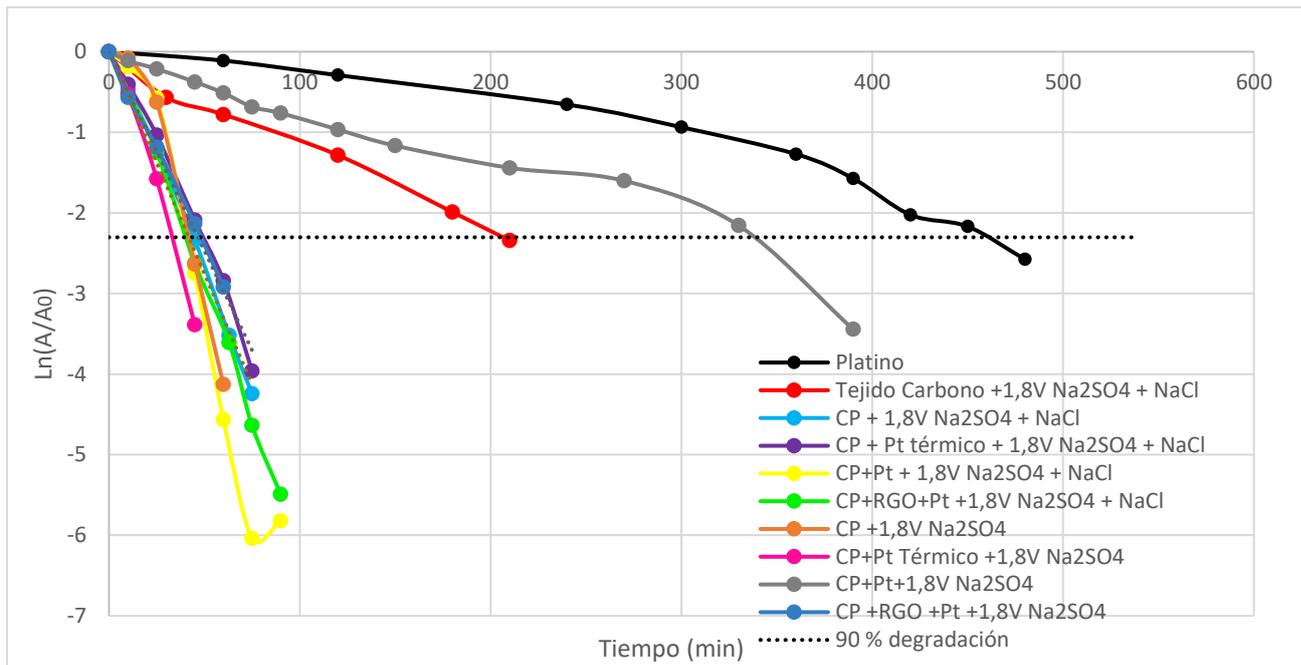


Figura 50. Comparación de la electrólisis de tiempo a un potencial de 1,8V

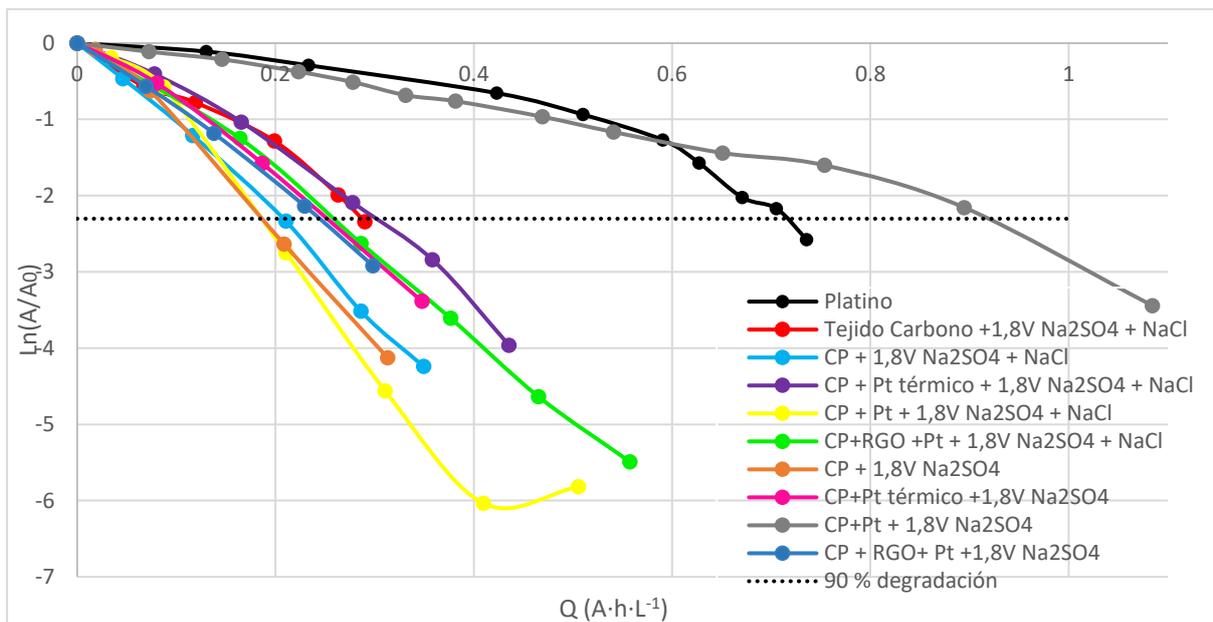


Figura 51. Comparación de la electrólisis de corriente a un potencial de 1,8V

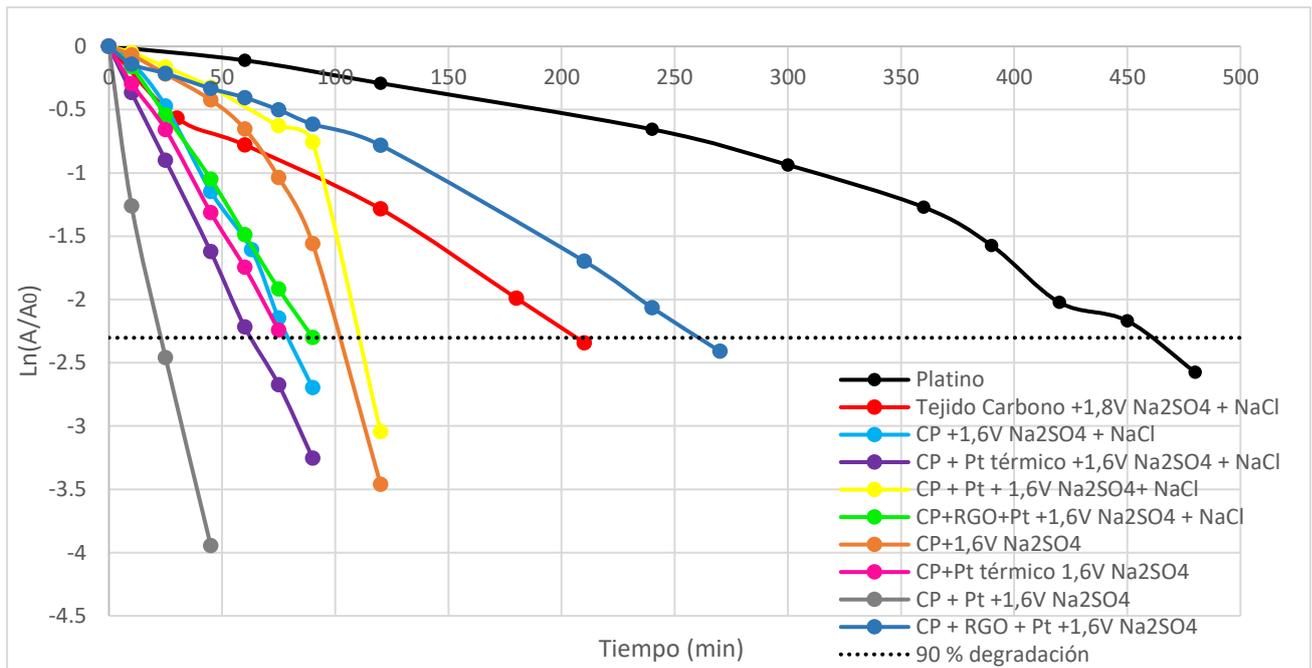


Figura 52..Comparación de la electrólisis de tiempo a un potencial de 1,6 V

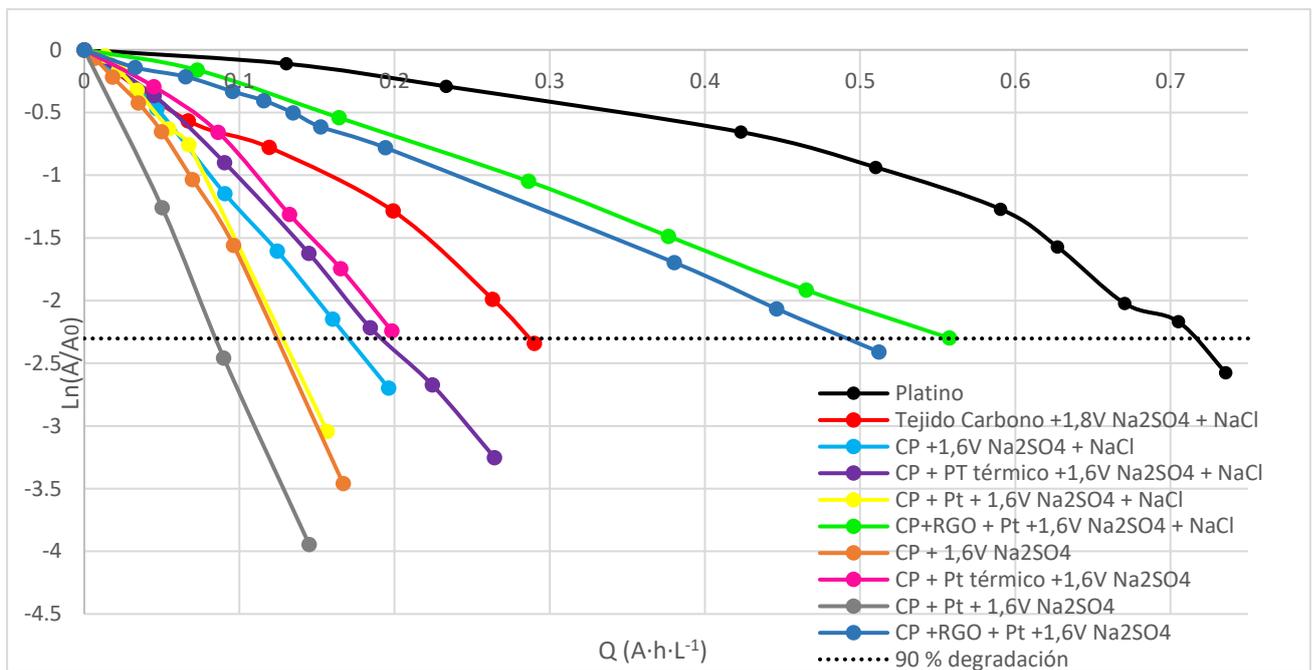


Figura 53.Comparación de la electrólisis de corriente a un potencial de 1,6 V

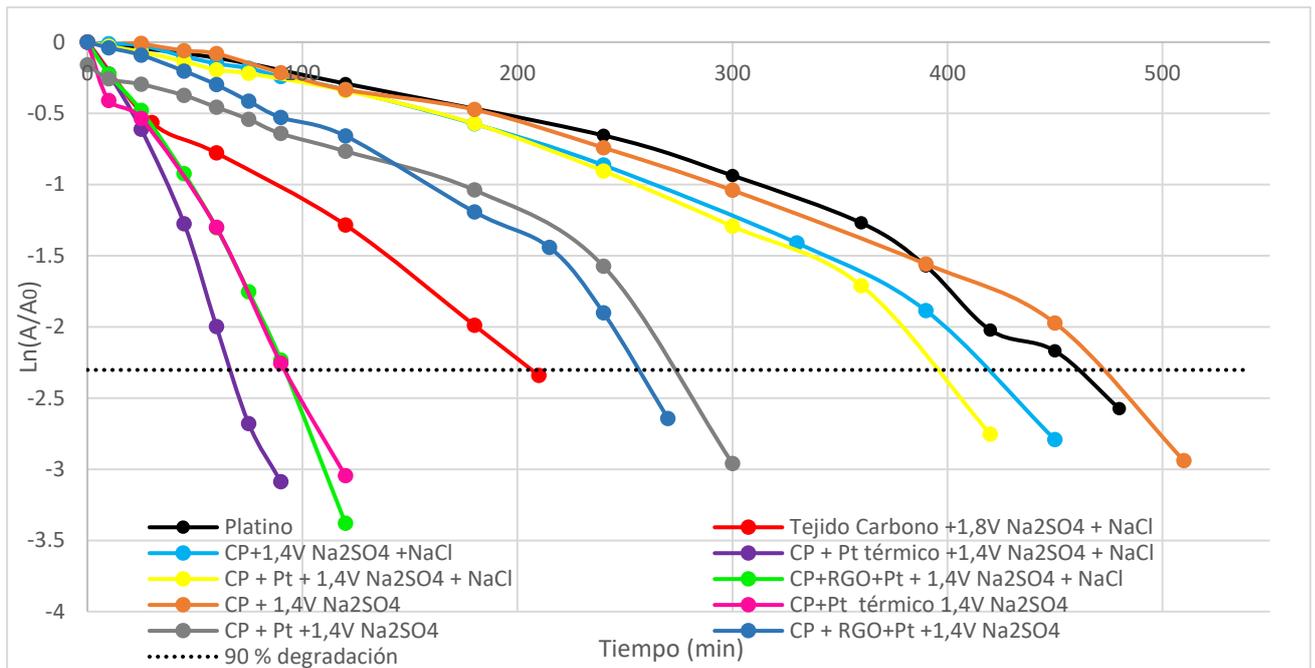


Figura 54. Comparación de la electrólisis de tiempo a un potencial de 1,4 V

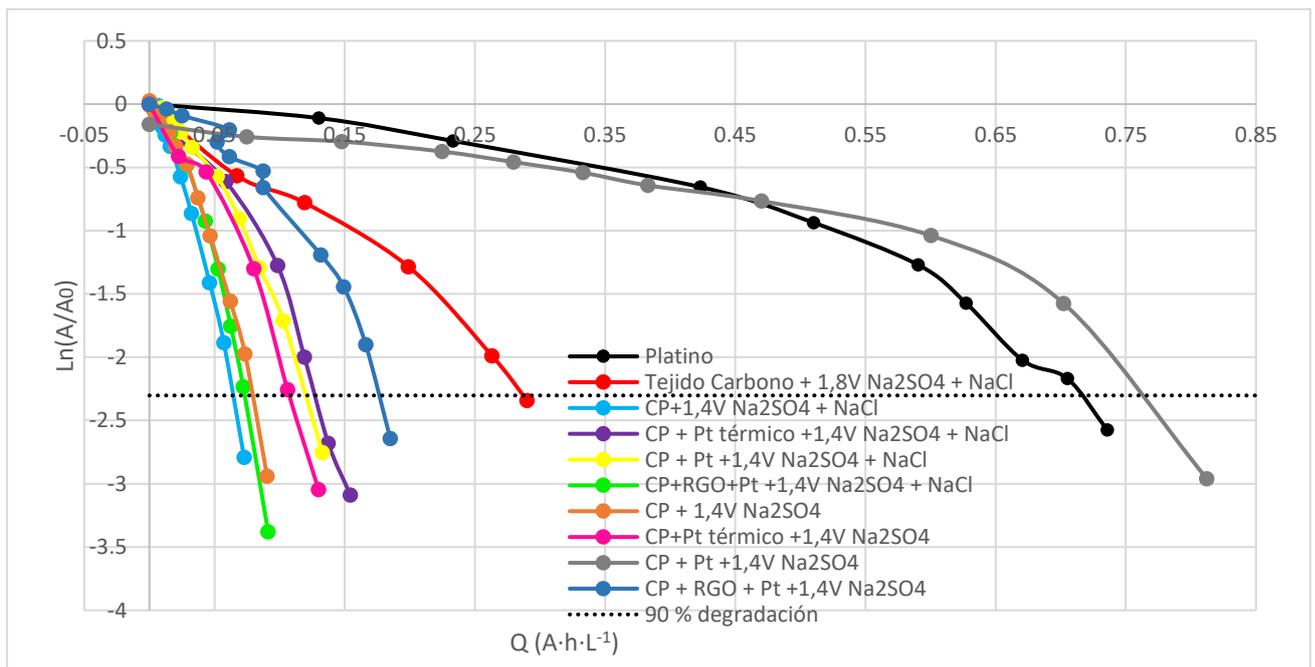


Figura 55. Comparación de la electrólisis de corriente a un potencial de 1,4 V

Así, de acuerdo con la **Tabla 6** se han obtenido los valores de la constante cinética K para cada electrodo. Para las dos cinéticas de electrólisis mencionadas se han establecido los siguientes nombres: K_Q : (1) constante cinética frente el tiempo y K_t (2) constante cinética frente la carga pasada, y para cada medio: (1) $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ y (2) Na_2SO_4 .

En este caso, respecto la carga pasada, interesa que el valor de K_Q en valor absoluto sea mayor puesto que este representa que se ha degradado una mayor parte de compuesto, pero con una menor cantidad de carga. Mientras tanto, en el caso de la cinética respecto del tiempo, también interesa que el valor de K_t en valor absoluto sea lo mayor posible. Pues, esto representará que se ha degradado una mayor cantidad de compuesto en poca cantidad de tiempo. Así, se ha establecido un ranking para cada tipo de cinética que ha permitido ordenar los diferentes experimentos. Se le ha asignado un valor del 1 al 24 a cada electrodo, siendo el 1 el que mayor valor absoluto tiene de K_Q y de K_t respectivamente; y el 24 el que menor valor absoluto tiene.

Finalmente, la suma de ambos rankings ha permitido ordenar los electrodos de menor a mayor valor de ranking. Lo que significa en realidad, que los electrodos se han ordenado de mayor a menor optimización. Así pues, tal y como se muestra en la **Tabla 6**, a lo largo de los experimentos se ha demostrado que el electrodo óptimo para la degradación de NPX en disolución, es un electrodo de CP recubierto con platino, en un medio de Na_2SO_4 y a un voltaje de 1,6V.

Además, también en la **Tabla 6** se ha incluido en el consumo energético que ha consumido cada electrodo en el proceso de electrolisis. Este se ha calculado de acuerdo con la **Ec. 9**.

Tabla 6. Orden de los electrodos

Electrolisis	EEO ($K_w \cdot h / m^3$)	K en $\ln(A/A_0)$ vs Q	K en $\ln(A/A_0)$ vs t	Ranking Q	Ranking tiempo	Suma ranking T + Q
CP + Pt 1,6 V Na_2SO_4	0,232	-27,079	-0,0915	3	1	4
CP + Pt 1,8 V $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	0,910	-13,028	-0,0692	11	4	15
CP + Pt + RGO 1,4 V $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	0,128	-30,45	-0,0253	2	14	16
CP + Pt + RGO 1,4 V Na_2SO_4	0,259	-10,464	-0,077	15	2	17
CP 1,8 V Na_2SO_4	0,375	-12,823	-0,0603	12	5	17

CP + Pt térmico 1,4 V Na ₂ SO ₄ + NaCl	0,216	-17,751	-0,0336	7	11	18
CP 1,8 V Na ₂ SO ₄ + NaCl	0,629	-11,903	-0,0551	13	7	20
CP + Pt térmico 1,4 V Na ₂ SO ₄	0,182	-20,878	-0,0248	5	16	21
CP + Pt térmico 1,8 V Na ₂ SO ₄	0,626	-9,3341	-0,0717	19	3	22
CP + Pt térmico 1,6 V Na ₂ SO ₄ + NaCl	0,423	-11,874	-0,0494	14	8	22
CP + Pt + RGO 1,8 V Na ₂ SO ₄ + NaCl	1,003	-9,684	-0,0599	17	6	23
CP 1,6 V Na ₂ SO ₄ + NaCl	0,314	-13,302	-0,0279	10	13	23
CP 1,6 V Na ₂ SO ₄	0,267	-18,491	-0,0202	6	17	23
CP 1,4 V Na ₂ SO ₄ + NaCl	0,102	-33,163	-0,0049	1	24	25
CP + Pt 1,6 V Na ₂ SO ₄ + NaCl	0,251	-17,046	-0,0162	8	18	26
CP + Pt + RGO 1,8 V Na ₂ SO ₄	0,537	-9,4456	-0,0483	18	10	28
CP + Pt térmico 1,6 V Na ₂ SO ₄	0,317	-10,439	-0,0293	16	12	28

CP + Pt térmico 1,8V Na ₂ SO ₄ + NaCl	0,127	-26,978	-0,0044	20	9	29
CP 1,4V Na ₂ SO ₄	0,784	-8,226	-0,0494	4	26	30
CP + Pt 1,4V Na ₂ SO ₄ + NaCl	0,186	-16,821	-0,005	9	23	32
CP + Pt + RGO 1,6V Na ₂ SO ₄ + NaCl	0,892	-4,001	-0,025	23	15	38
Tejido de Carbono	0,522	-7,5064	-0,0112	21	19	40
CP + Pt + RGO 1,6V Na ₂ SO ₄	0,820	-4,5036	-0,0083	22	20	42
CP + Pt 1,4V Na ₂ SO ₄	0,186	-2,4188	-0,0079	26	21	47
CP + Pt 1,8V Na ₂ SO ₄	0,910	-2,487	-0,0075	25	22	47
Platino	1,324	-2,6836	-0,0044	24	25	49

4.4 Micrografías y análisis EDX de los electrodos tras las electrolisis en medio sulfato

En la **Figura 56** se muestran las micrografías a diferentes aumentos (x200, x5.000, x10.000) de los electrodos de CP tras realizar electrolisis de 20 ppm de naproxeno en medio sulfato. Los cambios que se producen tras la electrolisis se pueden observar sobre todo a 100.000 aumentos. Originalmente el CP presenta una superficie bastante lisa con algunas estrías que pueden deberse al proceso de extrusión que se emplea en la obtención de las fibras de poliacrilonitrilo que suelen emplearse como precursoras de las fibras de carbono [44]. Tras las electrolisis, en todos los potenciales empleados puede observarse un aumento de la rugosidad superficial. Ello se debe a que parte del carbono es oxidado durante la electrolisis. El aumento de rugosidad es más notable al potencial más alto (1,8 V). En las micrografías a bajos aumentos (x 200) se

puede observar la rotura de algunas de las fibras, debido probablemente a la agitación empleada durante la electrolisis o a un efecto adicional como consecuencia de la oxidación.

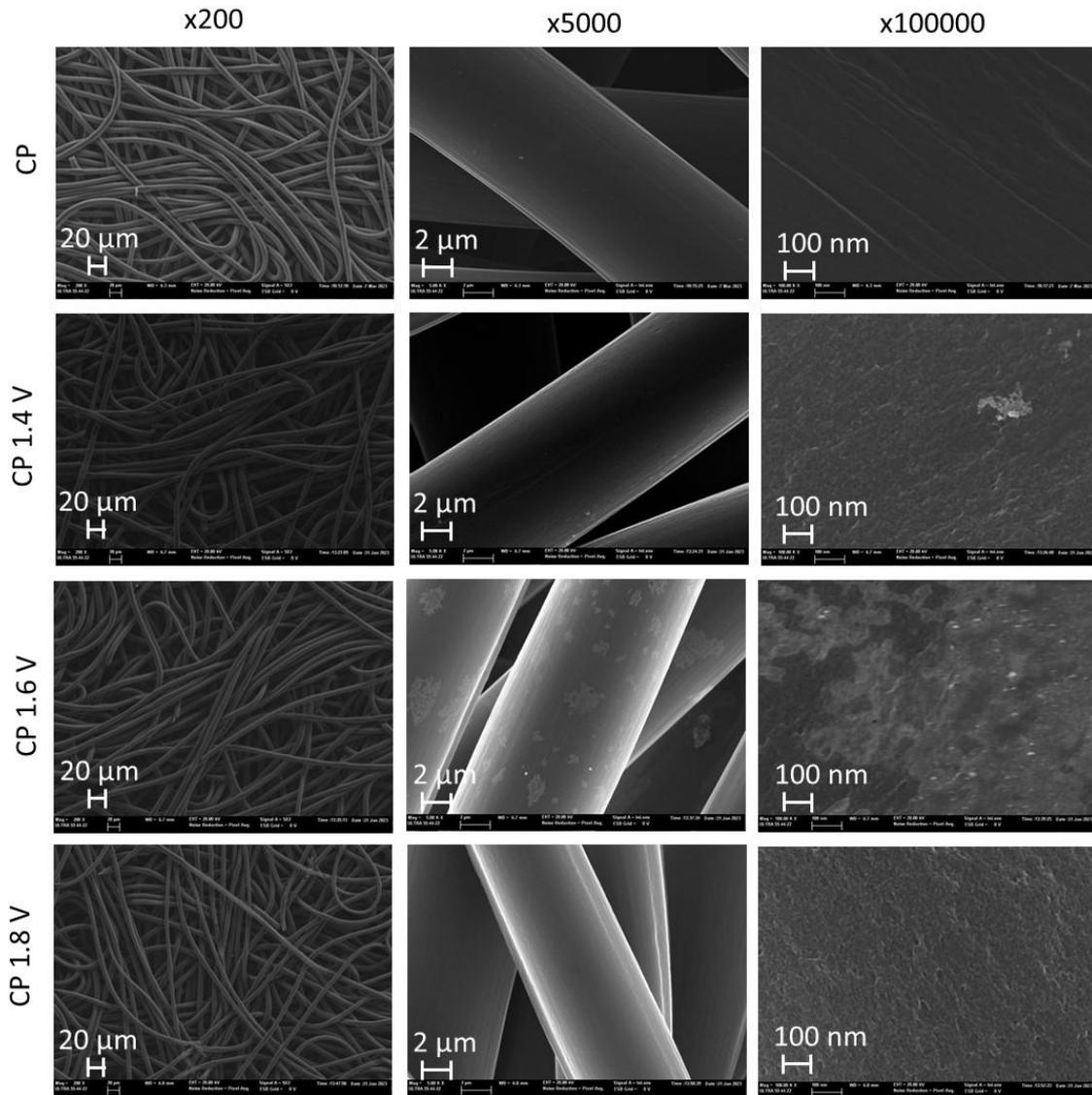


Figura 56. Micrografías FESEM de electrodos de CP antes y después de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na_2SO_4 a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltaje de aceleración 20 kV.

En la **Figura 57** se muestran las micrografías de los electrodos de CP + Pt obtenido térmicamente a 200, 5.000 y 10.000 aumentos. Debido al tamaño de las nanopartículas de Pt obtenidas mediante este método que está entre 5 y 20 nm, solo pueden ser observadas con una alta magnificación (x100.000). Tras las electrolisis a 1,4 V y 1,6 V se pueden observar todavía nanopartículas de Pt en la superficie del CP, si bien su presencia se ha visto disminuida en algunas zonas. En el caso del potencial de 1,8 V, las nanopartículas de Pt han desaparecido casi por completo de la superficie del CP y su presencia es testimonial. Por tanto 1,8 V parece ser un potencial excesivo para realizar las electrolisis con este tipo de electrodos. Cabe recordar

que el Pt es un catalizador de la oxidación y es también capaz de promover la oxidación del carbono que se encuentra rodeando a las nanopartículas de Pt.

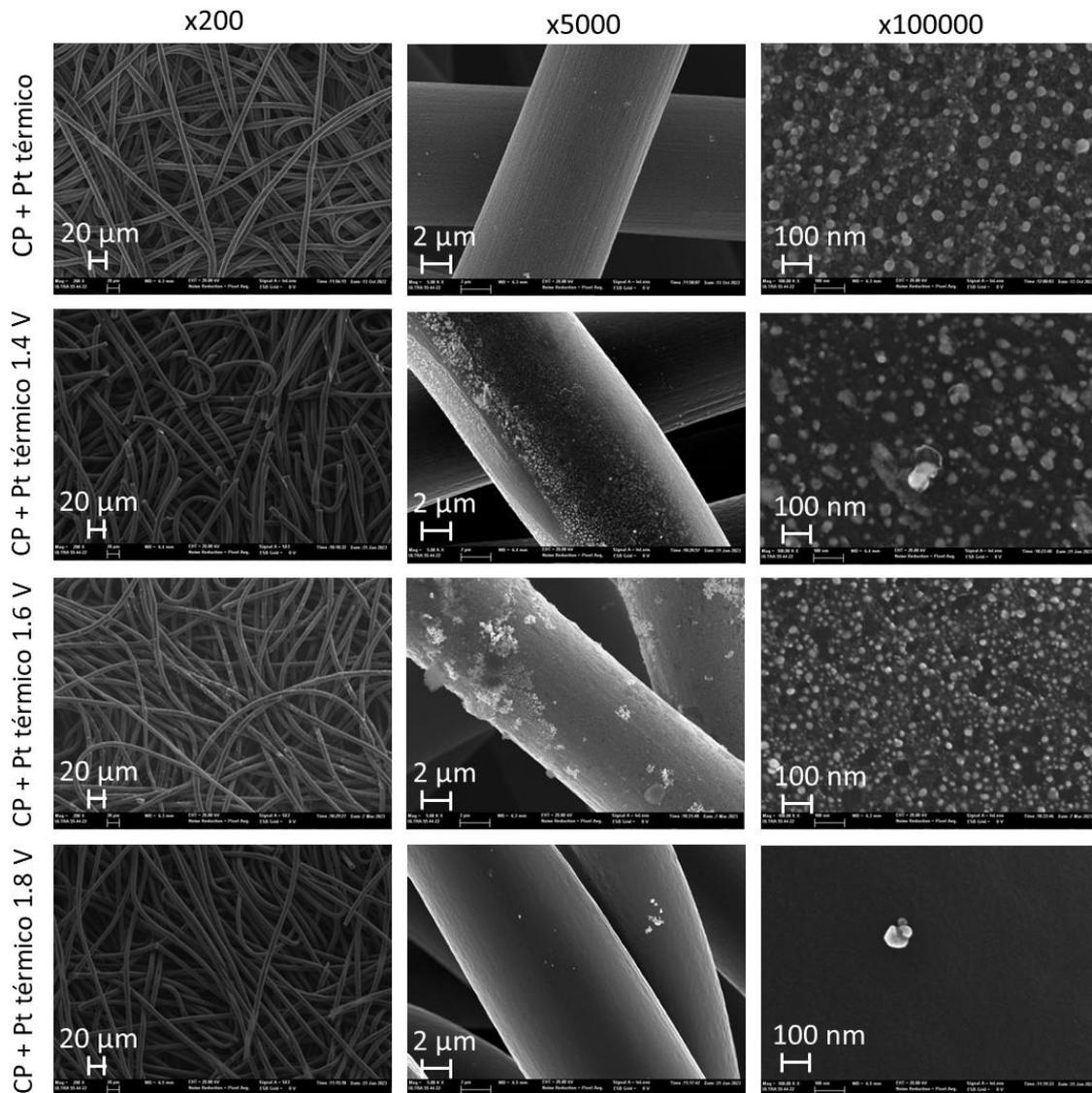


Figura 57. Micrografías FESEM de electrodos de CP + Pt térmico antes y después de electrolisis de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na_2SO_4 a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltaje de ace

En la **Figura 58** se muestran las micrografías de los electrodos de CP recubiertos con RGO y Pt a 200, 5.000 y 100.000 aumentos antes y después de realizar las electrolisis de NPX a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Si se compara el electrodo recubierto antes y después de las electrolisis, se puede observar que la presencia de Pt disminuye en en cierto grado sobre los electrodos que se han empleado en las electrolisis de 1,4 V y 1,6 V. En estos casos parece que se eliminan sobre todo los agregados de RGO superficiales que se encuentran en zonas interfibrilares. La presencia de Pt es notable sobre las fibras. Sin embargo, en el caso de la electrolisis a 1,8 V, la mayoría del Pt ha sido eliminado de la superficie del CP y solo se puede observar en alguna zona aislada. Como en el caso del Pt térmico, el potencial de 1,8 V parece ser excesivo para este tipo de

electrodos. A 100.000 aumentos además se puede observar claramente el aumento de rugosidad de la superficie del CP, debido a la oxidación del carbono.

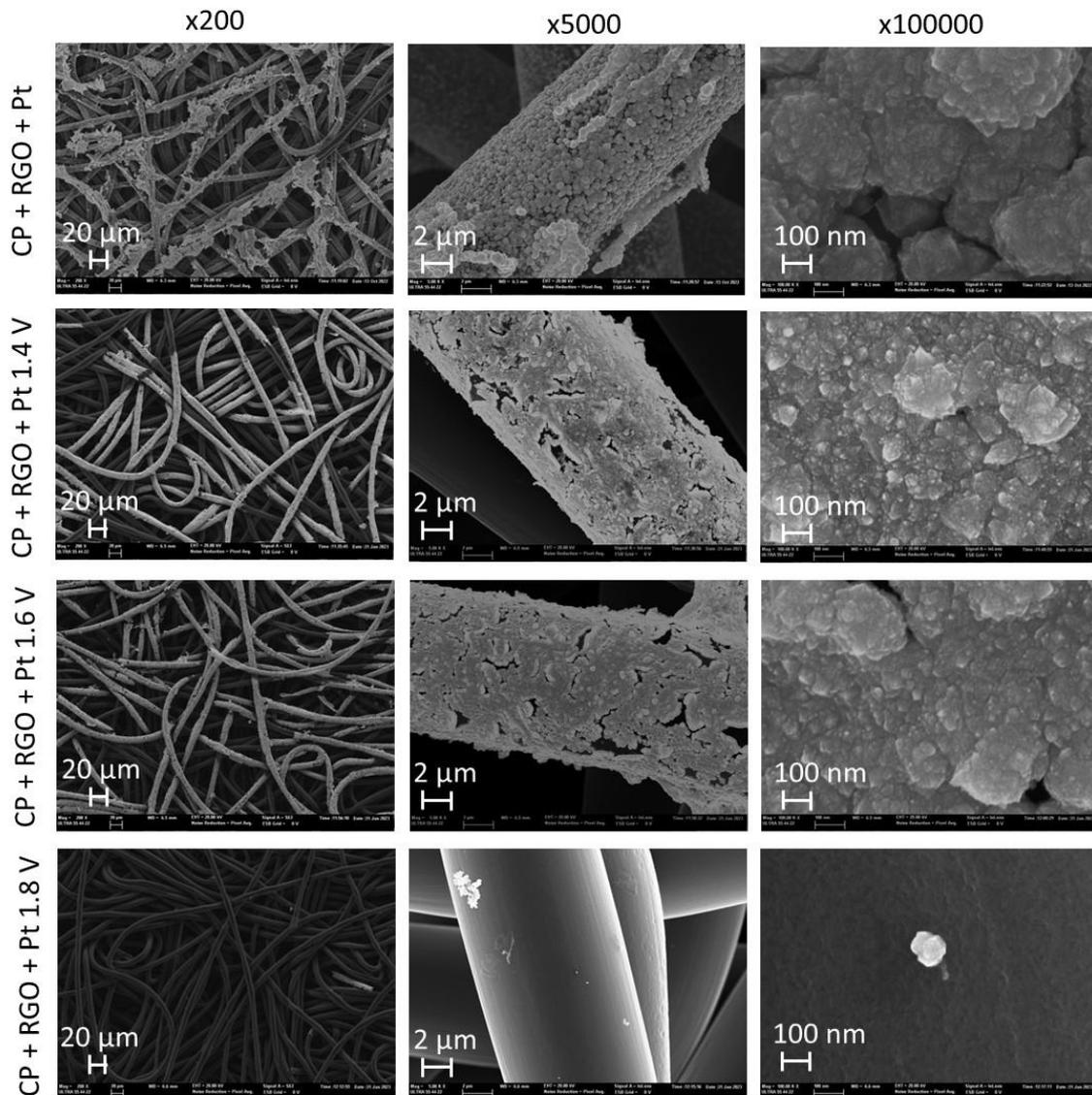


Figura 58. Micrografías FESEM de electrodos de CP + RGO + Pt antes y después de electrolisis de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na_2SO_4 a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltaje de acale

La **Figura 59** muestra las micrografías a 200, 5.000 y 100.000 aumentos de los electrodos de CP recubiertos directamente con Pt antes y después de realizar las electrolisis de NPX a 1,4 V se puede apreciar una pérdida notable del recubrimiento de Pt. Esta pérdida parece ser menor a 1,6 V donde se observa una mayor presencia de Pt. A 1,8 V como en los casos anteriores se produce la eliminación de la mayoría del recubrimiento debido a la oxidación del CP. El aumento de rugosidad es muy marcado en este caso como se puede observar a 100.000 aumentos.

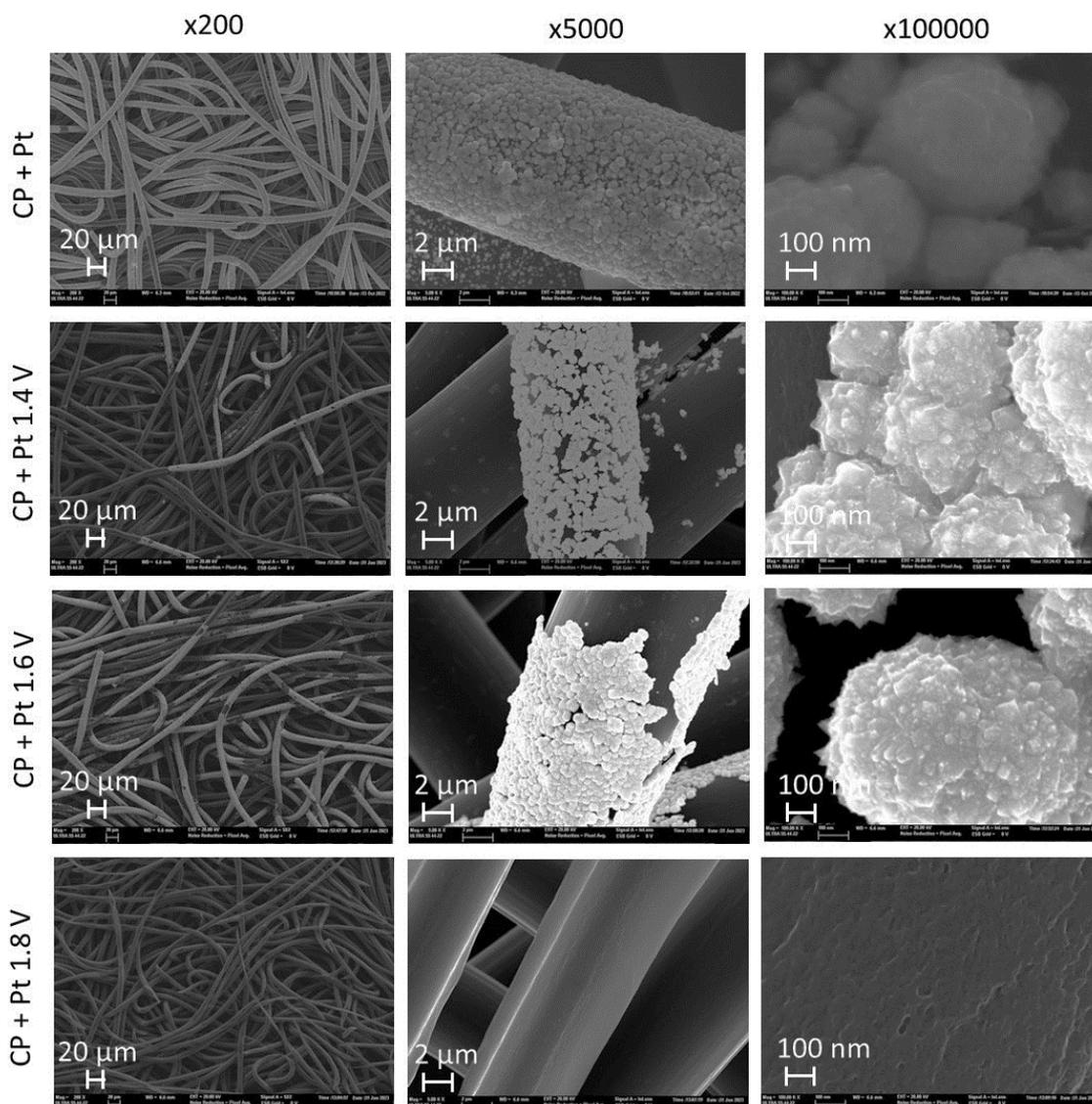


Figura 59. Micrografías FESEM de electrodos de CP + Pt antes y después de electrolisis de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na_2SO_4 a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltaje de aceleración

La **Figura 60** muestra los análisis EDX de los electrodos de CP y CP + Pt térmico tras las electrolisis de NPX en medio sulfato a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. En el caso del CP se puede observar la aparición de oxígeno en un porcentaje de un 1 % atómico para 1,4 V y 1,6 V. Cabe destacar que en el análisis del CP sin modificar, no se detectó O. En el caso de 1,8 V no aparece oxígeno. Ello puede deberse a que el carbono que se oxida pase directamente a disolución o a fase gaseosa. En el caso de los electrodos de CP + Pt térmico en todos ellos se observa la presencia de Pt, aunque a 1,8 V se reduce de forma considerable su presencia. El contenido de Pt en el caso de estos electrodos es más bajo debido al pequeño tamaño de las nanopartículas de Pt. La carga másica de este tipo de electrodos se encuentra en $0,18 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (mucho menor que con el resto de electrodos como se pudo observar en los análisis EDX). Se observa para todos los electrodos que el porcentaje atómico de oxígeno se encuentra cerca del 1 %, valor similar al

que tenían inicialmente este tipo de electrodos (0,91 %). En el caso de 1,8 V este porcentaje es mayor (1,27 %), lo que indica una mayor oxidación del carbono.

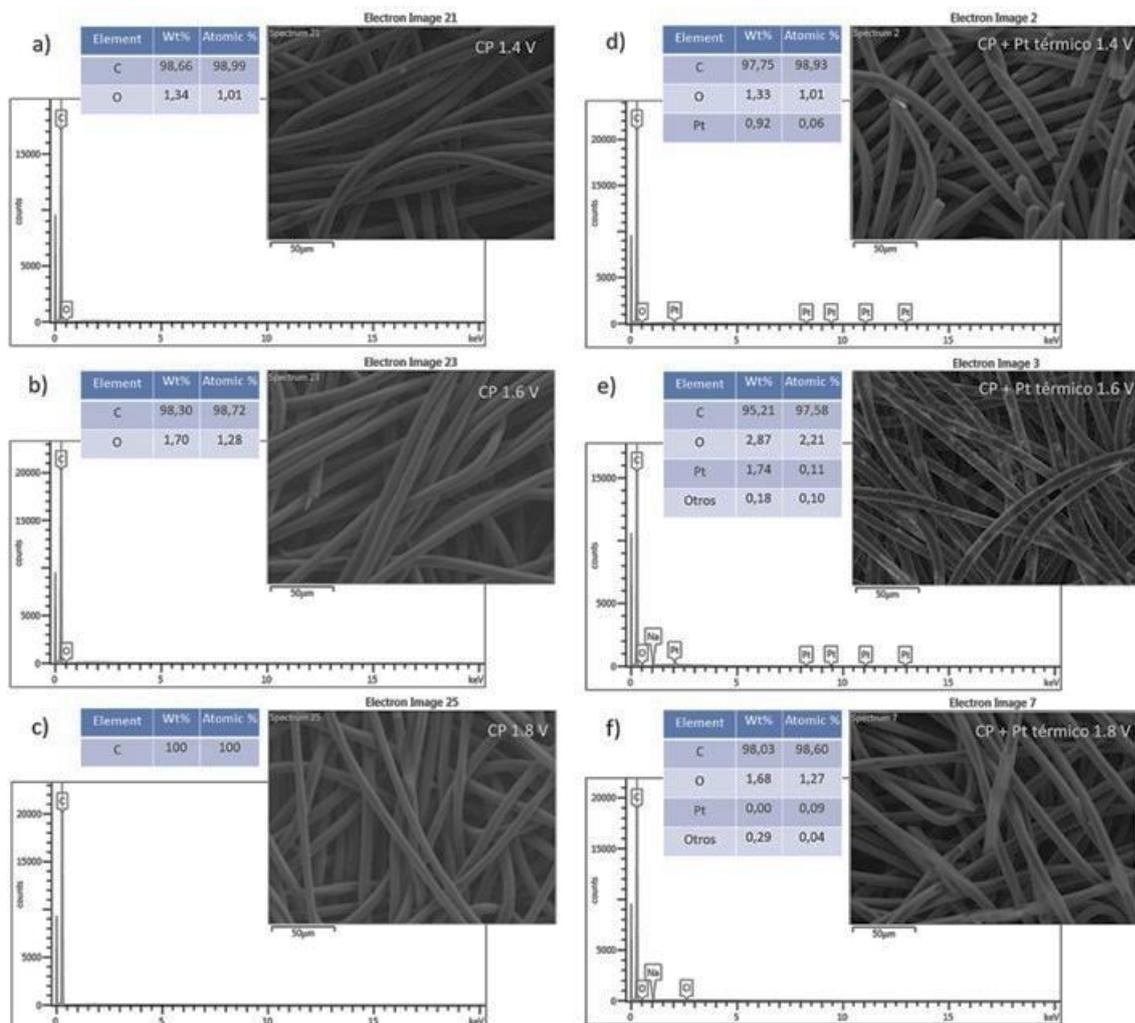


Figura 60. Espectros EDX, composición en peso y atómica y micrografía de electrodos tras electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na_2SO_4 : a) CP 1,4 V, b) CP 1,6 V, c) CP 1,8, d) CP + Pt térmico 1,4 V, e) CP + Pt térmico 1,6 V f) CP + Pt térmico 1,8 V.

La **Figura 61** muestra los análisis EDX de los electrodos de CP + RGO + Pt y CP + Pt tras las electrolisis de NPX en medio sulfato a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. En el caso del CP + RGO + Pt se puede observar que los recubrimientos de Pt se mantienen a 1,4 V y 1,6 V, con un porcentaje atómico de Pt del 2,57 % y 2,30 %, respectivamente (similar al porcentaje inicial del 2,72 %). Sin embargo, a 1,8 V se produce la eliminación completa del Pt de la superficie del CP.

En el caso de los electrodos de CP + Pt, a 1,4 V hay una disminución del contenido de Pt atómico (0,51 %) respecto a la muestra sin electrolisis (3,62 %). En el caso de la electrolisis a 1,6 V, esta disminución es menor y se sitúa en el 2,71 %. A 1,8 V se produce la eliminación

completa del Pt de la superficie del CP, además no se observa la presencia de O, por lo que parece que el C oxidado pasa a la disolución.

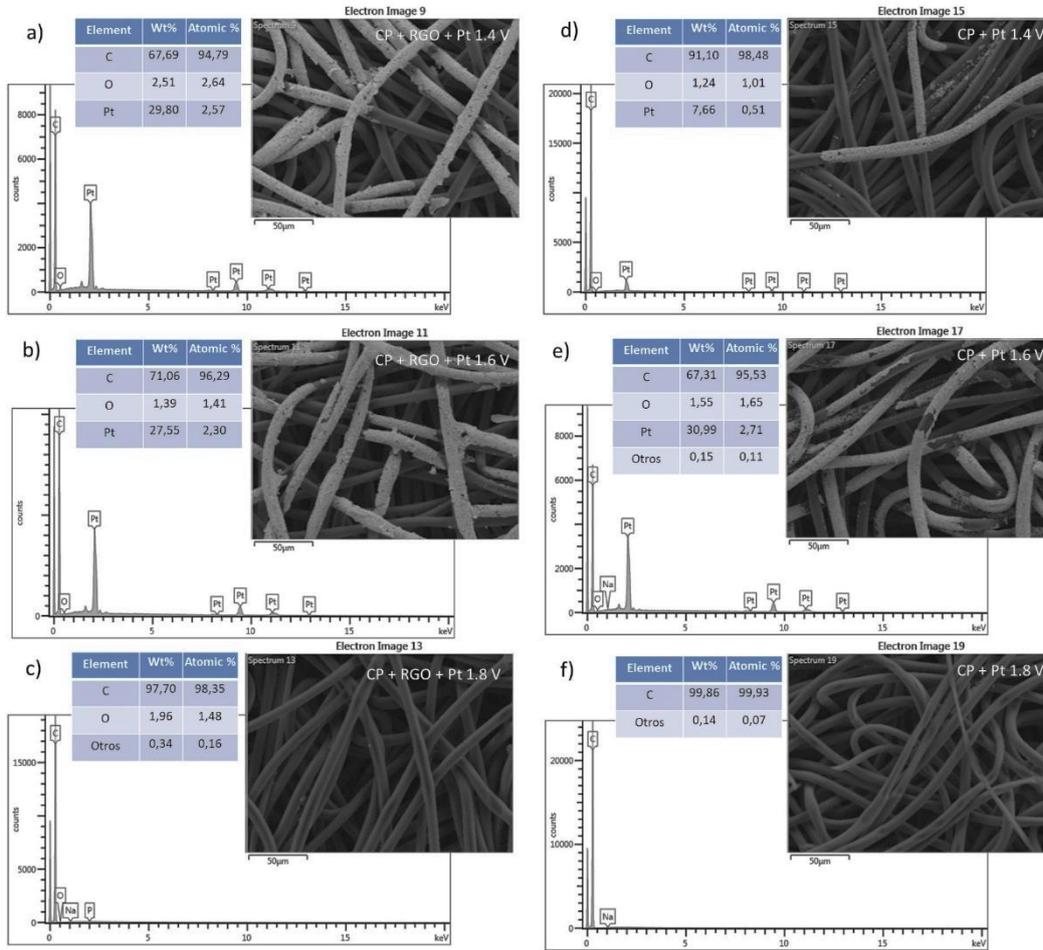


Figura 61. Espectros EDX, composición en peso y atómica y micrografía de electrodos tras electrolisis de NPX 20 mg/l en medio Na_2SO_4 : a) CP + RGO + Pt 1,4 V, b) CP + RGO + Pt 1,6 V, c) CP + RGO + Pt 1,8 V, d) CP + Pt 1,4 V, e) CP + Pt 1,6 V, f) CP + Pt 1,8 V.

En la **Tabla 7** se muestra la comparación de la composición atómica de C, O y Pt y las ratios Pt/C y O/C de los diferentes electrodos antes y tras las electrolisis en medio Na_2SO_4 .

Tabla 7. Composición atómica de C, O y Pt y las ratios Pt/C y O/C en medio Na_2SO_4

Muestra	% Atomic			Ratio	
	C	O	Pt	Pt/C (%)	O/C (%)
CP	100,00	-	-	-	-
CP 1,4 V	98,99	1,01	-	-	1,02

CP 1,6 V	98,72	1,28	-	-	1,30
CP 1,8 V	100,00	-	-	-	-
CP + Pt térmico	98,84	0,93	0,24	0,24	0,94
CP + Pt térmico 1,4 V	98,93	1,01	0,06	0,06	1,02
CP + Pt térmico 1,6 V	97,58	2,21	0,11	0,11	2,26
CP + Pt térmico 1,8 V	98,60	1,27	0,09	0,09	1,29
CP + RGO + Pt	93,87	3,23	2,72	2,90	3,44
CP + RGO + Pt 1,4 V	94,79	2,64	2,57	2,71	2,79
CP + RGO + Pt 1,6V	96,29	1,41	2,3	2,39	1,46
CP + RGO + Pt 1,8 V	98,35	1,48	-	-	1,50
CP + Pt	89,72	6,17	3,25	3,62	6,88
CP + Pt 1,4 V	98,48	1,01	0,51	0,52	1,03
CP + Pt 1,6 V	95,53	1,65	2,71	2,84	1,73
CP + Pt 1,8 V	99,86	-	-	-	-

4.5 Micrografías y análisis EDX de los electrodos tras las electrolisis en medio con cloruros

En la [Figura 62](#) se muestran las micrografías de diferentes aumentos (x200, x500, x1.000) de los electrodos de CP tras realizar el proceso de electrolisis con una disolución de 20 ppm de naproxeno en medio de cloruros y sulfatos. Al igual que ocurría en medio sulfato, los principales cambios se muestran en un aumento del x100.000, lo que permite observar cambios en la rugosidad de la superficie del electrodo. Esto se debe a la oxidación del carbono durante el proceso de electrolisis. Sin embargo, en este caso el cambio superficial no es tan notable como lo es para un medio únicamente de sulfatos.

Además, en las micrografías de menores aumentos: x200, también se observa la rotura de algunas de las fibras, esto puede deberse, como ya se ha comentado, a la agitación durante el proceso o como efecto adicional de la oxidación.

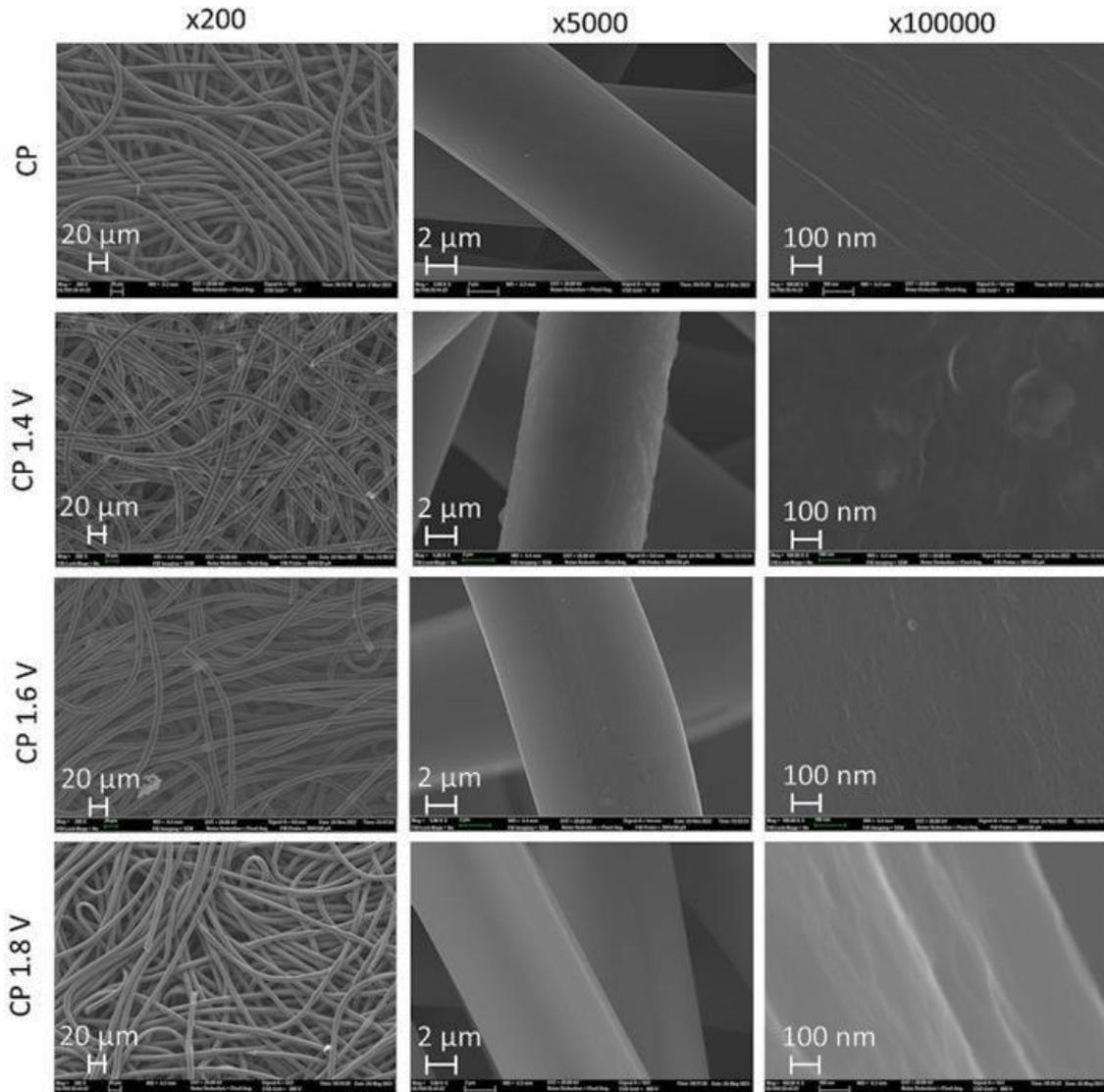


Figura 62. Micrografías FESEM de electrodos de CP antes y después de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltage de aceleración 20 kV.

En la **Figura 63** se observan las micrografías obtenidas para el electrodo CP + Pt térmico a unos aumentos de x200, x5.000 y x10.000. Como ya se ha comentado, en los electrodos sintetizados térmicamente las nanopartículas de platino parecen tener un menor tamaño, por lo que estas solo pueden observarse a altos aumentos: x100.000. Con el aumento de potencial, la presencia de nanopartículas se ve disminuida en la superficie de los electrodos. En el caso del potencial 1,8V las nanopartículas llegan incluso a desaparecer casi por completo de la propia superficie del electrodo, lo que indica que, para un electrolito de cloruros y sulfatos, el voltaje de 1,8V también es un potencial excesivo para este tipo de electrodos.

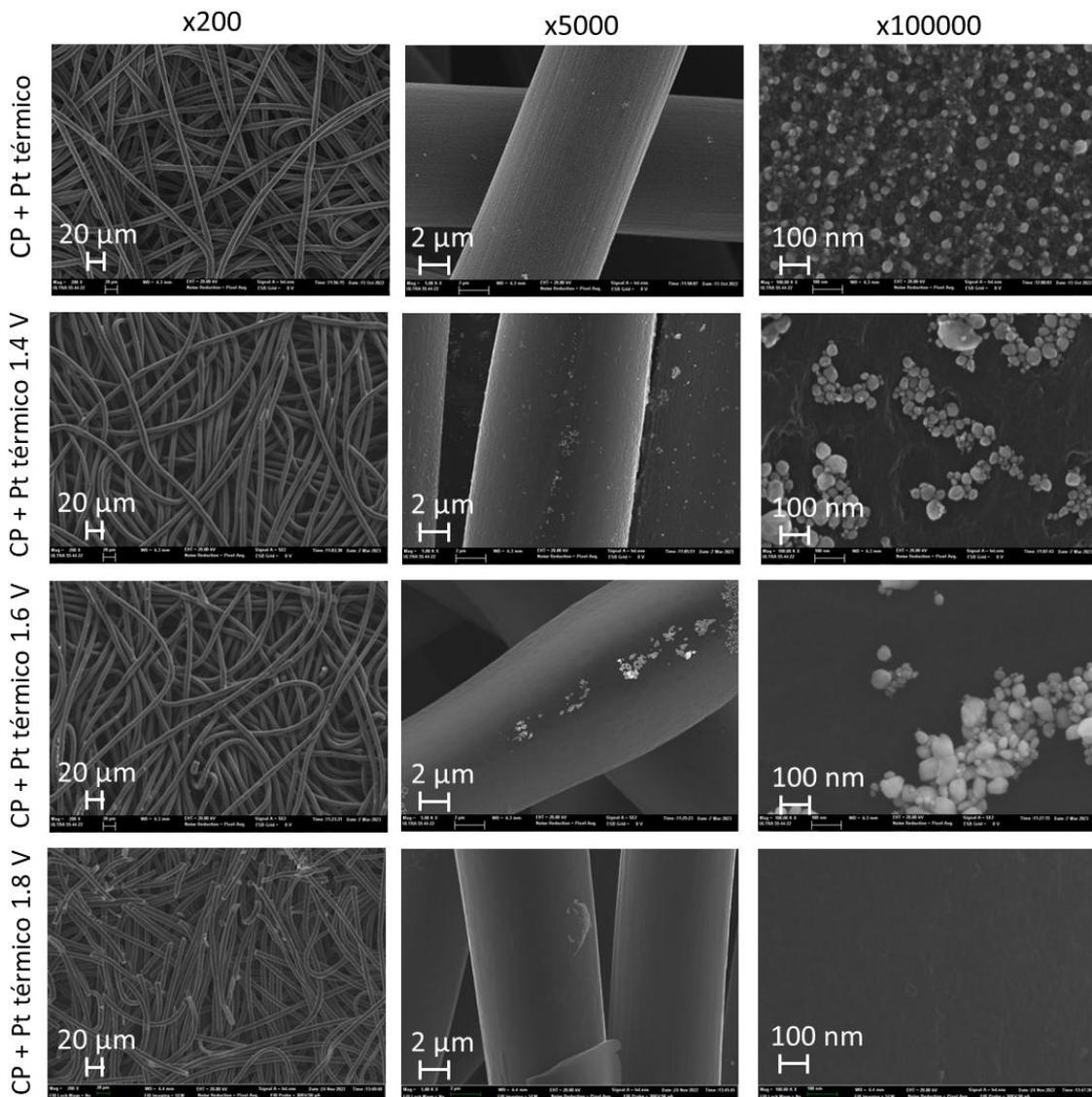


Figura 63. Micrografías FESEM de electrodos de CP + Pt térmico antes y después de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltage de aceleración

En la figura **Figura 64** se muestran las micrografías de los electrodos CP recubiertos con RGO y nanopartículas de platino antes y después de la electrolisis a unos aumentos de x200, x5.000 y x100.000. Si se comparan las micrografías antes y después de los procesos de electrolisis, se observa que para los potenciales 1,4V y 1,6V, a comparación de lo que ocurría en medio de sulfatos, se mantiene más RGO superficial, que se encuentra en las zonas interfibrilares. Sin embargo, la presencia de platino se elimina notablemente de la superficie del CP. Además, para el caso de la electrolisis a 1,8V tanto el RGO como el Pt han sido prácticamente eliminados y solamente se pueden observar de forma aislada. Pues, como en el caso del Pt térmico, para medios con cloruros el potencial de 1,8V también parece ser excesivo.

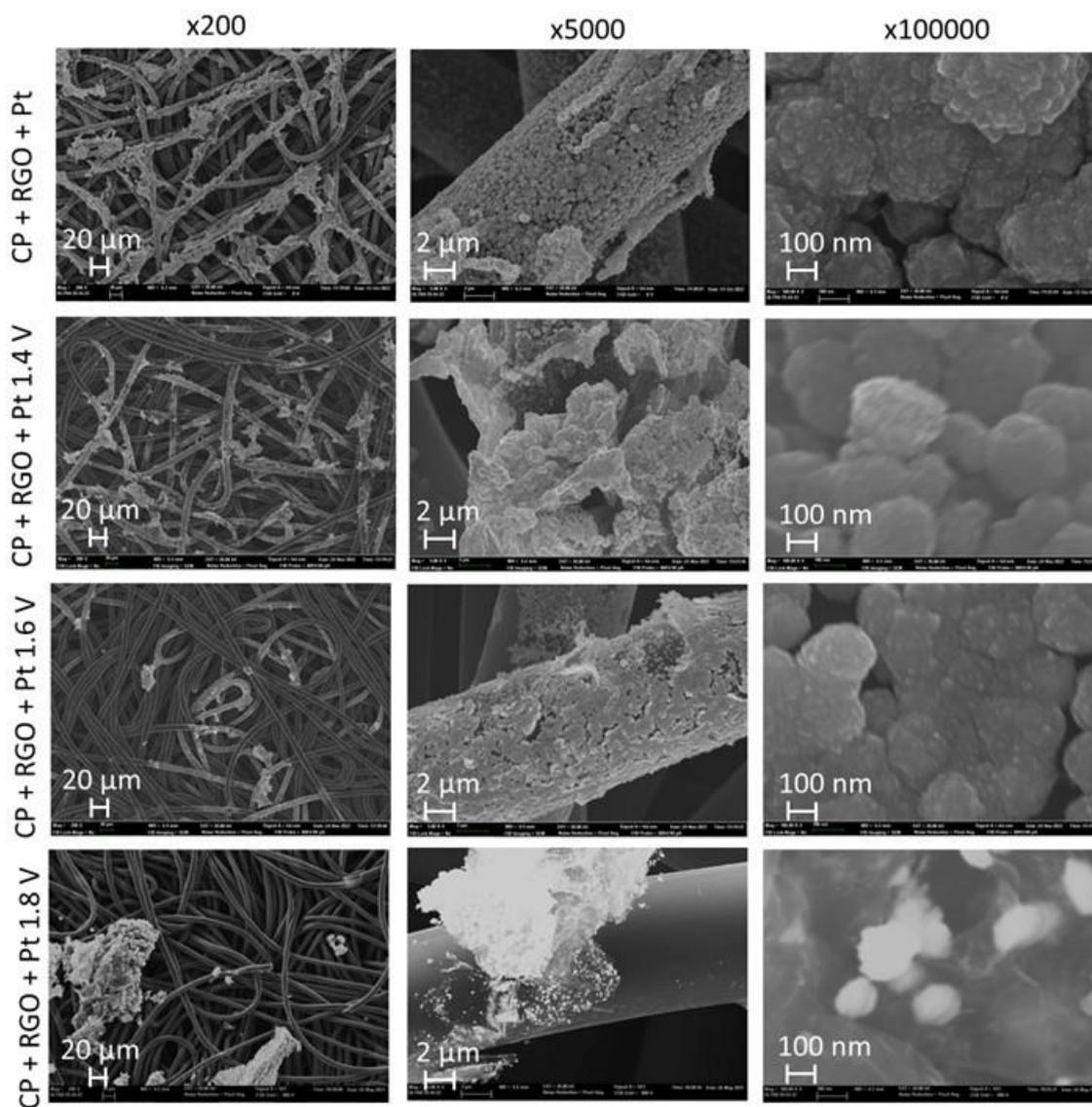


Figura 64. Micrografías FESEM de electrodos de CP + RGO + Pt antes y después de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrograftas obtenidas mediante el detector InLens. Voltage de aceleración 20

En la **Figura 65** se observan las micrografías del CP recubierto únicamente con nanopartículas de platino antes y después de la electrolisis a unos aumentos de x200, x500 y x100.000. Se observa que los electrodos sufren la pérdida notable de platino en los tres potenciales. A 1,4V las pérdidas son mayores que las que ocurren a 1,6V, mientras tanto, a 1,8V la presencia de nanopartículas es prácticamente nula, pues, como ya se ha observado en otras muestras el potencial 1,8V parece demasiado excesivo para este tipo de electrodos ya que elimina la mayoría del recubrimiento.

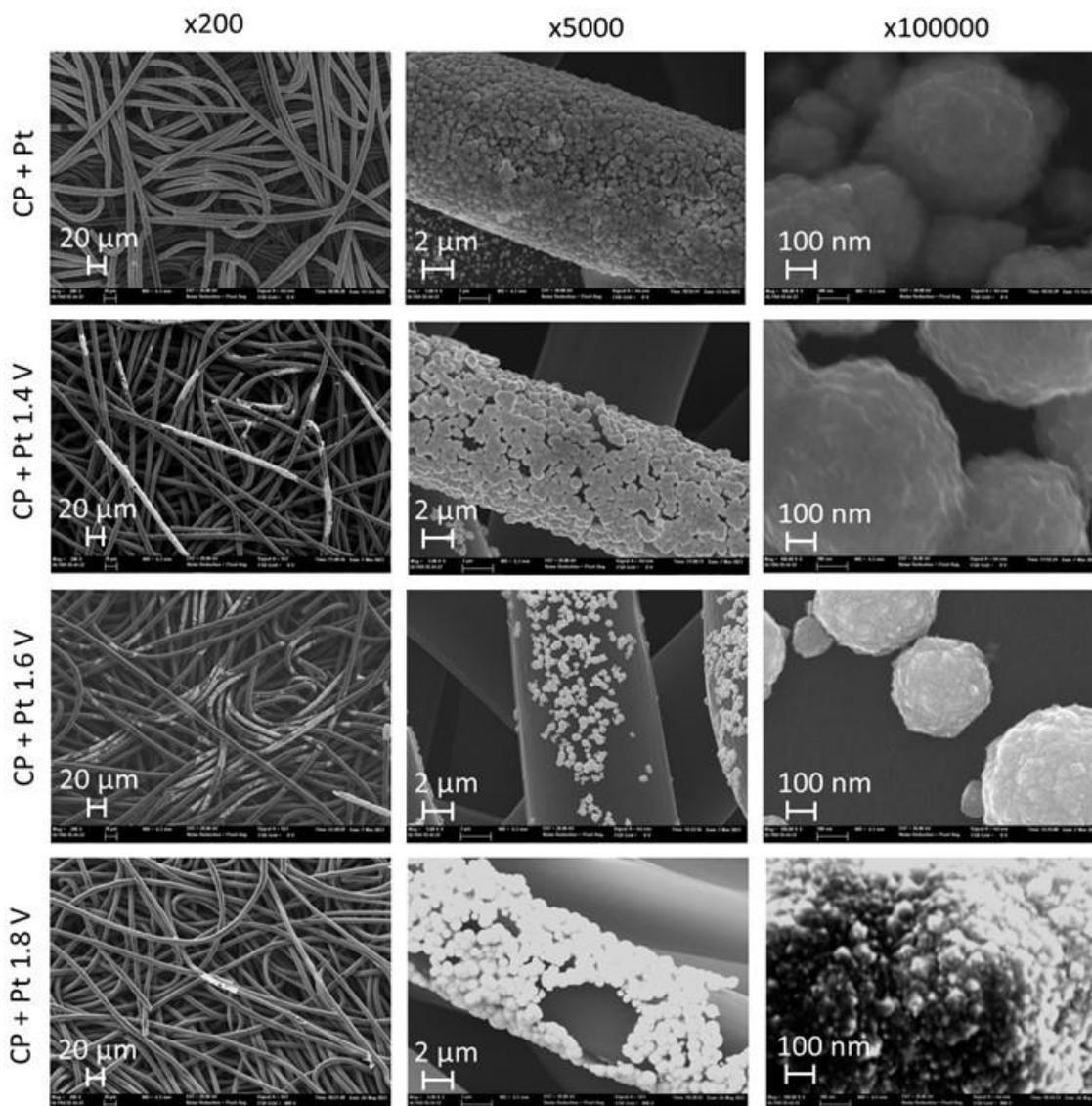


Figura 65. Micrografías FESEM de electrodos de CP + Pt térmico antes y después de electrolisis de NPX 20 mg/l en medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ a 1,4 V, 1,6 V y 1,8 V. Aumentos: x200, x5.000, x100.000. Micrografías obtenidas mediante el detector InLens. Voltage de aceleración

La **Figura 66** muestra los análisis EDX de los electrodos de CP y CP + Pt térmico tras realizar el proceso de electrolisis para un medio de sulfatos y cloruros en distintos potenciales: 1,4V, 1,6V y 1,8V. En el caso del CP, se observa que en los tres potenciales no se detecta la presencia de oxígeno, lo que indica que este ha pasado a la disolución o a fase gaseosa. Sin embargo, en el caso del CP + 1,4V sí se ha detectado la presencia de otros elementos alrededor de 0,6% atómico.

En el caso del CP + Pt térmico se observa que la presencia de platino se ha ido reduciendo progresivamente con el aumento del potencial, llegando incluso a desaparecer en el caso del potencial de 1,8V. Cabe destacar que la presencia de platino en este tipo de electrodos es

inicialmente menor, debido al pequeño tamaño que tienen las nanopartículas. Además, para el caso de CP + Térmico a 1,6V también se ha detectado la presencia de oxígeno alrededor del 0,8% atómico.

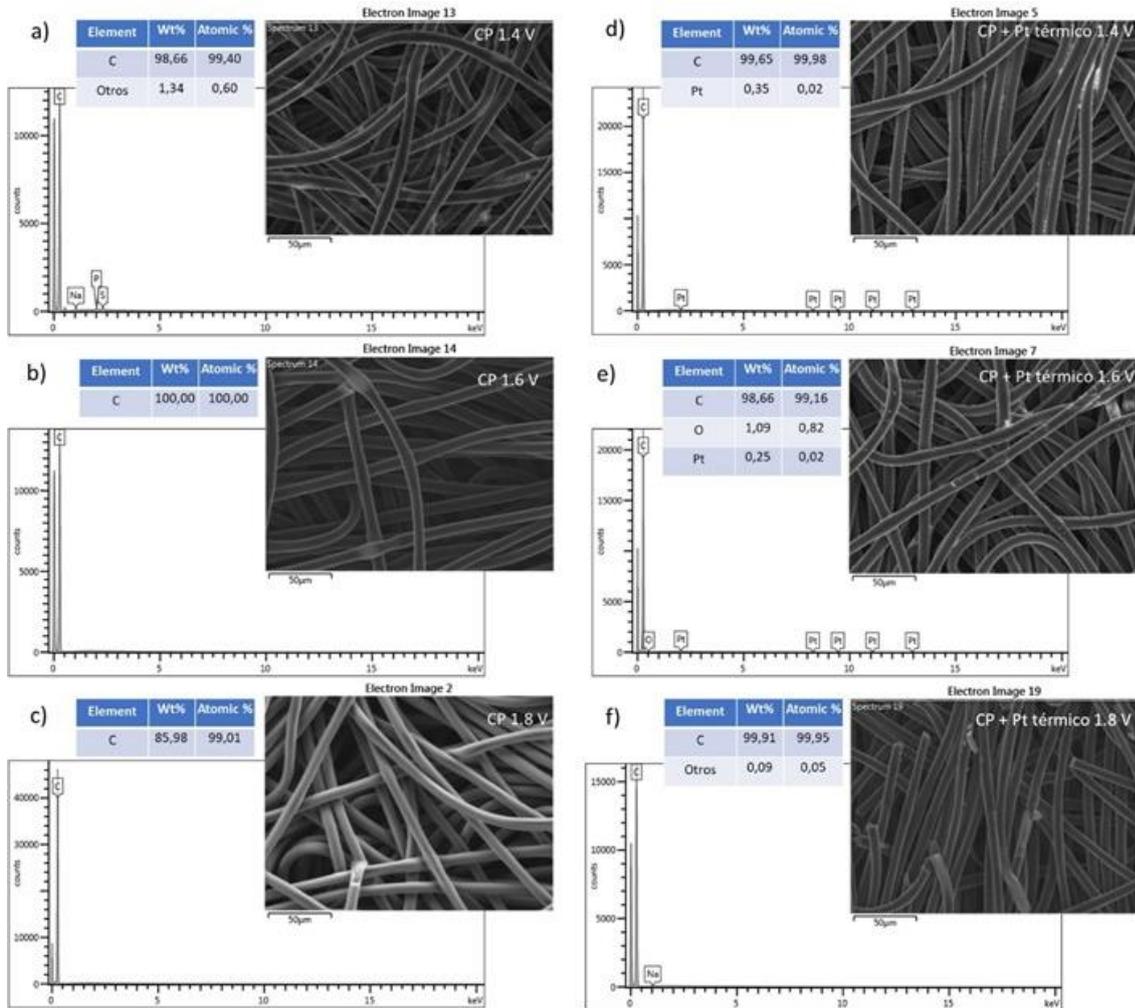


Figura 66. Espectros EDX, composición en peso y atómica y micrografía de electrodos tras electrolisis de NPX 20 mg/l en medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$: a) CP 1,4 V, b) CP 1,6 V, c) CP 1,8, d) CP + Pt térmico 1,4 V, e) CP + Pt térmico 1,6 V, f) CP + Pt térmico 1,8 V

En la **Figura 67** se muestran los análisis EDX de los electrodos CP + RGO + Pt y CP + Pt tras las electrolisis de NPX en un medio de cloruros y sulfatos a unos potenciales de 1,4V, 1,6V y 1,8V. En el caso del CP + RGO + Pt se observa que la presencia de platino disminuye con el aumento de potenciales, siendo en el caso del CP + RGO + Pt a 1,8V prácticamente inexistente con un valor de 0,10% atómico. Además, en el caso del potencial 1,6V, a diferencia del resto de potenciales, no se observa presencia de oxígeno, lo que puede deberse a que en dicho caso el oxígeno ha pasado a la disolución o a fase gaseosa.

En el caso de los electrodos de CP + Pt, los recubrimientos de Pt han aumentado respecto el valor inicial 3,25% atómico, sin embargo, no hay una diferencia notable al aumentar el

potencial de 1,4V a 1,6V. Por otro lado, para el caso del potencial de 1,8V la presencia de platino sí se reduce notablemente, pues como ya se ha comentado, este potencial parece ser excesivo para este tipo de electrodos. Además, se observa que para 1,6V el porcentaje atómico de oxígeno (0,74%) es notablemente menor que para el resto de los potenciales (3,50% - 1,4V; 1,07% - 1,8V), lo que puede deberse a que parte del oxígeno ha pasado a la disolución.

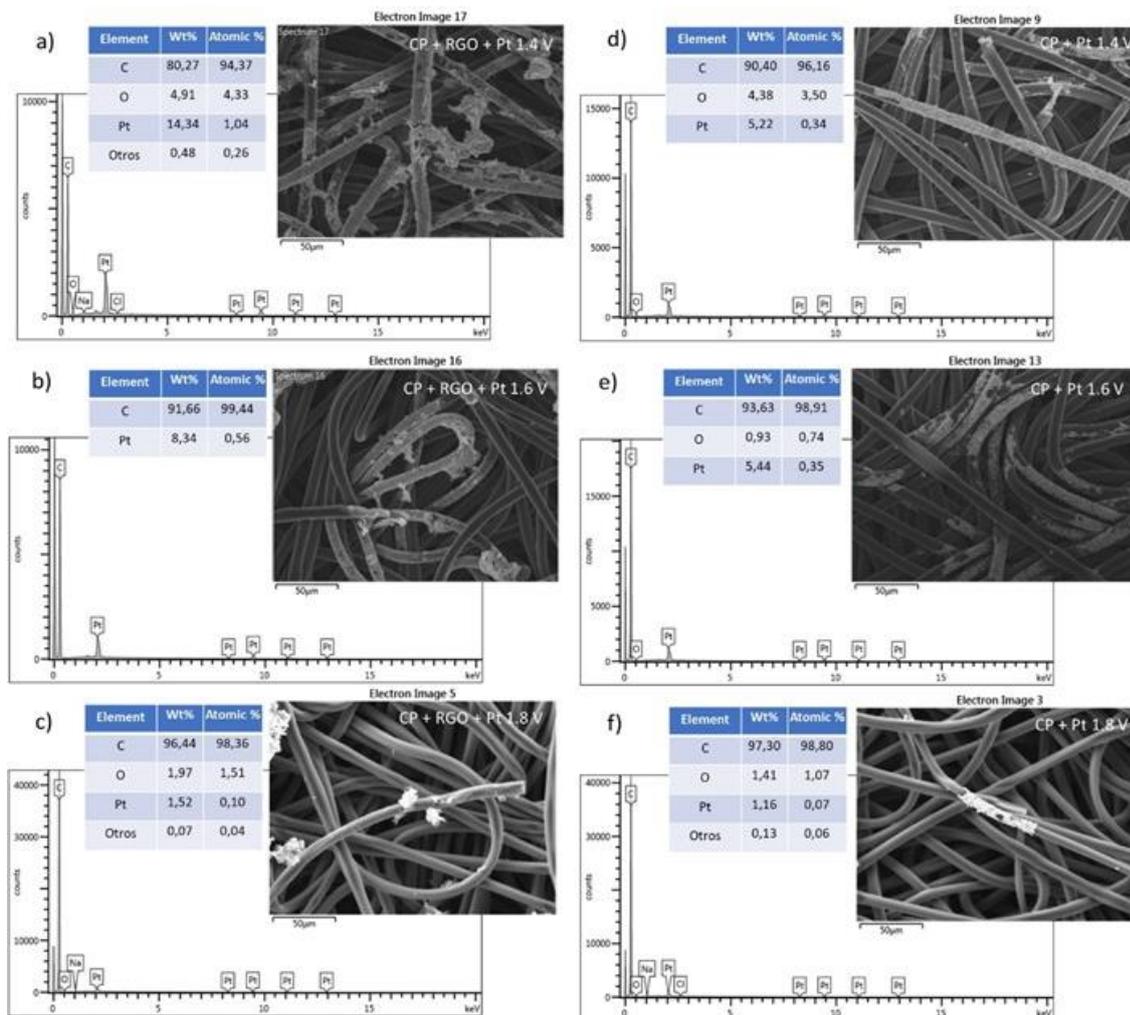


Figura 67. Espectros EDX, composición en peso y atómica y micrografía de electrodos tras electrolisis de NPX 20 mg/l en medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$: a) CP + RGO + Pt 1,4 V, b) CP + RGO + Pt 1,6 V, c) CP + RGO + Pt 1,8 V, d) CP + Pt 1,4 V, e) CP + Pt 1,6 V, f) CP + Pt 1,8

En la siguiente tabla se muestra la comparación de la composición atómica de C, O y Pt y los ratios Pt/C y O/C de los diferentes electrodos antes y tras las electrolisis en medio $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$:

Tabla 8. Composición atómica de C, O y Pt y los ratios Pt/C y O/C en medio $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Muestra	% Atomic			Ratio	
	C	O	Pt	Pt/C (%)	O/C (%)
CP	100,00	-	-	-	-

CP 1,4 V	99,4	1,01	-	-	1,02
CP 1,6 V	100,00	1,28	-	-	1,28
CP 1,8 V	100,00	-	-	-	-
CP + Pt térmico	98,84	0,93	0,24	0,24	0,94
CP + Pt térmico 1,4 V	99,16	0,82	0,02	0,02	0,83
CP + Pt térmico 1,6 V	99,98	-	0,02	0,02	-
CP + Pt térmico 1,8 V	99,95	-	-	-	-
CP + RGO + Pt	93,87	3,23	2,72	2,90	3,44
CP + RGO + Pt 1,4 V	94,37	4,33	1,04	1,10	4,59
CP + RGO + Pt 1,6V	99,44	-	0,56	0,56	-
CP + RGO + Pt 1,8 V	98,36	1,51	0,1	0,10	1,54
CP + Pt	89,72	6,17	3,25	3,62	6,88
CP + Pt 1,4 V	96,16	3,50	0,34	0,35	3,64
CP + Pt 1,6 V	98,91	0,74	0,35	0,35	0,75
CP + Pt 1,8 V	98,80	1,07	0,07	0,07	1,08

4.6 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases

Tras el proceso de electrolisis se ha comprobado mediante cromatografía de gases los compuestos presentes en las muestras. Se han analizado las siguientes muestras:

- 1) CP a 1,4 V
- 2) CP + Pt a 1,4 V
- 3) CP + Pt térmico a 1,4 V
- 4) CP + RGO + Pt a 1,4 V

Sin embargo, los resultados no muestran una clara evolución de la reacción. Únicamente se ha encontrado 6-methoxy-alpha-methyl, que se puede observar en la **Figura 68**; y 2- Acetyl-6-methoxynaphthalene, que se puede observar en la **Figura 69**, en las tres primeras muestras: CP; CP + Pt y CP + Pt térmico a 1,4V. Mientras tanto, en la última muestra: CP + RGO + Pt a 1,4V, no se ha encontrado ningún intermedio, lo que podría indicar una mayor mineralización del naproxeno original que en el resto de las muestras.

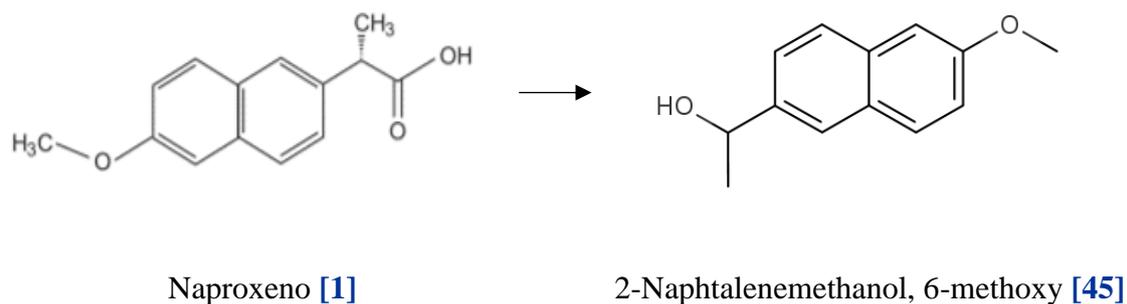


Figura 68. Producto intermedio 1 detectado.

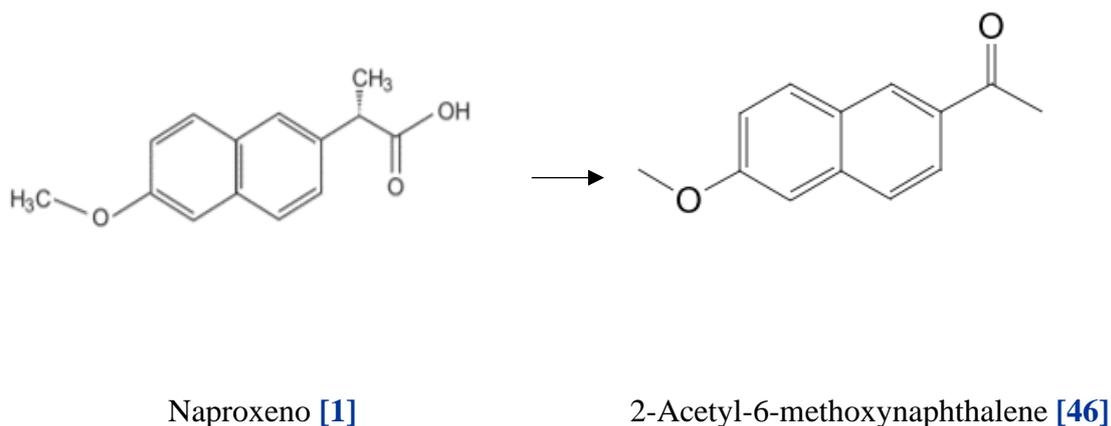


Figura 69. Producto intermedio 2 detectado.

5 Escalado industrial y viabilidad económica

Puesto que uno de los principales objetivos del proyecto es el estudio de su implementación a escala industrial, se ha estudiado la implementación del proyecto mediante una célula piloto. Para ello se han tomado ciertas consideraciones acerca del comportamiento que tendría el naproxeno en una célula piloto. Las consideraciones son las siguientes:

-
- El proceso de electrolisis en la célula piloto mantiene las cinéticas y los consumos energéticos obtenidos en la célula troncocónica.
 - El comportamiento del electrodo se mantiene para una misma relación de volumen de disolución tratado por superficie del electrodo.

Por ejemplo, si a nivel experimental se trataron 0,05 L para una superficie de electrodo de 1 cm², para una disolución de 4 L, será necesario una superficie activa de 80 cm².

- Se considera que el proceso de degradación únicamente se lleva a cabo mediante un proceso de electrólisis, por lo que no se consideran procesos secundarios ni tampoco la adsorción en el propio ánodo.
- De acuerdo con los resultados, se ha observado que algunos ánodos modificados superficialmente como CP + Pt 1,6V Na₂SO₄ son óptimos ya que permiten la degradación del fármaco con un bajo coste energético y un tiempo reducido. Sin embargo, se decide realizar el escalado industrial a partir de CP 1,8V en medio de sulfatos ya que, en cuanto a materiales, se considera el más económico.

Se tomará como necesario para llevar a cabo el proceso de electrolisis para una degradación del 90% del fármaco, el tiempo que emplea un electrodo de CP a un potencial de 1,8V en medio de Na₂SO₄: 45 minutos.

- Se considera que un tiempo adecuado para la carga y descarga, y para el limpiado entre procesos es de 7,5 minutos.
- Se asume que no es necesario un medio con cloruros puesto que los resultados óptimos se han obtenido en medios de sulfatos.
- Se considera que no es necesario añadir cantidades de sales de *Fosfato de hidrógeno di-sodio di-hidratado (Na₂HPO₄·2H₂O)* y *Monohidrato de di-hidrógeno fosfato de sodio (NaH₂PO₄·H₂O)* para taponar las disoluciones ya que se considera que el pH de la disolución es el adecuado y el NPX se encuentra disuelto.
- Se asume que el tratamiento se aplicaría a las aguas residuales obtenidas de una planta farmacéutica. Sin embargo, este tipo de industria únicamente genera aguas residuales al lavar la maquinaria, por lo que se considera que esta producción no es continua, y, por lo tanto, una jornada laboral de 8 horas será suficiente para llevar a cabo el tratamiento.
- Se asumen 218 días laborables según el calendario laboral de España en el 2023 [47].

5.1 Escalado industrial

Para llevar a cabo el escalado industrial se ha tomado como referencia una célula industrial de tipo tanque rectangular que se ha adaptado al sistema de estudio [48]. Esta tiene una entrada de flujo de alimentación por la parte baja, mientras que la descarga del fluido se efectúa por la parte superior de la celda, lo que asegura el contacto entre el flujo del electrolito y la superficie de los electrodos.

Los electrodos por emplear se utilizarán en forma de placas y se colocarán paralelamente en el interior a una distancia constante entre ellos. Mientras tanto, el contacto eléctrico se realizará en la parte superior a través de una barra de cobre, conocido como “bus bar” [49].

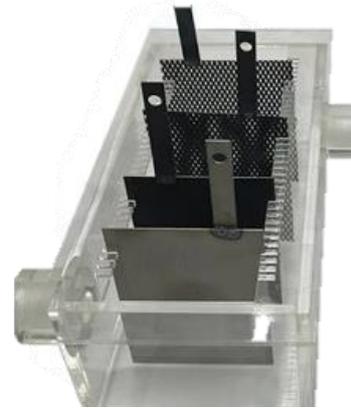


Figura 70. Prototipo célula electroquímica [48]

Las medidas de dicha célula son 50 cm x 20 cm x 20 cm. En su interior, se ha decidido optimizar el espacio, por lo que se colocarán un total de 5 cátodos y 4 ánodos, con el fin de que cada ánodo esté enfrentado con un contraelectrodo. Los cátodos y ánodos se colocarán de forma paralela en el interior de la célula a una distancia constante de 5 cm entre cada uno. Mientras tanto, se dejará una distancia entre las paredes de la célula y los electrodos de 1 cm a cada lado, lo que permitirá el paso del del fluido sin ir a una velocidad excesiva, lo que podría dañar los electrodos de papel. Además, se dejará una distancia de 4 cm entre la altura de la celda y el inicio de los electrodos, por lo que estos en realidad tendrán una superficie de 18 cm x 16 cm. Esto implica que si se mantiene el comportamiento de los electrodos relación superficie – volumen, el volumen que un solo electrodo será capaz de tratar es de 14,4 L. En la **Figura 71** se puede observar un esquema de la célula de estudio. Mientras tanto, en los **Anexos** se encuentran los planos por piezas, así como del ensamblaje.

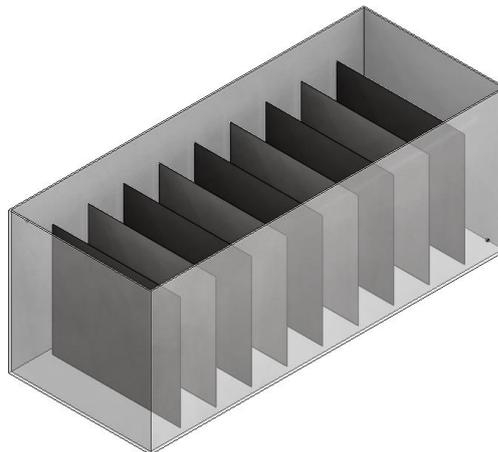


Figura 71. Esquema célula electroquímica

Además, al tratarse de electrodos de trabajo de papel, material de baja resistencia, se sujetarán dichos electrodos con una malla de titanio, que permitirán que estos no se deformen durante el experimento. Se utiliza titanio ya que se trata de un material inerte.

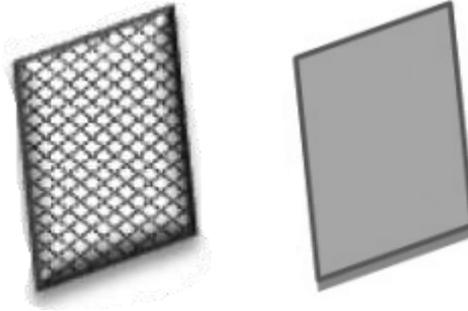


Figura 72. Esquema de malla de Titanio y electrodo [49]

De esta forma conociendo la capacidad de tratamiento de un electrodo si se mantiene la relación área del electrodo - volumen, se pueden calcular los litros que una sola célula es capaz de procesar:

$$\frac{L}{\text{célula}} = \frac{14,4 L}{\text{Ánodo}} \cdot \frac{4 \text{ Ánodo}}{\text{célula}} = 57,6 \frac{L}{\text{célula}}$$

Se considera que el tiempo de tratamiento completo (TC) será la suma del tiempo empleado en el proceso de electrolisis (TE) más el tiempo empleado en la carga, descarga y limpiado (TCDL) de cada proceso. Por lo que, teniendo en cuenta los tiempos mencionados, se puede conocer el tiempo completo de un experimento.

Para el proceso de electrolisis:

Conociendo la capacidad de tratamiento de la nueva célula y comparándola con la utilizada a nivel de laboratorio tendríamos una relación área-volumen 3,6 veces mayor, lo que implica que el tiempo de electrolisis también será más rápido.

$$TE = \frac{45 \text{ min}}{3,6} = 12,5 \text{ min}$$

Por lo que el tiempo total del proceso es de:

$$TC = TE + TC DL = 12,5 \text{ min} + 7,5 \text{ min} = 20 \text{ min}$$

Así pues, si en cada ciclo se tratan 16 litros, se estarán tratando 16 litros cada 20 minutos. Lo que supone que a la hora se podrán realizar un total de 3 ciclos. Además, si como se ha comentado, la jornada laboral dura un total de 8 horas, se podrán tratar un total de:

$$V_{totalDía} = \frac{16 L}{ciclo} \cdot \frac{3 ciclos}{hora} \cdot \frac{8 horas}{día} = \frac{384 L}{día}$$

Conociendo el tiempo total de un proceso de degradación completo, se puede calcular el número de procesos completos posible:

$$N^{\circ}_{procesoscompletos} = \frac{8h \cdot \frac{60min}{1h}}{20 min} = 24$$

Por otro lado, si se asume que en España se trabajan un total de 218 días, el volumen anual será de:

$$V_{anual} = \frac{384 L}{día} \cdot \frac{218 días}{año} = \frac{83.712 L}{año} \cong \frac{83,7 m^3}{año}$$

5.2 Coste económico empleando CP

5.2.1 Costes fijos

A continuación, se encuentra el coste necesario para el montaje de las células: material para la célula electroquímica, tuberías y bomba.

5.2.1.1 Costes del montaje

El coste de la célula se ha calculado considerando las distintas partes que la conforman:

Tabla 9. Costes célula del montaje de la electroquímica.

Material	Cantidad por lote	Precio por lote (€/lote)	Unidades para una célula	Precio (€)
Plancha metracrilato taladrada 50 cm x 20 cm [50]	1	13,49	3	40,47
Plancha metracrilato taladrada 20 cm x 20 cm [50]	1	14,35	2	28,70
Tornillos 6 mm [51]	100	8,99	1	8,99
Montaje Célula	1	80,00	1	80,00
Total: 158,16 €				

Tabla 10. Costes equipo

Equipo	Cantidad por lote	Precio por lote (€ /lote)	Unidades para tratar 384 L/día	Unidades/€
Fuente de alimentación y cables [52]	1	47,96	1	47,96
Celda electroquímica	1	158,16	1	158,16

Cátodo de platino [53]	1	156,56	5	782,80
Malla de titanio [54]	1	56,98	4	227,92
Tuberías PVC Ø3mm [55]	1	7,99	1	7,99
Barra de cobre 500 mm [56]	500 mm	15,12	1	15,12
Bomba [57]	1	274,51	1	274,51
Total: 1.514,46 €				

El diámetro de las tuberías se ha obtenido de acuerdo con los siguientes cálculos:

$$Q = A \cdot V \rightarrow$$

$$A = \pi \cdot \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 = \pi \cdot \left(\frac{\theta^2}{4}\right)$$

$$Q = V \cdot \pi \cdot \left(\frac{\theta^2}{4}\right)$$

$$\phi = \sqrt{\frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot V}} = \sqrt{\frac{4 \cdot \left(\frac{384L}{día} \cdot \frac{1día}{24h} \cdot \frac{1h}{60min} \cdot \frac{1min}{60s}\right) \cdot \frac{1m^3}{1.000L}}{\pi \cdot \frac{1m}{s}}} \cong 3 \text{ mm}$$

Mientras tanto, la bomba se ha seleccionado industrialmente con capacidad de adaptación para el caudal de estudio: 48L/h, lo que ha permitido conocer la potencia: 3,5W.

5.2.1.2 Costes del personal

Por otro lado, también se consideran costes fijos los costes asociados a personal. Puesto que se ha considerado que el tratamiento se realizaría en las instalaciones de una industria farmacéutica cuyo tiempo de operación es de 8h, será necesario únicamente un empleado. Para ello se ha considerado idóneo emplear un técnico de laboratorio. Este deberá encargarse tanto del

montaje, así como de la limpieza y de la supervisión del equipo. Para ello se han tenido en cuenta 7,5 minutos, que se han considerado necesarios para el montaje y la limpieza, así como 2,5 minutos de supervisión a lo largo del experimento. Por lo que el trabajador empleará un total de 10 minutos a cada experimento.

Además, se ha tenido en cuenta como coste la parte proporcional del salario que dedicaría dicho profesional al experimento. El salario de partida se ha obtenido del salario mínimo que debe recibir un profesional que se dedica a este tipo de actividad en la industria química, de acuerdo con el ministerio de trabajo y economía social español [58].

Tabla 11. Coste del personal contratado

Salario base (€/año)	16.439,88
Coste por cotización en contingencias comunes (€/año)	3.879,81
Coste por formación (€/año)	98,64
Cotización por desempleo (€/año)	904,19
FOGASA (€/año)	32,88
Coste total por trabajador (€/año)	21.355,40

A continuación, se calcula el coste que tienen los empleados asociados únicamente al coste de los procesos de estudio, ya que estos también se podrían dedicar a otras actividades.

Tabla 12. Coste del personal asociado al experimento

Nº trabajadores	1
Procesos al día	24
Procesos realizados por trabajador	24
Tiempo que le dedica el trabajador al experimento (min)	10
Jornada que realiza el trabajador (horas)	8

Tiempo que le dedica el trabajador de su jornada al experimento (h)	4
Porcentaje de tiempo que le dedica el trabajador al experimento	50%
Coste del experimento por trabajador (€/año)	10.677,70

A continuación, se calcula el coste que tienen los empleados por L:

Tabla 13. Coste del personal en diferentes unidades

Coste personal (€ /año)	10.677,70
Coste personal (€/día)	48,98
Coste personal (€/L)	0,13

5.2.2 Costes variables

5.2.2.1 Coste de los materiales

En primer lugar, se han considerado como costes variables el uso de los materiales. Estos se muestran a continuación:

Tabla 14. Coste del material empleado

Materiales	Cantidad por lote	Precio por lote (€ /lote)	Unidades para tratar 384 L/día	Unidades/€
Sulfato sódico [59]	25 kg	19,00	1	19,00
Fosfato de hidrógeno di-sodio di-hidrato				

Monohidrato de dihidrógeno fosfato de sodio	Se considera que el pH de la disolución es adecuado y que el NPX ya se encuentra disuelto, por lo que no sería necesario añadir dichas sales.			
Papel de carbono [60]	630 cm ²	35,00	2	70
Total: 89,00 €				

Las cantidades de compuestos necesarias para tratar 384 L se ha calculado a partir de las proporciones que se han usado a nivel de laboratorio:

$$Na_2SO_4 = 384 \frac{L}{día} \cdot 0,1 \frac{mol}{L} \cdot 142,04 \frac{gr}{mol} = 5.454,34 \frac{gr}{día} \cong 5,45 \frac{Kg}{día}$$

Para el caso del papel de carbono:

Se necesitan 4 electrodos de trabajo de 288 cm² cada uno: un área total de 1152 cm². Sin embargo, puesto que se comercializan en formato A4 (21 cm x 30 cm), se necesitarán dos unidades de CP por día.

5.2.2.2 Costes energéticos

Se ha considerado un gasto energético de 0,1495 €/kW·h [61].

Tabla 15. Costes energéticos asociados a la bomba

Potencia bomba (W)	3,50
Tiempo uso de la bomba (h/día)	5,00
Tiempo uso de la bomba (h/año)	1.090
Consumo bomba (kW·h/año)	3,82
Precio uso de la bomba (€/año)	0,57

El tiempo de uso de la bomba se ha calculado considerando que durante un ciclo la bomba únicamente estará encendida durante el tiempo del experimento, es decir, de 20 minutos únicamente estará en funcionamiento 12,5 minutos, por lo tanto:

$$T_{bomba_{diario}} = \frac{24 \text{ ciclos}}{\text{día}} \cdot \frac{12,5 \text{ min}}{\text{ciclo}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} = \frac{5 \text{ h}}{\text{día}}$$

Por lo que, considerando que, si únicamente funciona 5 horas al día, se puede calcular el uso de la bomba anual:

$$T_{bomba_{anual}} = \frac{5 \text{ h}}{\text{día}} \cdot \frac{218 \text{ días}}{\text{año}} = \frac{1.090 \text{ h}}{\text{año}}$$

Tabla 16. Costes energéticos asociados al proceso de electrolisis

Consumo proceso de electrolisis (kW·h/m ³)	0,375
Consumo proceso de electrolisis (Kw·h/día)	0,144
Consumo proceso de electrolisis (Kw·h/año)	31,39
Coste proceso de electrolisis (€/año)	4,69

El consumo del proceso de electrolisis se ha calculado considerando que el consumo energético para 1 cm² se mantiene: 0,375 kW·h / m³, por lo que el consumo de la célula se ha calculado considerando que al día se tratan 0,384 m³:

$$Consumo_{célula_{diario}} = 0,375 \frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{m}^3 \cdot \text{célula}} \cdot \frac{0,384 \text{ m}^3}{\text{día}} = 0,144 \frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{día} \cdot \text{célula}}$$

Y considerando que se trabajan 218 días, el consumo anual será de:

$$Consumo_{célula_{anual}} = 0,144 \frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{día} \cdot \text{célula}} \cdot \frac{218 \text{ días}}{\text{año}} = 31,39 \frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{año} \cdot \text{célula}}$$

Coste energético total (€/ año)	5,26
---------------------------------	------

Tabla 17. Coste energético anual total

Finalmente se calculan todos los costes obtenidos respecto litros. Se ha considerado que esta es una buena forma de reflejar los costes ya que dicho prototipo de célula electroquímica está

diseñado para campos específicos como el de investigación en el que se trabajan con volúmenes relativamente pequeños medidos en litros.

Tabla 18. Costes respecto litros

Coste montaje (€/L)	0,0018
Coste personal (€/L)	0,13
Coste material (€/L)	0,032
Coste energético total (€/L)	0,000063

En el caso del coste asociado al personal y energético, los costes respecto los litros se han obtenido teniendo en cuenta el volumen anual total: 83.712 L.

En cambio, para el caso del montaje de la célula y el material asociado a este se ha supuesto una vida útil de 10 años:

Tabla 19. Amortización del equipo

Inversión inicial en € (I)	1.514,46
Vida útil en años (VU)	10
Gastos de inversión en €/año (GI)	151,45

$$Gasto\ por\ L = \frac{GI}{volumen\ anual} = \frac{151,45}{83.712} = 0,0018 \frac{\text{€}}{L}$$

Mientras tanto, en el caso del material se ha calculado concretamente para cada tipo de material.

Sulfato sódico:

Se ha calculado que para tratar 384 L al día se emplean 5,45 Kg, por lo tanto, un paquete de 25 Kg se podrá utilizar aproximadamente durante 4 días, lo que implica un volumen total de 1.536 L. Esto significa que el coste del compuesto por litro es:

$$CNa_2SO_4 = \frac{19,00\text{€}}{1.536L} = 0,012 \frac{\text{€}}{L}$$

Papel de Carbono:

En el caso del CP se ha supuesto que los electrodos se podrían utilizar de forma continua sin necesidad de cambiarlos durante 2 semanas. Así pues, la vida útil del CP empleado es en realidad de 10 días, lo que implica un volumen de 3.840 L. Esto significa que su coste respecto el volumen es de:

$$CCP = \frac{70,00\text{€}}{3.840 L} = 0,02 \frac{\text{€}}{L}$$

A continuación, se realiza la suma de todos los costes, tanto variables como fijos, asociados por L:

Tabla 20. Coste total respecto litros

Coste total (€/ L)	0,16
--------------------	------

Por lo tanto, el presupuesto de tratamiento por litro asciende a un total de **dieciséis céntimos**.

Conclusiones

Tras analizar y estudiar los resultados obtenidos, diseñar el escalado industrial y estudiar su viabilidad económica, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- Los electrodos de trabajo sintetizados con nanopartículas de platino presentan mejores comportamientos si se han sintetizado con técnicas de voltamperometría que de cronoamperometría.
- Los electrodos sintetizados con nanopartículas de platino presentan mejor comportamiento si se han sintetizado con 20 ciclos que con 10 ciclos.
- Un electrolito que emplee cloruros no presenta mejores resultados que uno que presente únicamente sulfatos.
- Las técnicas de microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM) y Análisis de rayos X por dispersión de energía (EDX) permiten observar correctamente los recubrimientos sobre la superficie de los ánodos.

-
- En función de los resultados, se ha observado que algunos ánodos modificados superficialmente como CP + Pt 1,6V Na₂SO₄ son óptimos ya que permiten la degradación del fármaco con un bajo coste energético y un tiempo reducido. Pues, se ha observado que los mejores resultados de durabilidad se han obtenido a un potencial de 1,6V y en dichos casos las pérdidas de recubrimiento no son tan desproporcionadas como en otros potenciales.
 - El estudio de escalado industrial y viabilidad industrial muestran que el proceso de degradación tiene un coste económico bajo y, por lo tanto, una elevada rentabilidad. Sin embargo, cabe recalcar que dicho coste aumentaría con la cantidad de agua residual a tratar, por lo que los costes y el comportamiento deberían de obtenerse en un prototipo real.

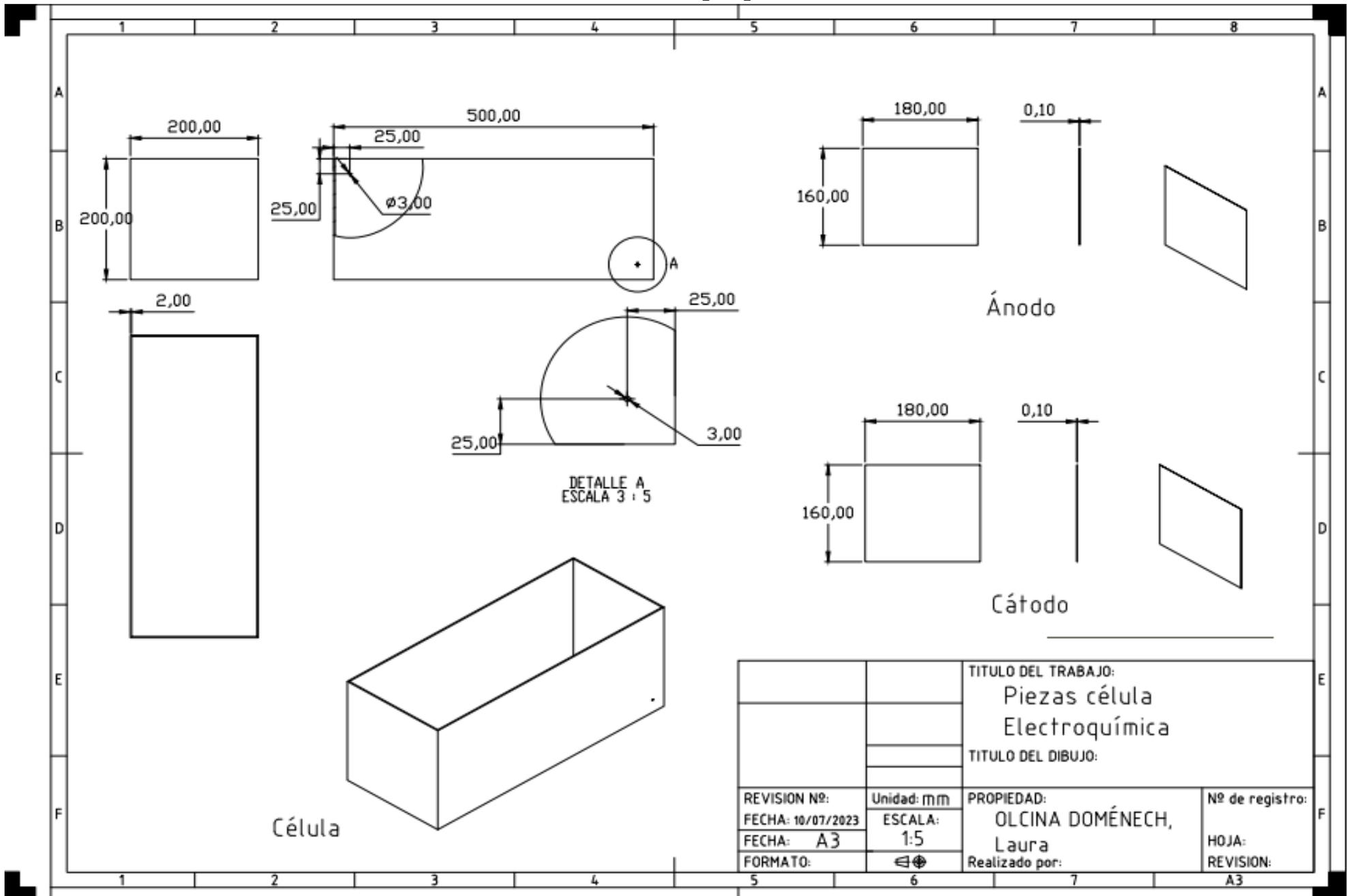
Trabajos y aportaciones futuras:

De cara al futuro, el presente proyecto de final de grado queda a la espera de que se le haga un escalado real en el que se pueda observar con claridad los costes del proyecto y el comportamiento de los electrodos ensayados.

Además, se planea publicar un artículo acerca del proyecto en un special issue de la revista *Separation and Purification Technology*.

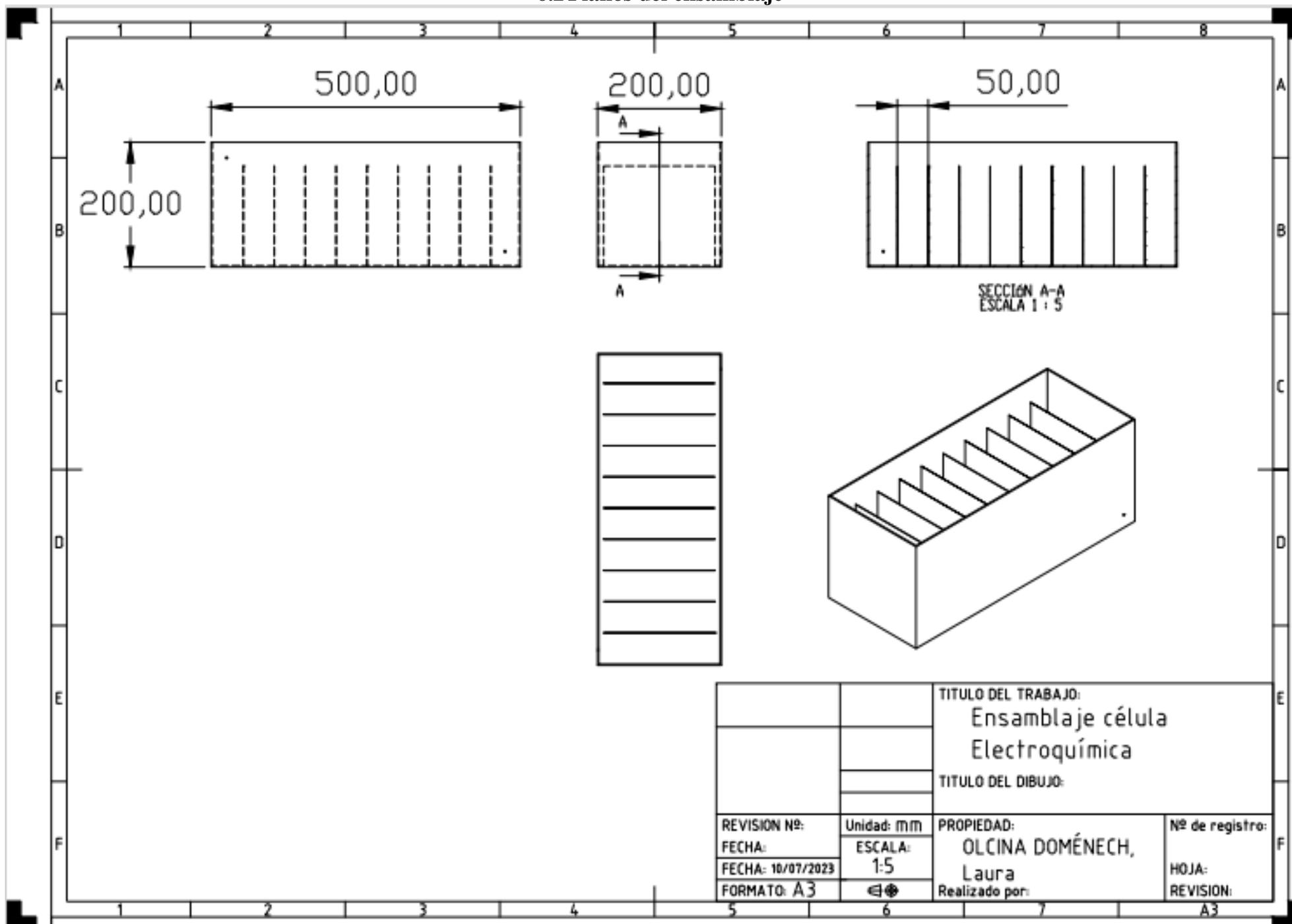
6 Anexos

6.1 Planos por piezas



		TÍTULO DEL TRABAJO: Piezas célula Electroquímica	
		TÍTULO DEL DIBUJO:	
REVISIÓN Nº:	Unidad: mm	PROPIEDAD:	Nº de registro:
FECHA: 10/07/2023	ESCALA:	OLCINA DOMÉNECH,	HOJA:
FECHA: A3	1:5	Laura	REVISIÓN:
FORMATO:	⊕	Realizado por:	A3

6.2 Planos del ensamblaje



Bibliografía

- [1]. Torres-Palma, R. A. (2013). Degradación sonoquímica de Naproxeno. *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/publication/260289774_Degradacion_sonoquimica_de_Naproxeno
- [2]. *Naproxeno*. (s. f.). <https://www.quimica.es/enciclopedia/Naproxeno.html>
- [3]. Donado, L. O., & Donado, L. O. (2022, 20 octubre). El naproxeno y su comportamiento como contaminante emergente en el medioambiente - Newsletter | Investigación y Desarrollo. *Newsletter | Investigación y Desarrollo - Newsletter | Investigación y Desarrollo*. <https://newsletter.cuc.edu.co/el-naproxeno-y-su-comportamiento-como-contaminante-emergente-en-el-medioambiente/>
- [4]. J Silva-Agredo, A. L.-A.-P. (2013). *153Rev. Invest. Univ. Quindío. (Col.), 24(1): 153-160; 2013DEGRADACIÓN SONOQUÍMICA DE NAPROXENOMODELO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS QUE CONTIENEN PRODUCTOS FARMACEUTICOS*. Medellín, Colombia.: Universidad de Antioquia.
- [5]. Acatitla, G. J. (2016). *FOTODEGRADACION DE NAPROXENO SODICO*. México: UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA.
- [6]. Yu, Z., Peldszus, S., & Huc, P. M. (2008). *Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound - Naproxen, carbamazepine and nonylphenol- on activated carbon*. Elsevier Lt.
- [7]. Marotta, R., Spasiano, D., Somma, I. D., & Andreozzi, R. (2012). *Photodegradation of naproxen and its photoproducts in aqueous solution at 254 nm: A kinetic investigation*. Elsevier Ltd.
- [8]. Gabriela Coria a, I. S. (2016). *Influence of the anode material on the degradation of naproxen by Fenton-based electrochemical processes*. Elsevier B.V.
- [9]. Vicente. (2023, 2 mayo). *Radicales ·OH Dióxido de Titanio Fundamentos | h2o.TITANIUM*. h2o.TITANIUM. <https://h2otitanium.com/fundamentos-tio2/>
- [10]. Hamous, H., Khenifi, A., Orts, F., Bonastre, J., & Cases, F. (2021). *On the behaviour of Atrazine removal from water using fabrics as anodes and cathodes*.

-
- [11]. Bigagli Navarro, D., Cases Iborra, F. J., & Molina Puerto, J. (2021/2022). Eliminación de antiinflamatorios no esteroideos mediante. UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
- [12]. Albarrán, M. P. (2020). Estudio de propiedades electrocatalíticas de nanopartículas de paladio para su aplicación en inmunosensores. *Universidad de Oviedo*, 39.
- [13]. Khalil, L., Sánchez-Domínguez, M., & Videira, M. (2016). CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PLATINO NANOPOROSO SINTETIZADO EN MICROEMULSIONES BIOCONTINUAS CON PRECURSORES HIDRO Y LIPOSOLUBLES. *Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Unidad Monterrey; GENES-Group of*.
- [14]. Eftekhari, A. (2017). Platinum-based nanomaterials: synthesis, properties, and applications. *Journal of Materials Research*, 32(1), 1-21.
- [15]. *File: Surface atoms.jpg - Wikimedia Commons*. (2015, 29 octubre).
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Surface_atoms.jpg
- [16]. *Platino*. (2014, 16 noviembre). Nanopartículas.
<https://lasnanopartículas.wordpress.com/nanopartículas/platino/>
- [17]. Wei, Z., Chan, S., Li, L., Cai, H., Xia, Z., & Sun, C. (2005). Electrodepositing Pt on a Nafion-bonded carbon electrode as a catalyzed electrode for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, 50(11), 2279-2287. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.054>
- [18]. Dywili, N., Ntziouni, A., Ikpo, C. O., Ndipingwi, M. M., Hlongwa, N. W., Yonkeu, A. L. D., Masikini, M., Kordatos, K., & Iwuoha, E. I. (2019). Graphene Oxide Decorated Nanometal-Poly(Anilino-Dodecylbenzene Sulfonic Acid) for Application in High Performance Supercapacitors. *Micromachines*, 10(2), 115.
<https://doi.org/10.3390/mi10020115>
- [19]. Shao, M., Chang, Q., Dodelet, J. P., & Chenitz, R. (2016). Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Reviews*, 116(6), 3594-3657.
- [20]. Mayorov, A. G., Gorbachev, R. V., Morozov, S. V., Britnell, L., Jalil, R., Ponomarenko, L., Blake, P., Novoselov, K. S., Watanabe, K., Taniguchi, T., & Geim, A. K. (2011).

Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. *Nano Letters*, 11(6), 2396-2399. <https://doi.org/10.1021/nl200758b>

- [21]. Bunch, J. S., Verbridge, S. S., Alden, J. S., Van Der Zande, A. M., Parpia, J. M., Craighead, H. G., & McEuen, P. L. (2008). Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(8), 2458-2462. <https://doi.org/10.1021/nl801457b>
- [22]. Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L. P. L., Gellert, P., Schwab, M. G., & Kim, K. W. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419), 192-200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>
- [23]. *File: Graphenoxid large.gif - Wikimedia Commons*. (2016, 11 octubre). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Graphenoxid_large.gif
- [24]. Libretexts. (2022). 1.11: Voltamperometría cíclica. *LibreTexts Español*. https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_General/Estructura_y_Reactividad_en_Qu%C3%ADmica_Org%C3%A1nica%2C_Biol%C3%B3gica_e_Inorg%C3%A1nica_V%3A_Reactividad_en_Qu%C3%ADmica_Org%C3%A1nica%2C_Biol%C3%B3gica_e_Inorg%C3%A1nica_3/01%3A_Reacciones_de_Reducci%C3%B3n_y_Oxidaci%C3%B3n/1.11%3A_Voltamperometr%C3%ADa_c%C3%ADclica#:~:text=La%20voltametr%C3%ADa%20c%C3%ADclica%20es%20un,org%C3%A1nico%20redox%20activo%2C%20por%20ejemplo
- [25]. Goyan JE. Principles of absorption kinetics and the pharmacokinetic profile. *The American journal of medicine*. 1978 Jan 16;64(1):6-15.
- [26]. Gibaldi M, Perrier D. *Pharmacokinetics*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker; 1982.
- [27]. (CEPAL), N. U. (2023). *La Agenda 2030 y los Objetivos de desarrollo sostenible*.
- [28]. FuelCellStore. (s. f.). FREUDENBERG GAS DIFFUSION LAYERS. *Technical data*. <https://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/freudenberg-gdl-technical-data.pdf>

-
- [29]. *Characterisation sheet GO mark.pdf*. (s. f.). Google Docs.
https://drive.google.com/file/d/1J-bQNfutHwqJjdN_el0C9k1WDtHtuAJH/view
- [30]. *Potenciostato / La Guía de Química*. (s. f.). <https://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/potenciostato>
- [31]. SAC, A. s. (2017). *La cromatografía líquida*.
- [32]. NotiJenck. (s.f.). Qué es el HPLC y cómo funciona. *El boletín de novedades de Jenck*.
- [33]. *La Cromatografía Líquida*. . . . (2017, 6 junio).
<http://www.acssac.com/2017/06/06/noveltechnologies/#:~:text=%C2%BFQu%C3%A9%20es%20la%20cromatograf%C3%ADa%20l%C3%ADquida,llena%20de%20carbonato%20de%20calcio>
- [34]. Compton, R. G., & Banks, C. E. (Eds.). (2010). *Understanding Voltammetry: Problems and Solutions* (2nd ed.). Boca Raton: CRC Press.
- [35]. Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702–706.
- [36]. Clavilier, J. (1980). The role of anion on the electrochemical behaviour of a {111} platinum surface; an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 107(1), 211-216.
[https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(79\)80023-6](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(79)80023-6)
- [37]. Molina, J., Fernández, J. F., Del Río, A., Bonastre, J., & Cases, F. (2012). Characterization of azo dyes on Pt and Pt/polyaniline/dispersed Pt electrodes. *Applied Surface Science*, 258(17), 6246-6256. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.150>
- [38]. Li, D., Muller, M., Gilje, S., Kaner, R. B., & Wallace, G. G. (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3(2), 101-105.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451>

-
- [39]. Kreutzfeld, F. (2020). ¿Qué es y cómo calcular el índice OEE de su producción? *Delta Máquinas Textiles*. <https://www.deltamaquinastexteis.com.br/es/que-es-y-como-calcular-el-indice-oee-de-su-produccion/>
- [40]. S. Bai, X. S. (2013). *The influence of wrinkling in reduced graphene oxide on their adsorption and catalytic properties*.
- [41]. Metex, G. (2023). *Interactive Periodic Table*. Obtenido de <https://www.edax.com/resources/interactive-periodic-table>
- [42]. Toh, S. Y., Loh, K. S., Kamarudin, S. K., & Daud, W. R. (2014). Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. *Chemical Engineering Journal*, 422-434.
- [43]. Molina, J., A. Valero-Gómez, & F. Bosch. (2022). Thermal synthesis of Pt nanoparticles on carbon paper supports. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41223-41235.
- [44]. Cai, J. Y., & Jill McDonnell, C. B.-S. (2016). Polyacrylonitrile-based precursors and carbon fibers derived from advanced RAFT technology and conventional methods – The 1st comparative study. *matalleerialstoday communications*, (9)(22-29).
- [45]. LookChem. (2023). *LookChem*. Obtenido de Look for Chemicals: <https://www.lookchem.com/2-Naphthalenemethanol-6-methoxy-a-methyl-/>
- [46]. SpectraBase. (s.f.). Obtenido de <https://spectrabase.com/compound/87G1dV6tB0S>
- [47]. Jobatus. (2023). *Días laborales 2023*. Obtenido de <https://www.jobatus.es/noticias/cuantos-dias-laborables2023#:~:text=Espa%C3%B1a%20contar%C3%A1%20con%20un%20total,trabajar%20o%20realizar%20otras%20actividades>
- [48]. Aliexpress. (s.f.). *Electrolito de aguas residuales*. Obtenido de https://es.aliexpress.com/item/1005004759890702.html?spm=a2g0o.detail.1000014.29.133a2c59Ze1GWQ&gps-id=pcDetailBottomMoreOtherSeller&scm=1007.40050.281175.0&scm_id=1007.40050.281175.0&scm-url=1007.40050.281175.0&pvid=57bcc907-e561-4f51-b1b0-b2ff71ff2d6d&
- [49]. Díaz, C. E. (2014). *Aplicaciones electroquímicas a aguas residuales*. En U. A. México. Barcelona: Reverté.
- [50]. Critato, A. (s.f.). *Plancha metacrilato*. Obtenido de <https://critato.com/plancha-metacrilato-a-medida/incoloro/>
- [51]. Amazon. (s.f.). *Concisea 100 piezas*. Obtenido de https://www.amazon.es/Concisea-Tornillos-Chicago-encuadernaci%C3%B3n-Pl%C3%A1stico/dp/B08Q86PSHS/ref=sr_1_2?mk_es_ES=%C3%85M%C3%85%C5

