



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio de la degradación de microplásticos mediante
oxidación electroquímica en presencia de diferentes
materiales de electrodo

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: García Martín, Gema

Tutor/a: García Gabaldón, Montserrat

Cotutor/a: Montañés Sanjuan, María Teresa

Director/a Experimental: Medina Casas, Martha Patricia

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

AGRADECIMIENTOS

Quiero aprovechar la ocasión para agradecer a mis tutoras, Tere y Montse, el haberme dado la oportunidad de trabajar en este proyecto tan novedoso que me ha ayudado a crecer tanto profesional como personalmente, así como su gran implicación y esfuerzo para llevarlo a cabo a pesar de las dificultades.

También quisiera dar las gracias a Martha por su dedicación, su ayuda y sus consejos durante todo este proceso.

A mis padres, por confiar siempre en mí y estar a mi lado en todas y cada una de mis decisiones. Por haberme enseñado a nunca rendirme y la importancia de la constancia y el esfuerzo.

A mi hermana Paula, por ser el mejor ejemplo a seguir que podría tener, por animarme y apoyarme en todo a pesar de la distancia.

A mis abuelos, por su apoyo incondicional y su manera de sacarme una sonrisa.

Por último, a Dani, por permanecer siempre a mi lado, mostrarme el lado positivo de las cosas y hacerme ver que puedo con todo y más.

RESUMEN

El agua es un recurso fundamental para la vida y los ecosistemas que está siendo contaminado principalmente por desechos industriales, agrícolas y domésticos. Entre los numerosos contaminantes existentes, los más preocupantes son los contaminantes emergentes debido a sus efectos toxicológicos y difícil eliminación. A este grupo pertenecen los microplásticos, unas pequeñas partículas cada vez más presentes en el océano debido al incremento en la producción anual de plásticos.

Las técnicas convencionales no logran eliminar completamente estos contaminantes, por lo que se están buscando nuevos métodos eficientes y sostenibles, destacando entre ellos la oxidación electroquímica.

El presente Trabajo de Fin de Grado consiste en estudiar la oxidación electroquímica como método de eliminación de microplásticos presentes en el agua. El proceso se lleva a cabo a tres intensidades de trabajo, 0.05, 0.1 y 0.2A y empleando dos ánodos diferentes con el objetivo de evaluar el efecto de la intensidad de corriente aplicada y del material de electrodo utilizado. Los ánodos que se comparan son el de diamante dopado con boro (BDD) y un electrodo cerámico basado en dióxido de estaño dopado con antimonio al que se le ha realizado un recubrimiento con ferrita de cadmio, un material fotoactivo. Para realizar el estudio se analiza para cada una de las condiciones experimentales el porcentaje de eficiencia de eliminación, el carbono orgánico total (TOC), el comportamiento de las microesferas de poliestireno y sus espectros Raman. Además, a partir de los resultados y el coste, se determinan las condiciones óptimas de operación.

Finalmente, se concluye que se alcanzan mayores porcentajes de degradación al aumentar la intensidad aplicada y emplear BDD como electrodo. Aun así, la ferrita de cadmio puede suponer una alternativa a este electrodo al lograr una alta oxidación y ser más económica y fácil de fabricar, facilitando su aplicación a escala industrial.

Palabras Clave: oxidación electroquímica, BDD, electrodo cerámico, dióxido de estaño, ferrita de cadmio, degradación, microplásticos (MPs), poliestireno (PS).

RESUM

L'aigua és un recurs fonamental per a la vida i els ecosistemes que està sent contaminat per deixalles industrials, agrícoles i domèstiques. Entre els nombrosos contaminants existents, els més preocupants són els contaminants emergents pels seus efectes toxicològics i difícil eliminació. A aquest grup pertanyen els microplàstics, unes xicotetes partícules cada vegada més presents en l'oceà degut a l'increment de la producció anual de plàstics.

Les tècniques convencionals no aconseguen eliminar completament aquests contaminants, per la qual cosa s'estan buscant nous mètodes eficients i sostenibles, destacant entre ells l'oxidació electroquímica.

El present Treball de Fi de Grau consisteix a estudiar l'oxidació electroquímica com a mètode d'eliminació de microplàstics presents en l'aigua. El procés es duu a terme a tres intensitats de treball, 0.05, 0.1 i 0.2A i emprant dos ànodes diferents amb l'objectiu d'avaluar l'efecte de la intensitat de corrent i del material d'elèctrode utilitzat. Els ànodes que es comparen són el diamant dopat amb bor (BDD) i un elèctrode ceràmic basat en òxid d'estany dopat amb antimoni al qual se li ha realitzat un recobriment amb ferrita de cadmi, un material fotoactiu. Per a realitzar l'estudi, s'analitza per a cadascuna de les condicions experimentals el percentatge d'eficiència d'eliminació, el carboni orgànic total (TOC), el comportament de les microesferes de poliestirè i els seus espectres Raman. A més, a partir dels resultats i el cost, es determinen les condicions òptimes d'operació.

Finalment, es conclou que s'aconsegueixen majors percentatges de degradació en augmentar la intensitat aplicada i emprar BDD com a elèctrode. Així i tot, la ferrita de cadmi pot suposar una alternativa a aquest elèctrode en aconseguir una alta oxidació i ser més econòmica i fàcil de fabricar, facilitant la seua aplicació a escala industrial.

Paraules Clau: oxidació electroquímica, BDD, elèctrode ceràmic, òxid d'estany, ferrita de cadmi, degradació, microplàstics (MPs), poliestirè (PS).

ABSTRACT

Water is an essential resource for life and ecosystems that is being polluted mainly by industrial, agricultural and domestic waste. Among the many existing pollutants, the most worrying ones are the emerging pollutants due to their toxicological effects and difficult removal. This group includes microplastics, small particles that are increasingly present in the ocean due to the increase in the annual production of plastics.

Conventional techniques do not manage to completely eliminate these pollutants, so new efficient and sustainable methods are being sought, standing out electrochemical oxidation.

This Final Degree Project consists of studying electrochemical oxidation as a method of removing microplastics in water. The process is carried out at three working intensities 0.05, 0.1 and 0.2A and two different anodes are used in order to evaluate the effect of the intensity of the current applied and the electrode material used. The anodes compared are the boron doped diamond one (BDD) and a ceramic electrode based on tin oxide doped with antimony coated with cadmium ferrite, a photoactive material. The percentage of removal efficiency, the total organic carbon (TOC), the behaviour of the polystyrene microspheres and their Raman spectra are analysed for each of the experimental conditions. Furthermore, on the basis of the obtained results and the operational cost, the optimum operating conditions are determined.

Finally, it is concluded that higher degradation percentages are achieved by increasing the applied intensity and using BDD as electrode. Even so, cadmium ferrite can be an alternative to this electrode as it achieves high oxidation and it is cheaper and easier to manufacture, which facilitates its application on an industrial scale.

Keywords: electrochemical oxidation, BDD, ceramic electrode, tin oxide, cadmium ferrite, degradation, microplastics (MPs), polystyrene (PS).

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG:

- I. MEMORIA
- II. PRESUPUESTO

I. MEMORIA

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. El agua como recurso esencial para la vida.....	1
1.2. Contaminantes del agua.....	2
1.3. Microplásticos	4
1.3.1. Poliestireno.....	5
1.4. Métodos de eliminación de microplásticos	7
1.5. Procesos de oxidación avanzada.....	7
1.5.1. Procesos electroquímicos de oxidación avanzada	8
1.5.2. Aplicación de la oxidación electroquímica a la eliminación de microplásticos.....	11
1.6. Legislación	12
2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO.....	14
2.1. Objetivos específicos	14
2.2. Relación del trabajo con los Objetivos de Desarrollo Sostenible.....	14
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	16
3.1. Preparación de disoluciones	16
3.2. Electroodos.....	17
3.2.1. Electrodo cerámico.....	17
3.2.1.1. Fabricación y caracterización física	17
3.2.1.2. Polarización y preparación del electrodo	19
3.2.2. Electrodo BDD	20
3.3. Montaje experimental.....	21
3.4. Procedimiento experimental	22
3.5. Técnicas analíticas y parámetros de estudio.....	24
3.5.1. Eficiencia de eliminación	25
3.5.2. Análisis del carbono orgánico total	25
3.5.3. Análisis por cromatografía iónica	26
3.5.4. Espectroscopía e imagen mediante Raman	27
3.5.5. Microscopía SEM	29

4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	31
4.1. Caracterización inicial de la muestra.....	31
4.2. Análisis del proceso de degradación mediante microscopía SEM	36
4.3. Análisis del proceso de degradación mediante espectroscopía Raman	43
4.4. Análisis cuantitativo de la degradación.....	47
4.4.1. Efecto de la intensidad	48
4.4.2. Efecto del material del electrodo	52
4.5. Cinética del proceso de degradación	56
4.6. Identificación de los iones formados	58
4.7. Análisis económico.....	59
5. CONCLUSIONES	62
6. TRABAJO FUTURO	63
8. BIBLIOGRAFÍA.....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de agua en la Tierra.....	1
Figura 2. Representación de como los contaminantes presentes en fármacos, insecticidas y productos de higiene personal, entre otros, ingresan a los ecosistemas por diversas vías y finalmente regresan a las personas (flechas de color violeta), ya sea a través de alimentos o del agua, cerrando el ciclo.....	3
Figura 3. Esquema de la molécula de poliestireno.....	5
Figura 4. Sectores en los que se utiliza el poliestireno.	6
Figura 5. Mecanismos de reacción en la oxidación anódica.	10
Figura 6. Balanza analítica Mettler Toledo XP56.....	16
Figura 7. Espectro XRD del polvo catalítico (inferior) y del electrodo cerámico (superior).	18
Figura 8. Imagen por microscopía óptica de la superficie del electrodo cerámico cubierta con catalizador de ferrita de cadmio.	18
Figura 9. Fotografía del electrodo cerámico con recubrimiento de ferrita de cadmio.....	19
Figura 10. Imagen del electrodo cerámico preparado para los ensayos de degradación.	20
Figura 11. Imagen del electrodo BDD utilizado en los ensayos de degradación.....	20
Figura 12. Montaje experimental para llevar a cabo los ensayos de degradación.	21
Figura 13. Esquema del montaje experimental empleado en los ensayos de degradación. (1) Cátodo de acero inoxidable, (2) Ánodo BDD o cerámico, (3) Disolución objeto de estudio, (4) Agitador magnético, (5) Reactor de 250 ml, (6) Placa agitadora, (7) Soporte para las pinzas, (8) Pinzas de sujeción, (9) Fuente de alimentación DC.	22
Figura 14. Esquema de montaje experimental empleado en la filtración.	22
Figura 15. A la izquierda: filtro de microfibra de vidrio; en el centro: filtro de acetato de celulosa; a la derecha: soporte de plástico.	23
Figura 16. Resumen esquemático de la metodología experimental.....	24
Figura 17. Analizador de carbono orgánico Shimadzu TNM-L ROHS.	26
Figura 18. Cromatógrafo iónico Metrohm 883 Basic IC Plus.....	27
Figura 19. Equipo Raman WiTec TS 150.	27
Figura 20. Pantalla principal del software ImageJ.....	28
Figura 21. Portamuestras para microscopía SEM con los filtros recortados a analizar.	29
Figura 22. Equipo de recubrimiento Leica EM MED020.....	30
Figura 23. Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (SEM) ZEISS ULTRA 55.....	30
Figura 24. Imagen SEM de las micropartículas de poliestireno antes de la degradación.	31
Figura 25. Distribución de tamaño de las micropartículas de poliestireno antes de la degradación. ..	32

Figura 26. Imagen Raman de las partículas de poliestireno de 1ml de muestra inicial.....	33
Figura 27. Imagen Raman ampliada de los caminos preferenciales de micropartículas formados.....	33
Figura 28. Imagen Raman de partículas de poliestireno sometidas a degradación, antes (a) y después (b) de ser tratada con el <i>software</i> ImageJ.....	34
Figura 29. Comparación del espectro Raman de las micropartículas de poliestireno utilizadas con el de un compuesto de la base de datos.....	35
Figura 30. Imágenes SEM a 100 (a), 500 (b), 1000 (c) y 2000 (d) aumentos de las micropartículas de PS a tiempo inicial.	37
Figura 31. Imágenes SEM a 100 (a), 500 (b), 1000 (c) y 2000 (d) aumentos de las micropartículas de PS tras 1 hora de ensayo a 0.05A de intensidad con ánodo BDD.	37
Figura 32. Imágenes SEM a 100 (a), 500 (b), 1000 (c) y 2000 (d) aumento de las micropartículas de PS tras 2 horas de ensayo a 0.05A de intensidad con ánodo BDD.....	38
Figura 33. Imágenes SEM a 100 (a), 500 (b), 1000 (c) y 2000 (d) aumentos de las micropartículas de PS tras 4 horas de ensayo a 0.05A de intensidad con ánodo BDD.....	38
Figura 34. Imágenes SEM a 100 aumentos de las micropartículas de PS tras 1 hora de ensayo a 0.05A (a) y 0.2A (b) de intensidad con ánodo cerámico de FeCd.....	39
Figura 35. Imágenes SEM de las micropartículas de PS tras 1, 2 y 4 horas de ensayo a 0.05 y 0.2A de intensidad con ánodo cerámico de FeCd a 1000 y 2000 aumentos.....	40
Figura 36. Imágenes SEM a 100 aumentos de las micropartículas de PS tras 1 hora de ensayo a 0.2A de intensidad con ánodo BDD (a) y ánodo cerámico de FeCd (b).....	41
Figura 37. Imágenes SEM de las micropartículas de PS tras 1, 2 y 4 horas de ensayo a 0.2A de intensidad con ánodo BDD y ánodo cerámico de FeCd a 1000 y 2000 aumentos.....	42
Figura 38. Imágenes Raman de diferentes tipos de partículas de PS sometidas a degradación evaluadas a diferentes tiempos de ensayo: (a) tiempo inicial, (b y c) 2 horas, y (d) 6 horas	43
Figura 39. Espectros Raman de las partículas de PS sometidas a 0.2A de intensidad con ánodo BDD obtenidos a diferentes tiempos de ensayo.....	45
Figura 40. Espectros Raman de las partículas de PS sometidas a 0.1A de intensidad con ánodo cerámico de FeCd obtenidos a diferentes tiempos de ensayo.	46
Figura 41. Imagen Raman de las partículas de PS sometidas a degradación en uno de los filtros en los que se ha detectado coloración amarillenta.	47
Figura 42. Efecto de la intensidad de corriente aplicada en la evolución con el tiempo de la eficiencia de eliminación de los microplásticos de PS para el ánodo BDD.	49
Figura 43. Efecto de la intensidad de corriente aplicada en la evolución con el tiempo de la eficiencia de eliminación de los microplásticos de PS para el ánodo cerámico de FeCd.....	49
Figura 44. Efecto de la intensidad aplicada en la evolución con el tiempo de la concentración relativa de TOC de la disolución filtrada para el ánodo BDD.....	51

Figura 45. Efecto de la intensidad aplicada en la evolución con el tiempo de la concentración relativa de TOC de la disolución filtrada para el ánodo FeCd.....	51
Figura 46. Efecto del tipo de ánodo en la evolución con el tiempo de la eficiencia de eliminación de los microplásticos de PS a 0.05A de intensidad aplicada.	53
Figura 47. Efecto del tipo de ánodo en la evolución con el tiempo de la eficiencia de eliminación de los microplásticos de PS a 0.1A de intensidad aplicada.	53
Figura 48. Efecto del tipo de ánodo en la evolución con el tiempo de la eficiencia de eliminación de los microplásticos de PS a 0.2A de intensidad aplicada.	54
Figura 49. Efecto del tipo de ánodo en la evolución con el tiempo de la concentración relativa de TOC de la disolución filtrada para una intensidad aplicada de 0.05A.....	55
Figura 50. Efecto del tipo de ánodo en la evolución con el tiempo de la concentración relativa de TOC de la disolución filtrada para una intensidad aplicada de 0.1A.....	55
Figura 51. Efecto del tipo de ánodo en la evolución con el tiempo de la concentración relativa de TOC de la disolución filtrada para una intensidad aplicada de 0.2A.....	56
Figura 52. Ajuste mediante el modelo Page de la evolución con el tiempo de la masa relativa de microplásticos de PS correspondiente a los ensayos llevados a cabo con el ánodo BDD.	57
Figura 53. Ajuste mediante el modelo Page de la evolución con el tiempo de la masa relativa de microplásticos de PS correspondiente a los ensayos llevados a cabo con el electrodo cerámico de FeCd.....	57
Figura 54. Evolución con el tiempo de la concentración de aniones acetato para el ensayo realizado a 0.05A con el electrodo cerámico de FeCd.	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Asignación de modos vibratorios a las bandas Raman observadas en las muestras de poliestireno.	35
Tabla 2. Eficiencia de eliminación de las micropartículas de PS y variación del carbono orgánico total (TOC) en función del tiempo para los distintos ensayos de oxidación electroquímica realizados.	48
Tabla 3. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste con el modelo Page de la evolución con el tiempo de la masa relativa de microplásticos de PS para los distintos ensayos llevados a cabo.	58
Tabla 4. Análisis de costes para todas las condiciones ensayadas.	60

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. El agua como recurso esencial para la vida

El agua es esencial para la supervivencia de todos los seres vivos, desde las plantas y los animales hasta el propio ser humano. Este recurso es importante para la hidratación humana y el correcto funcionamiento de los procesos biológicos de los ecosistemas, pero también cumple un papel fundamental en gran variedad de procesos industriales y en parte de las actividades realizadas por el ser humano. Actualmente, casi el 90% del consumo del agua corresponde a las actividades económicas y solo un 12% es destinado a uso doméstico. Las principales actividades económicas que dependen del agua son la agricultura, representado un 70% del consumo de agua dulce, la industria, la minería, la energía y el transporte (Khatri & Tyagi, 2015).

En nuestro planeta, el agua ocupa un 71% de la superficie total, por lo que el 29% restante corresponde a la masa continental. De este porcentaje, el 96.5% se encuentra en océanos y mares y solamente el 2.5% corresponde a agua dulce. Sin embargo, solo un pequeño porcentaje de esta agua se encuentra disponible para la utilización y el consumo por los seres humanos, ya que, el 68.7% del agua dulce corresponde a glaciares y casquetes polares, el 30.1% a aguas subterráneas y solamente el 0.3% está presente en aguas superficiales como lagos, lagunas, ríos y pantanos (Figura 1) (USGS, 2019). Conociendo estos porcentajes y teniendo en cuenta que su utilización ha aumentado considerablemente en las últimas décadas, se puede confirmar que el agua es un recurso limitado y que existe un problema de escasez de agua potable en ciertos países del mundo. Esto es consecuencia, principalmente, del aumento progresivo de la población, de su uso excesivo en las actividades económicas y de su contaminación causada por vertidos industriales, agrícolas y domésticos.



Figura 1. Distribución de agua en la Tierra.

La calidad del agua es puesta en riesgo por la contaminación causada por vertidos inadecuados de aguas residuales y puede afectar tanto a la vida submarina y la fauna y flora como a la salud humana. Según datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS) y las Naciones Unidas (ONU), existen aproximadamente 2.2 mil millones de personas en el mundo que carecen de acceso a fuentes de agua segura y limpia. Esta situación pone en peligro su salud y bienestar de manera que pueden contraer enfermedades por consumir agua contaminada, como el cólera, la fiebre tifoidea y la hepatitis A. (Organización Mundial de la Salud, 2023) (Organización de las Naciones Unidas, 2023a).

Por todo ello, es esencial realizar un control y seguimiento adecuado de los contaminantes presentes en el agua y establecer medidas más restrictivas en cuanto a la variedad de contaminantes y su concentración. Por último, es necesario el desarrollo de nuevos tratamientos que sean capaces de eliminar los contaminantes más comunes en el agua y poder asegurar la salud de todos los seres vivos.

1.2. Contaminantes del agua

La contaminación del agua ocurre cuando un agente externo cambia su composición física y química, modificando sus propiedades y volviéndola inservible o dañina para la vida. Las principales causas de contaminación del agua pueden clasificarse en dos tipos: las de origen natural, como la lixiviación de la materia orgánica y los nutrientes del suelo, y las de origen antropogénico causadas por la actividad humana, como el uso de fertilizantes y pesticidas en la agricultura. Algunos de los agentes más contaminantes del agua natural son las aguas residuales, los metales pesados, las sustancias radiactivas, los sedimentos, los microorganismos patógenos y, por último, los agentes contaminantes emergentes (Khatri & Tyagi, 2015).

Los contaminantes emergentes son compuestos químicos o materiales cuya presencia en el medioambiente ha sido reconocida recientemente y puede suponer un riesgo tanto para el medio como para la salud. Estos contaminantes, aunque se emplean en diversos campos, se encuentran a tan bajas concentraciones que en el pasado no era posible detectarlos; sin embargo, gracias al desarrollo de nuevas técnicas y métodos analíticos en los últimos años, actualmente pueden ser detectados y cuantificados en el medio. Normalmente, la presencia en el agua de estos compuestos no está limitada, pero en caso de resultar nocivos para el medio acuático será necesaria su regulación y control en un futuro. Además, su presencia parece ir en aumento debido al uso continuado y abusivo de las fuentes que los generan y a su difícil eliminación en las plantas de tratamiento de aguas residuales.

La cantidad de sustancias que se consideran emergentes es muy amplia e incluye productos farmacéuticos, plaguicidas, aditivos, retardantes de llama, plastificantes, productos domésticos como cosméticos, drogas, surfactantes, nanopartículas y microplásticos. Estos contaminantes ingresan al medioambiente a través de diversas vías (Figura 2), tales como aguas residuales domésticas e industriales, actividades agrícolas y ganaderas, tanques sépticos, residuos de plantas de tratamiento, efluentes hospitalarios y descargas directas al medio. En resumen, la principal causa de su presencia en el medio acuático es la actividad humana (Gil et al., 2012).

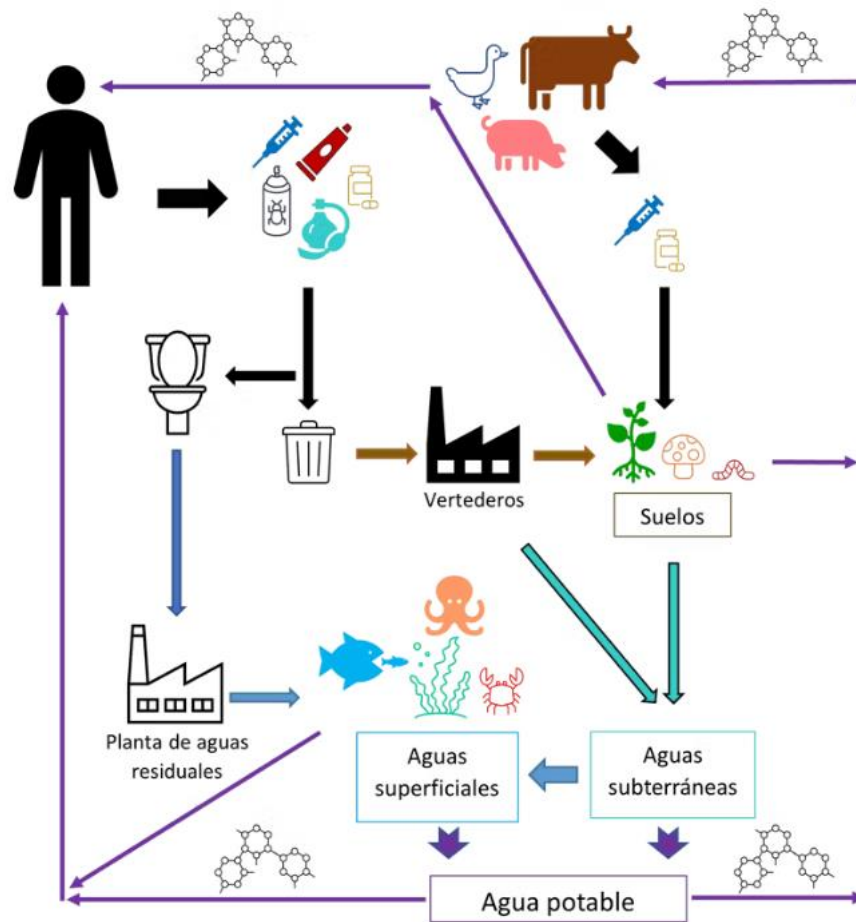


Figura 2. Representación de como los contaminantes presentes en fármacos, insecticidas y productos de higiene personal, entre otros, ingresan a los ecosistemas por diversas vías y finalmente regresan a las personas (flechas de color violeta), ya sea a través de alimentos o del agua, cerrando el ciclo.

Fuente: Ecoavant

Uno de los grupos de contaminantes emergentes son los microplásticos. Estos proceden de múltiples fuentes, como fibras textiles y objetos de un solo uso, y pueden afectar al sistema endocrino de los peces y obstruir las vías respiratorias y los sistemas nerviosos de muchos animales (Vo & Pham, 2021). La principal preocupación se debe a que este tipo de contaminante se ha encontrado en lugares muy diversos como el hielo marino del ártico, cadenas montañosas remotas, el agua del mar y en sistemas biológicos como el intestino de los peces (Hale et al., 2020). Por todo ello, la ONU ha alertado sobre la importancia de controlar y disminuir la producción de plásticos, así como promover la adopción de prácticas que fomenten el reciclaje, la reutilización y la eliminación responsable de este material (Organización de las Naciones Unidas, 2023b).

1.3. Microplásticos

Los plásticos presentan numerosas aplicaciones y participan en todos los sectores de consumo, por lo que se ha producido una cantidad grandísima en el último siglo. La producción mundial de plásticos alcanzó en 2021 los 394 millones de toneladas y aumentó ligeramente en 2022 llegando a alcanzar los 400.3 millones de toneladas (Plastics Europe, 2023). En 2015, de los residuos plásticos generados solo se recicló el 9%, el 12% fue incinerado y el 79% se eliminó en vertederos o se liberó al medioambiente. Además, algunos estudios estiman que en 2025 el océano habrá acumulado más de 250 millones de toneladas de plásticos (Wei et al., 2023). Este hecho conduce a una gran preocupación, ya que los materiales plásticos presentes en el medio acuático se degradan y fragmentan en pequeñas partículas denominadas microplásticos (menos de 5mm) y, posteriormente, en nanoplasticos (menos de 100-1000nm) (Kiendrebeogo et al., 2021).

Los microplásticos (MPs) pueden clasificarse en dos grupos principales dependiendo de su origen específico: primarios y secundarios. Los primarios representan entre el 15 y 31% de los MPs presentes en el océano y corresponden a los fabricados originalmente con tamaño microscópico para ciertas aplicaciones. Este tipo se suele encontrar en forma de microesferas como, por ejemplo, las partículas presentes en los geles exfoliantes. Los secundarios representan entre el 69 y 81% del total y provienen de la degradación de objetos plásticos de mayor tamaño por efecto de temperatura, radiación UV, humedad o abrasión física. Este tipo puede tener su origen en diversas fuentes, como la liberación de fibras durante el lavado de la ropa sintética o el desgaste de neumáticos del automóvil (Kershaw, 2015) (Munoz-Pineiro, 2018).

Las principales vías de liberación de los MPs son el transporte, la industria y la actividad humana. Cuando se encuentran en ambientes terrestres se propagan a largas distancias bajo la acción del viento y son arrastrados por escorrentías superficiales fluyendo hacia ríos y arroyos y llegando finalmente al océano (Wei et al., 2023). De esta manera, migran e interactúan en diferentes áreas del medioambiente como el aire, el suelo, el agua del mar e incluso el agua embotellada. Cuando los polímeros plásticos se exponen al entorno natural, sufren diversos procesos de envejecimiento y meteorización, dando lugar a procesos como el envejecimiento térmico, el crecimiento de biopelículas y la oxidación, lo que resulta en su degradación. Este proceso de degradación suele ser muy lento y depende principalmente de las propiedades de los microplásticos y del entorno en el que se encuentran. Por ejemplo, en los entornos marinos la oxidación suele deberse a la fotodegradación inducida por la luz solar que causa la escisión de enlaces, además de a otros factores como la meteorización química y mecánica, la abrasión, la acción de las olas y la turbulencia. Esta degradación de los plásticos influye en sus propiedades físicas y químicas, incluyendo el color, la forma de la superficie, la cristalinidad, el tamaño de las partículas, la densidad, la reactividad, la funcionalidad de la superficie y la hidrofobicidad (Wang et al., 2021).

Los millones de partículas microplásticas presentes en el mar pueden ser ingeridas por organismos acuáticos debido a su pequeño tamaño y llegar a los seres humanos a través de la cadena trófica. Se ha observado que, en el caso de los animales marinos, los MPs provocan lesiones tanto internas como externas, retrasan el crecimiento, alteran el comportamiento de alimentación, disminuyen la fertilidad, la capacidad reproductiva y la tasa de supervivencia de la descendencia (Guzzetti et al., 2018). Por otro lado, se estima que los humanos consumen entre 74.000 y 121.000 microplásticos al año por ingesta e inhalación (Cox et al., 2019). Aunque los daños que producen los MPs en el cuerpo

humano son todavía desconocidos, ciertos estudios en cultivos de células humanas indican que pueden causar efectos biológicos como estrés oxidativo, reacciones inflamatorias e inmunes, alteración del metabolismo y cáncer, entre otros (Guzzetti et al., 2018).

Actualmente, se utilizan cientos de plásticos fabricados a partir de polímeros sintéticos y aditivos que modifican sus propiedades para darles una utilidad concreta. Los polímeros más utilizados son el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS), y el policloruro de vinilo (PVC), entre otros.

La toxicidad de los microplásticos también se debe a que pueden sufrir procesos de desorción, de manera que pueden transferir y liberar las sustancias tóxicas utilizadas como aditivos al no estar químicamente unidas a la matriz del polímero plástico (Wang et al., 2021). Los aditivos de los plásticos más utilizados se pueden dividir en: plastificantes, pigmentos, estabilizadores, retardantes de llama y antioxidantes. Entre los aditivos orgánicos más comunes destacan el bisfenol A (BPA), los ftalatos, el nonilfenol y los retardantes de llama bromados (BFR), que se distribuyen ampliamente en el medio ambiente y se ha demostrado que tienen efectos nocivos sobre los organismos vivos (Luo et al., 2021). Además, debido a su tamaño y a su superficie específica relativamente alta pueden actuar como portadores, adsorbiendo y propagando otras contaminantes tóxicos como metales pesados, microcontaminantes orgánicos y patógenos, causando un mayor daño (Wei et al., 2023).

En 2019 y 2020 se realizó un muestreo para la identificación de microplásticos en 157 arroyos y ríos de la España peninsular con el objetivo de obtener una primera evaluación de estos contaminantes en espacios naturales. Los resultados mostraron la presencia de microplásticos en más del 70% de las muestras con una mayor presencia de fibras, fragmentos y films, y la identificación de un total de 33 polímeros diferentes (León-Muez et al., 2020). Por otro lado, se han realizado estudios para evaluar su presencia en la arena de siete playas turísticas del litoral de la provincia de Valencia. Estos indicaron que la playa de la Malvarrosa contaba con una cantidad total de hasta 488MPs/kg de arena en verano, siendo los polímeros más abundantes el polietileno y el poliestireno halogenado (Soursou et al., 2024). Además, estudios muy recientes realizados en la Albufera de Valencia han detectado la presencia de sustancias polifluoroalquilas (PFAS) y retardantes de llama organofosforados (OPFR), que suelen ser aditivos utilizados junto a los plásticos (Soriano et al., 2023).

1.3.1. Poliestireno

El poliestireno (PS) es un termoplástico amorfo que se obtiene de la polimerización del estireno y uno de los polímeros más utilizados actualmente junto con el polietileno (PE), el polipropileno (PP), y el policloruro de vinilo (PVC). Su fórmula química es $[C_8H_8]_n$ y en ciertas aplicaciones requiere de aditivos como antioxidantes para prevenir su amarillamiento, lubricantes para mejorar su fluidez e incluso colorantes (Parres García, 2005). En la Figura 3 se muestra un esquema de la molécula de poliestireno.

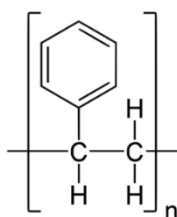


Figura 3. Esquema de la molécula de poliestireno.

Como se ha mencionado, el poliestireno es uno de los polímeros más utilizados en la vida cotidiana con más de 23 millones de toneladas producidas al año, y se ha demostrado que es uno de los polímeros más tóxicos en forma de microplásticos y nanoplásticos (Kiendrebeogo et al., 2022). Este material destaca por tener una gran variedad de usos debido a sus características de bajo coste, peso ligero, versatilidad, dureza, eficiencia térmica, durabilidad y resistencia (Ho et al., 2018). Además, presenta buenas propiedades como aislante térmico y excelentes propiedades eléctricas y dieléctricas al tener grupos moleculares no polares en sus cadenas.

Entre sus múltiples aplicaciones se encuentra el sector del envase y embalaje de productos como alimentos o fármacos, placas de aislamiento térmico en edificaciones, juguetes, herramientas, artículos del hogar como electrodomésticos de cocina, y piezas para televisores y equipos electrónicos, entre otros (Figura 4). Aun así, presenta inconvenientes en algunos de sus usos al ser altamente inflamable y liberar gases tóxicos. Sin embargo, una ventaja de este material en comparación con otros plásticos es su capacidad para ser metalizado y proporcionar un aspecto completamente metálico, lo que conlleva a su mayor consumo (Parres García, 2005).



Figura 4. Sectores en los que se utiliza el poliestireno.

Al emplearse en diversas áreas, la fabricación de poliestireno se ha intensificado en los últimos años y ha provocado que se generen grandes residuos sólidos de este polímero, que tiene una alta estabilidad química y es extremadamente difícil de degradar, convirtiéndose por lo tanto en un importante contaminante del medioambiente (Ho et al., 2018). Además, es uno de los polímeros más frecuentemente hallados en medios marinos y presenta la mayor toxicidad entre los MPs más comunes (Kiendrebeogo et al., 2021). Por todo ello, se están buscando alternativas para su reciclaje y técnicas para su tratamiento y eliminación que sean respetuosas con el planeta.

1.4. Métodos de eliminación de microplásticos

Algunos estudios preliminares han demostrado que gran parte de los microplásticos (concretamente los más grandes) pueden ser eliminados en los tratamientos primarios o secundarios de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) (Du et al., 2021). Sin embargo, estos tratamientos son menos eficaces con los microplásticos de menor tamaño, los cuales acaban formando parte del efluente final, considerándose esta una vía potencial de su liberación debido al gran volumen de efluentes vertidos en el medio acuático. Se ha demostrado que las EDAR fragmentan el 80% de los MPs en nanoplasticos, lo que puede incrementar la cantidad de partículas de plástico hasta 10 veces. Además, se han detectado MPs con un tamaño 10 a 300µm en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Kiendrebeogo et al., 2021). En vista de todo esto, se puede afirmar que el tratamiento convencional no es capaz de eliminar totalmente los MPs y es necesario desarrollar otras técnicas rápidas y sostenibles para aumentar la eficiencia de eliminación de MPs de los efluentes.

Las principales técnicas existentes se basan en procesos fisicoquímicos de separación como la filtración rápida en arena, la filtración de disco, la flotación por aire disuelto, los reactores biológicos de membranas (MBR/ultrafiltración), la filtración dinámica por membrana y la electrocoagulación (Kiendrebeogo et al., 2021). Sin embargo, mediante estos métodos no se elimina el contaminante, sino que simplemente se separa, por lo que es necesario un tratamiento posterior para gestionar los MPs separados. Además, en el caso de las técnicas de membranas, estas suponen un alto coste operativo y de mantenimiento de las membranas (Lu et al., 2022).

Por otro lado, también se ha investigado la degradación biológica de los MPs basada en su descomposición en formas más simples empleando organismos vivos como bacterias, hongos y enzimas. Por ejemplo, estudios recientes indican que algunos microorganismos podrían tener la capacidad de descomponer plásticos derivados del petróleo, como las bacterias intestinales de los gusanos de la harina que pueden descomponer lentamente el poliestireno (Hale et al., 2020). Sin embargo, se ha comprobado que la biodegradación de compuestos orgánicos por una sola bacteria tiende a producir productos tóxicos que impiden el crecimiento del microorganismo, y que la utilización de bacterias y hongos requiere un largo periodo de tiempo para obtener resultados deseables de descomposición, además de realizarse en condiciones relativamente severas.

Otra técnica investigada es la degradación fotocatalítica, pero los trabajos realizados han mostrado que se requieren al menos dos semanas para obtener una eficacia de degradación aceptable y su eficiencia depende de las propiedades de los MPs y de la tasa de recuperación y reutilización de los fotocatalizadores (Du et al., 2021)(Lu et al., 2022).

Actualmente, los procesos de oxidación avanzada se consideran una tecnología prometedora para la descomposición de los MPs, ya que respecto a las tecnologías mencionadas presentan ciertas ventajas que se explicarán con más detalle en el siguiente apartado.

1.5. Procesos de oxidación avanzada

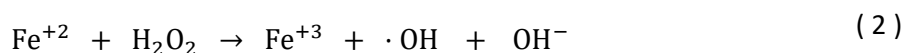
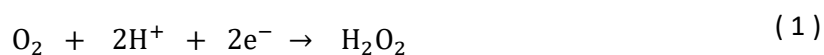
Los procesos de oxidación avanzada (AOPs) han demostrado ser una buena alternativa para el tratamiento y eliminación de una gran variedad de contaminantes difícilmente degradables mediante métodos convencionales. Estos procesos rompen los enlaces químicos de los MPs en moléculas más

pequeñas y pueden convertir los contaminantes orgánicos en productos útiles e incluso mineralizarlos en CO₂ y H₂O. Los AOPs consisten en la generación de radicales, principalmente hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), los cuales son altamente reactivos, no selectivos y tienen un elevado potencial de oxidación (+2.8V vs. SHE, Electrodo Normal de Hidrógeno) (Pérez et al., 2021). La versatilidad de los AOPs se debe al hecho de que hay diversas formas de generar los radicales, lo que permite seleccionar la más adecuada según las necesidades específicas de cada tipo de agua residual. Algunos de los métodos de oxidación avanzada más conocidos son la ozonización, el proceso Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) y los procesos electroquímicos. (Du et al., 2021).

Entre estos, la tecnología de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (EAOP) presenta grandes ventajas en términos de operación simple, baja contaminación secundaria, seguridad, rentabilidad y rendimiento robusto, demostrando ser efectiva en la degradación de unos cuantos contaminantes orgánicos tóxicos o refractarios donde los métodos de tratamiento tradicionales pueden resultar insuficientes (Lu et al., 2022). Esta tecnología ha sido utilizada ampliamente para degradar diversos contaminantes contenidos en las aguas residuales como antibióticos, aceites, compuestos orgánicos halogenados, colorantes o pesticidas y muchos otros contaminantes orgánicos persistentes (Ning et al., 2023). Se basa principalmente en la formación de oxidantes por vía electroquímica. Algunos de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada más conocidos son la oxidación anódica, el proceso electro-Fenton, el proceso fotoelectro-Fenton y la fotoelectrocatalisis.

1.5.1. Procesos electroquímicos de oxidación avanzada

El proceso **electro-Fenton** se basa en la conocida reacción de Fenton para la generación *in situ* de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). A diferencia del proceso convencional de Fenton, se logra una producción continua de H₂O₂ *in situ* mediante la reducción del oxígeno disuelto en un material catódico adecuado según la reacción 1. Además, se añaden iones ferrosos (Fe^{2+}) a la disolución, los cuales se regeneran continuamente o son liberados por una fuente de hierro (ánodo de sacrificio) según la reacción 3. La reacción entre el H₂O₂ y los iones Fe^{2+} genera los radicales hidroxilo responsables de degradar los compuestos orgánicos presentes en el agua contaminada (reacción 2). Sin embargo, su aplicación presenta ciertas desventajas al requerir unas condiciones de operación óptimas como un pH ácido, la no reciclabilidad del catalizador (Fe^{2+}) y la generación de lodos (Rodríguez-Peña et al., 2024).



El proceso **fotoelectro-Fenton** es una variante del proceso electro-Fenton más eficaz y rápida en la mineralización de los contaminantes que irradia simultáneamente la disolución con luz UV ($\lambda = 320\text{-}400\text{nm}$). Cuando se aprovecha la luz solar ($\lambda = 300\text{-}800\text{nm}$), una fuente de energía libre y renovable, el método se denomina **fotoelectro-Fenton solar** y suele ser más efectivo y rentable que el anterior. La

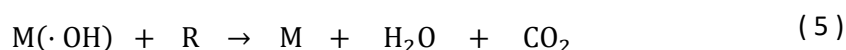
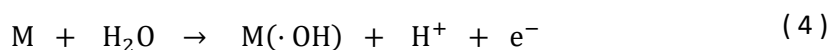
irradiación de luz favorece la generación de radicales hidroxilo y la fotodescarboxilación de complejos de carboxilato de hierro (III) intermedios o finales. De esta manera, la aplicación de luz permite catalizar la reacción y acelerar el proceso de degradación de contaminantes en el agua (Sandoval et al., 2024).

La **fotoelectrocatalisis** consiste en una técnica que combina la fotocatalisis con la electroquímica. En este proceso se emplea un material semiconductor fotocatalizador como electrodo para generar especies oxidantes, principalmente radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), al ser excitado por la radiación UV/Vis y bajo la influencia de un potencial externo. Uno de los componentes clave es el material del electrodo que debe ser estable tanto química como físicamente, además de presentar una alta actividad fotocatalítica en el espectro UV y visible, junto con una excelente conductividad eléctrica. En términos de ventajas frente a la electrólisis, la fotoelectrocatalisis requiere una menor diferencia de potencial, lo que conlleva un menor consumo energético y, además, produce un mayor número de especies oxidantes al generarse tanto por la aplicación de luz como de electricidad. Sin embargo, presentan ciertos inconvenientes como la existencia de interferencias químicas y ópticas con la luz, debido a la materia orgánica disuelta, los iones inorgánicos y los contaminantes, o la necesidad de recuperación del fotocatalizador del agua tratada. Para resolver este último problema se ha planteado la deposición del fotocatalizador sobre materiales de soporte, pero esto reduce la superficie disponible provocando la disminución de la actividad catalítica y limitaciones en la transferencia de masa (Rodríguez-Peña et al., 2024).

El proceso de **oxidación anódica** (AO) es el más utilizado y presenta amplias aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales, incluyendo principalmente la oxidación de diversos plaguicidas orgánicos, productos farmacéuticos, contaminantes refractarios emergentes y otras sustancias naturales o sintéticas. La ventaja que presenta este método en comparación con el electro-Fenton es que no requiere de reactivos adicionales y la operación es más simple. En este tipo de proceso la eficiencia de la reacción y las especies reactivas formadas dependen de varios factores, incluido el tipo de contaminante, el material de electrodo, la densidad de corriente, el voltaje aplicado, el electrolito empleado, la composición del agua residual y el pH inicial (Fu et al., 2023).

El mecanismo del proceso de oxidación anódica puede ser de dos tipos, tal y como se muestra en la Figura 5:

- **Oxidación directa:** los contaminantes se adsorben en la superficie del ánodo y se oxidan en él por transferencia directa de electrones. Cabe destacar que en este caso la velocidad de reacción suele tener una cinética baja, que depende de la actividad electrocatalítica del ánodo (Fu et al., 2023).
- **Oxidación indirecta:** la transferencia de electrones entre el contaminante y el ánodo no es directa como en el caso anterior sino que, a partir de la oxidación del agua, se generan radicales $\cdot\text{OH}$ que se adsorben en la superficie del ánodo (M), pasan a la disolución y degradan los contaminantes (R) presentes en la misma. A continuación, se muestran las reacciones que tienen lugar:



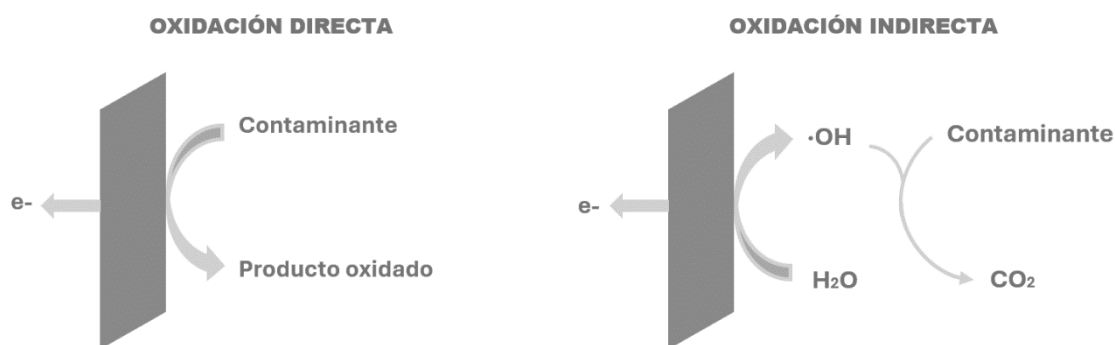


Figura 5. Mecanismos de reacción en la oxidación anódica.

El ánodo se considera el núcleo del proceso de oxidación anódica y, como se ha mencionado anteriormente, la eficacia del proceso depende del tipo de electrodo empleado. Estos se pueden agrupar en ánodos activos y no activos.

En los ánodos activos tiene lugar la oxidación directa y se caracterizan por presentar un bajo sobrepotencial para la evolución del oxígeno, permitiendo la oxidación selectiva de los contaminantes orgánicos. Con estos ánodos se logra una oxidación parcial del contaminante. Algunos ejemplos de ánodos activos son el Pt, el RuO_2 y el IrO_2 (Al-Tameemi et al., 2024).

Los ánodos no activos se consideran los más eficientes para el proceso de oxidación anódica y en ellos tiene lugar la oxidación indirecta (Fu et al., 2023). Estos electrodos presentan un alto sobrepotencial de oxígeno y los radicales $\cdot OH$ se encuentran fisisorbidos, de manera que la interacción entre el ánodo y los mismos es débil. Así, se produce una mejor reacción química con los compuestos presentes en el medio logrando su oxidación completa. Algunos ánodos de este tipo son el diamante dopado con boro, el PbO_2 y el SnO_2 (Flores Tapia, 2017).

El diamante dopado con boro (BDD) ha sido uno de los ánodos más estudiados en los últimos años al presentar un sobrepotencial relativamente alto para la evolución del O_2 y una gran capacidad de oxidación a través de la generación de radicales hidroxilo por electrólisis del agua en la superficie del ánodo (Lu et al., 2022). Además, presenta una excelente resistencia a la corrosión, estabilidad electroquímica, rápida transferencia de electrones, buena vida útil, alta reactividad y puede alcanzar una alta eficiencia de corriente, lo que contribuye a lograr altas tasas de degradación (Jiang et al., 2021) (Sánchez Rivera, 2023).

Los ánodos de BDD se han utilizado ampliamente para la degradación de contaminantes orgánicos solubles, como pesticidas y colorantes, y podrían aplicarse a la degradación de otros tipos de contaminantes, como los microplásticos. Sin embargo, aunque los electrodos BDD presentan buenas características, no son viables a escala industrial debido a su coste y dificultad de fabricación, su consumo de energía y maquinabilidad deficiente (Karim et al., 2021). Por ello, es interesante plantear otros electrodos como alternativa.

Como posibles opciones, se está buscando desarrollar electrodos cerámicos capaces de sustituir el BDD. Las ventajas que ofrecen estos son su bajo coste, el aumento de la superficie activa debido a su

porosidad y su facilidad de fabricación (Mora-Gómez et al., 2020). Por ejemplo, los ánodos de SnO_2 pueden mejorar sus inconvenientes de baja conductividad e inestabilidad agregando elementos dopantes como el antimonio, haciendo así que el material anódico sea más eficaz para la oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos en aguas residuales debido a su excelente rendimiento electrocatalítico. Los principales métodos de preparación son el recubrimiento sol-gel y la electrodeposición (Jiang et al., 2021).

Por otro lado, para mejorar el rendimiento de estos electrodos cerámicos a base de SnO_2 dopados con Sb se ha probado a recubrirlos con materiales fotocatalíticos como la ferrita de cadmio (FeCd). En el estudio de la degradación y mineralización del medicamento atenolol, los resultados de eficiencia y consumo de energía obtenidos con el ánodo FeCd fueron muy cercanos a los obtenidos con el BDD, por lo que podría resultar una alternativa más fácil y rentable para la eliminación de otros contaminantes (Carrillo-Abad et al., 2022). También se ha probado a recubrir estos ánodos cerámicos de Sb-SnO_2 con una capa de fotocatalizador BiFeO_3 y se ha evaluado su comportamiento en la mineralización del medicamento norfloxacin en presencia y ausencia de luz. Este ánodo destaca como material semiconductor, presenta una alta estabilidad química y muestra una enorme mejora en sus propiedades de polarización y ferroeléctricas en comparación con el electrodo básico. Gracias a la adición de la capa de BiFeO_3 , se lograron valores de densidad de corriente más altos y una alta mineralización del norfloxacin (62%) en condiciones de luz (Domingo-Torner, García-Gabaldón, et al., 2023). Otro material fotocatalítico utilizado es el BiPO_4 , el cual exhibe una alta actividad como fotocatalizador en el espectro de luz visible, es un material no tóxico y se ha empleado ampliamente en la eliminación de colorantes. En estudios recientes se utilizó para degradar norfloxacin obteniendo tasas de degradación superiores al 90% en presencia de luz (Balseviciute et al., 2023). La eliminación de este antibiótico también ha sido estudiada empleando electrodos cerámicos basados en Sb-SnO_2 recubiertos con Bi_2WO_6 , un material conocido por su bajo coste, su fotoestabilidad y sus altas propiedades térmicas y fotocatalíticas (Domingo-Torner, Pérez-Herranz, et al., 2023).

1.5.2. Aplicación de la oxidación electroquímica a la eliminación de microplásticos

En este Trabajo de Fin de Grado se va a estudiar la aplicación de la oxidación electroquímica a un grupo de contaminantes concreto, los microplásticos. Al tratarse de un contaminante emergente y difícil de cuantificar, las investigaciones realizadas sobre su eliminación son muy escasas. En cuanto a la utilización de procesos electroquímicos de oxidación avanzada para su eliminación, se han realizado ciertos estudios; sin embargo, aún existe un gran desconocimiento y es necesario seguir investigando para poder avanzar y obtener buenos resultados.

Un estudio realizado utilizó una tecnología similar a la electro-Fenton utilizando un cátodo de TiO_2 /grafito para degradar microplásticos de cloruro de polivinilo (PVC), obteniendo una eliminación del 56% en peso tras 6 horas (Miao et al., 2020). Por otro lado, también se ha estudiado la degradación de este tipo de microplástico mediante oxidación electrocatalítica empleando un ánodo de PbO_2 modificado con CeO_2 . En este caso, los resultados mostraron una pérdida de peso de MPs de PVC del 38,67% tras 6 horas de electrólisis, además de observar una disminución significativa del tamaño de partícula y la formación de grietas en la superficie de los microplásticos (Ning et al., 2023).

Los microplásticos de poliestireno (PS) también se han intentado degradar por distintos métodos. Por un lado, se ha tratado una suspensión monodispersa de micropartículas de PS mediante un proceso de electrooxidación y se ha estudiado el efecto del material del ánodo, la intensidad de corriente, el tipo de electrolito, la superficie del ánodo y el tiempo de reacción. En esta investigación, utilizando un electrodo BDD, Na_2SO_4 como electrolito soporte y una intensidad de corriente de 9A durante 6 horas, se alcanzó una alta degradación del microplástico PS ($89 \pm 8\%$). Dado que los microplásticos son altamente hidrofóbicos e insolubles, su degradación usando BDD está limitada por la eficiencia de adsorción de los oxidantes en los MPs; por ello, solo se pudo observar una alta tasa de degradación de PS aplicando una intensidad de corriente muy alta ($108.4\text{mA}/\text{cm}^2$) (Kiendrebeogo et al., 2021). Otra opción ha sido adicionar dodecil sulfato de sodio (SDS) en la electrólisis con ánodo BDD para mejorar la tasa de degradación de MPs de PS. Los resultados indicaron que se podría lograr más del 40% de eliminación de MPs con una densidad de corriente de $30\text{mA}/\text{cm}^2$ y una concentración muy alta ($2\text{g}/\text{L}$). Además, se apreciaron cambios más significativos en el tamaño de las partículas, la morfología y los grupos funcionales en comparación con la electrólisis BDD habitual (Lu et al., 2022).

Por último, se han llevado a cabo experimentos para analizar el efecto de la electrólisis en la degradación de microplásticos en el agua del grifo. Los microplásticos se identificaron visualmente con un microscopio después de filtrar las muestras de agua y los resultados confirmaron la disminución de su concentración. Sin embargo, este experimento no evaluó la duración óptima de la electrólisis ni el efecto de diferentes voltajes o configuraciones de ánodos (Schroder & Rasmus, 2023).

Estos avances podrían ser de gran valor, ya que demuestran el potencial de la electroquímica para mejorar la calidad del agua. En futuros estudios, sería interesante emplear distintos tipos de microplásticos sintéticos con cada método para evaluar cómo se ven afectados los diferentes materiales y cómo difieren entre sí en cuanto a la eficacia de la degradación.

1.6. Legislación

Actualmente, no existe un control total de los microplásticos por medio de legislación al tratarse de un contaminante emergente reciente, pero se están empezando a implementar nuevas restricciones al respecto.

El informe del Parlamento Europeo sobre el nuevo Plan de acción para la economía circular (2020/2077(INI)) insta a la Comisión a que luche contra los microplásticos y opte por una eliminación gradual de aquellos añadidos intencionadamente, así como por la reducción, mediante nuevas medidas reglamentarias y obligatorias, de la liberación no intencionada de todos los microplásticos en su origen, como los procedentes de neumáticos. Además, apoya la necesidad de medidas específicas y exigencias de diseño ecológico durante la fase de producción de los productos plásticos para prevenir su liberación al medioambiente y pide a la Comisión que analice las fuentes, la distribución, el destino y los efectos de los macroplásticos en el contexto del tratamiento de aguas residuales y de la gestión de aguas pluviales. Este informe también destaca que el 80 % de los desechos marinos procede de la tierra e insta a los Estados miembros a adoptar medidas en relación con los puntos críticos de acumulación de desechos marinos en ríos y estuarios (Parlamento Europeo, 2021).

De acuerdo con este informe, la nueva ley 7/2022 de residuos y suelos contaminados para una economía circular tiene como uno de sus principales objetivos prevenir y reducir el impacto de

determinados productos de plástico en la salud humana y en el medio ambiente, con especial atención al medio acuático. En el artículo 55 de esta ley, se establece la reducción del consumo de determinados productos de plástico de un solo uso; en concreto, se plantea como objetivo conseguir en 2026 haber reducido el 50% en peso respecto de 2022, y en 2030, el 70%. Algunos de estos productos sujetos a reducción son vasos para bebidas, incluidos sus tapas y tapones, y ciertos recipientes para alimentos. Además, en el artículo 56 se prohíbe introducir en el mercado determinados productos de plástico como bastoncillos de algodón, cubiertos y pajitas, además de cualquier producto plástico fabricado con plástico oxodegradable. En cuanto a los microplásticos, este artículo también prohíbe las microesferas de plástico de menos de 5 milímetros añadidas intencionadamente (Gobierno de España, 2022).

Por otro lado, la Unión Europea está desarrollando una serie de iniciativas para actualizar y revisar las listas de contaminantes en las aguas superficiales y subterráneas que requieren ser monitoreados y regulados. De esta manera, se busca mejorar la protección y la calidad del agua realizando un seguimiento de sustancias que representan un riesgo significativo para los ecosistemas acuáticos y, en ciertas ocasiones, para la salud humana. Se pretende que los microplásticos se incluyan en ambas listas de vigilancia tan pronto como se hayan identificado métodos de medición y seguimiento adecuados (Halleux, 2023).

Como los microplásticos generan una preocupación creciente, se están comenzando a crear nuevas legislaciones para su control. Recientemente, el Parlamento Europeo ha aprobado una resolución relativa a una nueva propuesta de directiva sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas que modifica la Directiva 91/271/CEE. Esta resolución ha incluido medidas relacionadas con los microplásticos como, por ejemplo, que los Estados miembros deben adoptar medidas preventivas para limitar las posibilidades de que los microplásticos vertidos de forma tanto intencionada como no intencionada lleguen a las aguas residuales urbanas y a los lodos, así como prestarles especial atención y ser objeto de un control sistemático al reutilizar lodos en la agricultura. Además, se ha de controlar su presencia en las entradas y salidas de las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas, en los vertidos provocados por el desbordamiento de las aguas de tormenta y en los vertidos de escorrentía urbana procedentes de sistemas separados, permitiendo estimar su concentración (Parlamento Europeo, 2024).

Además, esta propuesta de directiva sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas incluye nuevos requisitos para realizar un tratamiento adicional a las aguas residuales (tratamiento cuaternario) con el fin de eliminar el espectro más amplio posible de microcontaminantes, como es el caso de los microplásticos. Este tratamiento cuaternario se aplicaría a todas las instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas que traten una carga igual o superior a 150.000 habitantes equivalentes, y a todas las aglomeraciones urbanas con un número de habitantes equivalentes superior a 10.000 en zonas en las que la concentración o acumulación de microcontaminantes suponga un riesgo para la salud humana o el medio ambiente. Los Estados miembros serían los encargados de identificar esas zonas en su territorio. La aplicación de estos tratamientos cuaternarios tendría que hacerse efectiva antes del año 2045.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO

El objetivo principal del presente Trabajo de Fin de Grado es el estudio del proceso de eliminación de microplásticos mediante oxidación anódica, una técnica electroquímica de oxidación avanzada. Esto se debe a que actualmente las tecnologías empleadas no son capaces de eliminarlos de las aguas donde se encuentran, sino que, en el mejor de los casos, sólo son separados de la matriz acuosa. El microplástico seleccionado como contaminante de estudio es el poliestireno, al ser uno de los más habitualmente encontrados en las aguas residuales.

2.1. Objetivos específicos

Para llevar a cabo la oxidación anódica del poliestireno, su degradación se realiza empleando dos ánodos distintos para, posteriormente, comparar los resultados obtenidos y evaluar el efecto del electrodo empleado. Los electrodos utilizados son un ánodo comercial de diamante dopado con boro (BDD) y un ánodo cerámico basado en óxido de estaño dopado con antimonio y recubierto por un material fotocatalítico como es la ferrita de cadmio. Esto se realiza con el objetivo de comprobar si los electrodos cerámicos son una buena alternativa al electrodo BDD, ya que, a pesar de ser muy eficaz y ampliamente utilizado, conlleva un alto coste de fabricación.

Para lograr el objetivo principal, también se va a estudiar el efecto de la intensidad de trabajo en la degradación del poliestireno y se va a evaluar la eficacia del proceso por medio de parámetros como la eficiencia de eliminación, el carbono orgánico total (TOC) y el consumo energético, además de analizar sus espectros Raman y los iones formados durante la degradación.

Por último, también se va a evaluar la efectividad del tratamiento de oxidación electroquímica mediante el seguimiento de la evolución del tamaño de las partículas de microplásticos tratadas, así como del cambio morfológico y superficial que pueden sufrir tras dicho tratamiento.

2.2. Relación del trabajo con los Objetivos de Desarrollo Sostenible

Este Trabajo de Fin de Grado, al enfocarse en la aplicación de técnicas electroquímicas para la eliminación de microplásticos, no solo aborda un problema ambiental crítico, sino que también contribuye al cumplimiento de varios de los Objetivos de Desarrollo Sostenible.

Los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) son una serie de medidas adoptadas por los Estados Miembros de las Naciones Unidas para abordar los problemas sociales, económicos y ambientales. Estos objetivos se fijaron dentro de la Agenda 2030 sobre el desarrollo sostenible y tienen el objetivo de construir un mundo más justo y sostenible para las futuras generaciones. El conjunto de ODS se enfoca en erradicar la pobreza, mejorar la salud y la educación, reducir las desigualdades, promover la

paz y la justicia y proteger el medio ambiente. Cada uno de los 17 ODS tiene sus metas específicas y están interconectados entre sí, de manera que el avance en un objetivo puede impulsar el progreso en otros.

En primer lugar, esta investigación apoya al **ODS 6**: Agua limpia y saneamiento, que busca garantizar la disponibilidad de agua, su gestión sostenible y el saneamiento para todos. En concreto, a la meta 6.3 que consiste en mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación y las aguas residuales sin tratar. La tecnología propuesta en este trabajo tiene la capacidad de mejorar la calidad del agua contaminada reduciendo la presencia de microplásticos y contribuyendo a un suministro de agua más seguro y limpio.

En segundo lugar, este estudio contribuye principalmente al **ODS 14**: Vida submarina, cuyo objetivo es conservar y utilizar sosteniblemente los océanos, los mares y los recursos marinos. En los últimos años, la contaminación del medio acuático ha aumentado significativamente debido a los residuos plásticos, que se fragmentan en partículas más pequeñas. Como se ha mencionado anteriormente, los microplásticos son contaminantes emergentes que provocan efectos tóxicos en los animales marinos representando una amenaza significativa para ellos. La investigación realizada en este trabajo logra reducir la contaminación marina por microplásticos y, por lo tanto, mitigar estos efectos, proteger los ecosistemas marinos y mantener la biodiversidad apoyando la meta 14.1, encargada de prevenir y reducir significativamente la contaminación marina de todo tipo.

Por último, la reducción de microplásticos no solo mejora la calidad de los sistemas acuáticos, sino que también puede tener un impacto positivo en los ecosistemas terrestres. Los microplásticos pueden transportarse a través del viento y el agua, afectando áreas terrestres lejos de su fuente original. Además, afectan a la calidad del agua utilizada para riego y consecuentemente a la salud del suelo y de las plantas y especies que dependen de él. La investigación realizada en este trabajo beneficia tanto a la flora y fauna acuática como a la terrestre que depende de distintas fuentes de agua y contribuye a la conservación de los hábitats naturales, apoyando varias metas del **ODS 15**: Vida de Ecosistemas terrestres, y logrando un entorno más saludable y sostenible para todos los seres vivos.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de disoluciones

Los reactivos utilizados para preparar las disoluciones son una suspensión de microperlas de PS y sulfato sódico anhidro (Na_2SO_4) como electrolito soporte proporcionado por VWR Chemicals. La suspensión monodispersa de microperlas de PS consiste en 5 ml con una concentración de MP del 10% en peso (100g/L) suministrada por Sigma Aldrich. El diámetro nominal, la desviación estándar y el coeficiente de variación del tamaño de los MP son $25\mu\text{m}$, $<0,4\mu\text{m}$ y $<2\%$, respectivamente. En cuanto al electrolito soporte, su función es aumentar la conductividad de la disolución para reducir su resistencia en el proceso electroquímico.

En primer lugar, se prepara la disolución madre con una concentración de 5g/L a partir de los 5ml de suspensión mencionados y 95ml de agua ultrapura, que se empleará para preparar las disoluciones de ensayo (de 100ppm) siguiendo el siguiente procedimiento:

- 1) Se deja agitar la disolución madre durante 5 minutos y se toman 5ml teniendo en cuenta la concentración de la disolución objeto de estudio (100ppm) y el volumen del reactor (250ml).
- 2) Para tener una concentración de 2g/L de electrolito soporte en el reactor se pesan 0,5g de sulfato sódico anhidro en la balanza analítica mostrada en la Figura 6 y se disuelven en agua ultrapura.
- 3) Se vierten los 5ml de disolución madre y el electrolito disuelto en un matraz de 250ml y se añade agua ultrapura hasta enrasar. Se mide el pH resultante.



Figura 6. Balanza analítica Mettler Toledo XP56.

3.2. Electroodos

3.2.1. Electrodo cerámico

3.2.1.1. Fabricación y caracterización física

El electrodo cerámico empleado en este Trabajo de Fin de Grado se ha fabricado en el Instituto de Tecnología Cerámica de Castellón. Para ello, se parte de una base de anhídrido de estaño dopado con antimonio al que posteriormente se le realiza un recubrimiento con un material fotocatalítico (ferrita de cadmio). La síntesis del sustrato cerámico se realiza utilizando SnO_2 como materia prima y Sb_2O_3 como dopante, ambos con una pureza superior al 99%. La mezcla resultante tiene una relación molar 98/2 de SnO_2 y Sb_2O_3 , respectivamente, y se le añade como ligando un 0,8% en peso de alcohol polivinílico. Para realizar la mezcla se utiliza un molino de bolas y agua como fluido. La suspensión que se obtiene se somete a un tratamiento térmico en un horno durante 24 horas a una temperatura de 110°C y el polvo resultante se tamiza y humedece con agua al 5,2% (kg agua/kg sólido seco). Utilizando una prensa manual uniaxial de laboratorio y un molde específico, se obtienen fragmentos de forma prismática de $80 \times 20 \times 5\text{mm}$ (Mora-Gomez et al., 2019). Finalmente, la muestra se sinteriza en un horno hasta una temperatura de 1200°C calentando a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ desde la temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura máxima de 1200°C , se mantiene durante una hora y posteriormente se enfría.

El polvo de ferrita se sintetiza mediante un proceso de síntesis por combustión en solución (SCS) empleado para los pigmentos de tipo espinela. La síntesis de la ferrita espinela de cadmio (CdFe_2O_4) se realiza a partir de una disolución acuosa de 15,42g de nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y 40,40g de nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en 50ml de agua destilada y en un recipiente con agitación magnética. Una vez alcanzada la disolución completa, se añaden 20,20g de urea como combustible. La mezcla se coloca en un horno eléctrico precalentado a 500°C durante 20 minutos para asegurar la completa reacción de combustión y, finalmente, se deja enfriar.

La suspensión para el recubrimiento por inmersión consiste en mezclar el polvo catalítico (ferrita de cadmio) con miristato de isopropilo en una relación de 1/99 (% en peso). Esta mezcla se introduce en un molino de microbolas y se diluye al 0,6% en peso de ferrita para producir una capa de alta calidad en la superficie del electrodo. El proceso de deposición del catalizador mediante recubrimiento por inmersión se realiza en un equipo que permite controlar los tiempos y las velocidades, tanto de inmersión como de emersión. Una vez se tienen preparados los electrodos, se dejan secar en un horno eléctrico para que el catalizador se fije térmicamente en su superficie. Este tratamiento térmico consiste en una rampa de calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 1100°C y con 1 hora de tiempo de remojo (Carrillo-Abad et al., 2022).

En cuanto a la caracterización del electrodo, su estructura cristalina se analizó mediante un difractómetro de rayos X (XRD, Theta-Theta D8 Advance, Bruker, Germany). Como muestra la Figura 7, el polvo catalítico (espectro inferior) consiste en una mezcla de hematita (Fe_2O_3), óxido de cadmio y una fase cuyo difractograma es similar al hidróxido de cadmio con trazas de óxido de hierro. Por otro lado, en cuanto al electrodo (espectro superior), se detecta la presencia de óxido de estaño, ferrita de cadmio y una menor proporción de hematita.

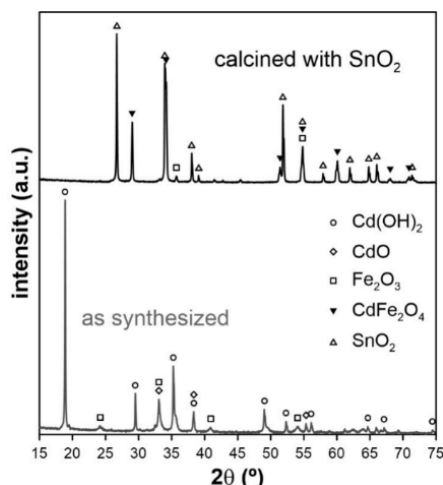


Figura 7. Espectro XRD del polvo catalítico (inferior) y del electrodo cerámico (superior).

También se han obtenido imágenes del electrodo por microscopía óptica. En la imagen óptica (Figura 8) se confirma cómo la deposición del catalizador sobre el electrodo no ha sido completamente homogénea, al distinguirse zonas con colores más intensos que otras. Estas irregularidades pueden deberse a la succión de la red porosa del electrodo, que podría acumular partículas en las proximidades de las aberturas de los poros más grandes.

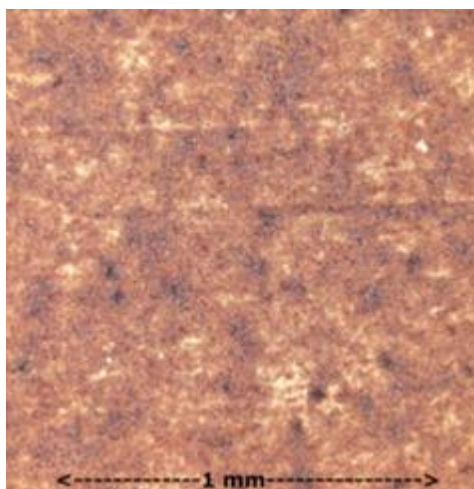


Figura 8. Imagen por microscopía óptica de la superficie del electrodo cerámico cubierta con catalizador de ferrita de cadmio.

Además, se determinó la densidad aparente de los electrodos sinterizados mediante la técnica de inmersión en mercurio (método de Arquímedes) y se midió su resistividad eléctrica. Los resultados obtenidos fueron una densidad aparente de $3691 \pm 13 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, permitiendo una porosidad estimada de alrededor del 50%, considerando la densidad real del óxido de estaño. La resistividad media de las muestras fue de $0,0246 \pm 0,0002 \Omega \cdot \text{cm}$, que es lo suficientemente baja para un electrodo cerámico.

La Figura 9 muestra una fotografía del electrodo cerámico obtenido que, como puede apreciarse, presenta un color rojizo característico de los precursores de óxido de hierro.

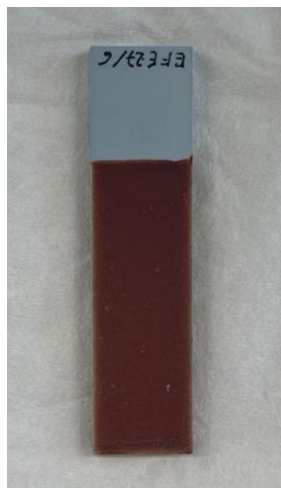


Figura 9. Fotografía del electrodo cerámico con recubrimiento de ferrita de cadmio.

3.2.1.2. Polarización y preparación del electrodo

Antes de utilizar el electrodo cerámico en los ensayos de degradación del poliestireno, es necesario polarizarlo para que permanezca estable y asegurarse así de que su eficacia y funcionamiento no se vean afectados. Esta activación del electrodo se realiza haciéndolo trabajar durante 4 horas a una intensidad de 0.4A estando sumergido en una disolución con una concentración de sulfato sódico de 0.1M. El procedimiento para polarizar el electrodo es el siguiente:

- 1) Se pesan 3.551g de sulfato sódico y se diluyen con agua destilada hasta obtener un volumen de 250ml. La disolución se introduce en la celda de trabajo junto a un agitador magnético.
- 2) El electrodo cerámico se conecta al polo positivo de una fuente de alimentación y un contraelectrodo de acero inoxidable (también sumergido en la disolución) se conecta al polo negativo.
- 3) Se conecta la fuente de alimentación y se trabaja a una intensidad constante de 0.4A durante 4 horas.

Una vez se ha polarizado el electrodo, es necesario cubrir una de sus caras para ser utilizado en los ensayos de degradación. Para ello, se coloca un adhesivo sobre una cara del electrodo, incluyendo los bordes, y se refuerza con teflón, dejando la otra cara descubierta con un área efectiva de 11.6 cm². El montaje final del electrodo cerámico se muestra en la Figura 10, donde se observa también la conexión eléctrica del electrodo mediante un hilo de platino.



Figura 10. Imagen del electrodo cerámico preparado para los ensayos de degradación.

3.2.2. Electrodo BDD

El electrodo de diamante dopado con boro (BDD) es uno de los más eficaces en la degradación electroquímica de contaminantes gracias a las ventajas que posee mencionadas anteriormente, como su alta estabilidad, adsorción molecular débil y potencial extremadamente alto para la reacción de evolución del oxígeno. Estas propiedades permiten que el ánodo BDD produzca una gran cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ que se adsorben débilmente en su superficie, de manera que tienen una alta reactividad para la oxidación de compuestos orgánicos.

El electrodo BDD utilizado en el presente Trabajo de Fin de Grado, mostrado en la Figura 11, ha sido suministrado por Neocoat SA (Suiza) y consiste en un sustrato de Niobio con un nivel de dopaje de 2500 ppm. Presenta una forma rectangular con una superficie geométrica de 30cm^2 y un espesor de 2mm. El área efectiva en los experimentos es de 10.2cm^2 y, para ello, se ha empleado adhesivo y teflón igual que con el electrodo cerámico, así como la conexión eléctrica pertinente. De este modo, tanto el BDD como el electrodo cerámico exponen a la disolución una superficie similar.



Figura 11. Imagen del electrodo BDD utilizado en los ensayos de degradación.

3.3. Montaje experimental

El montaje experimental empleado en este Trabajo de Fin de Grado puede dividirse en dos bloques: la celda electroquímica empleada en los ensayos de degradación, y el equipo de filtración utilizado para separar los microplásticos de la disolución y proceder a su análisis.

La celda electroquímica está constituida principalmente por un reactor de cuarzo con un volumen operativo de 250 ml, en el que se introducen la disolución que se va a estudiar, los electrodos y el imán encargado de agitar la disolución durante todo el proceso experimental, tal como se muestra en la Figura 12.



Figura 12. Montaje experimental para llevar a cabo los ensayos de degradación.

Los electrodos se conectan a una fuente de alimentación (DC power supply Eic AL 942) que permite ajustar la intensidad aplicada y realizar un seguimiento del voltaje. El cátodo de acero inoxidable se conecta al polo negativo de la fuente de alimentación y el ánodo, BDD o cerámico recubierto con ferrita de cadmio en función del ensayo, se conecta al polo positivo. Ambos se colocan verticalmente y encarados dejando un espacio de 1cm entre ellos.

Cuando se trabaja con intensidades elevadas, se dispone de un termómetro para controlar la temperatura y asegurarse así de que no se evapore parte de la disolución, ya que en caso contrario se verían alteradas de forma indeseada variables como la concentración de la disolución. Además, se prepara un baño con hielo para que la superficie externa del reactor permanezca en contacto directo con agua fría.

En la Figura 13 se muestra un esquema del montaje correspondiente a la celda electroquímica.

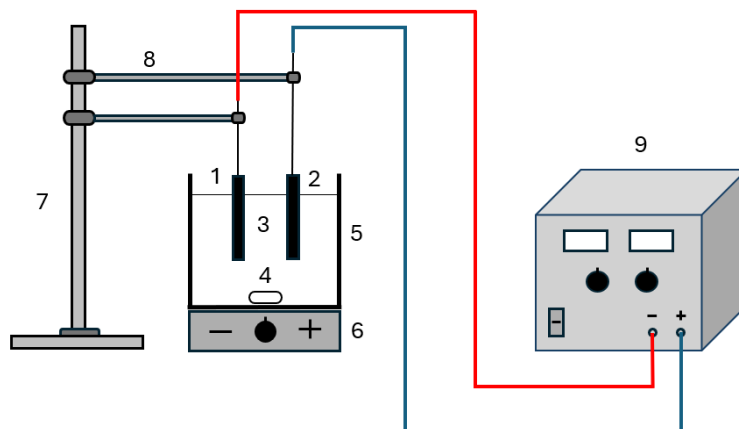


Figura 13. Esquema del montaje experimental empleado en los ensayos de degradación. (1) Cátodo de acero inoxidable, (2) Ánodo BDD o cerámico, (3) Disolución objeto de estudio, (4) Agitador magnético, (5) Reactor de 250 ml, (6) Placa agitadora, (7) Soporte para las pinzas, (8) Pinzas de sujeción, (9) Fuente de alimentación DC.

El segundo bloque del montaje experimental corresponde al equipo de filtración de Vidra Foc (para filtros de 47-50mm de diámetro). Este equipo está compuesto por un embudo graduado de 300ml (1), un soporte con placa porosa de vidrio sobre el que se deposita el filtro (2), un matraz de recepción de 300ml de vidrio borosilicato donde se recoge el filtrado (3), una pinza de sujeción (4) y un tubo de goma (5). La filtración se produce con ayuda de una bomba que genera vacío (6) y provoca que el líquido pase a través de la placa porosa dejando atrás las partículas sólidas. El esquema de este montaje se encuentra detallado en la Figura 14.

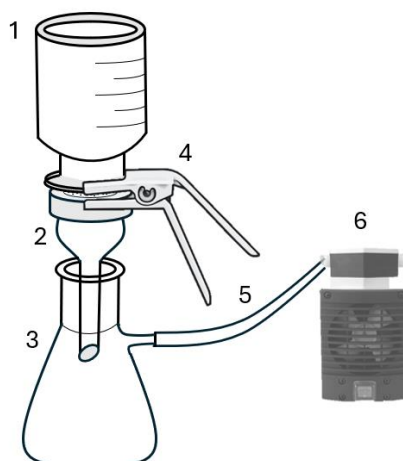


Figura 14. Esquema de montaje experimental empleado en la filtración.

3.4. Procedimiento experimental

En primer lugar, se prepara la disolución objeto de estudio como se ha indicado anteriormente y se introduce en el reactor. A continuación, se conecta el agitador para que la mezcla permanezca homogénea durante todo el ensayo y se toma una primera muestra de 1ml correspondiente al tiempo

inicial. Esta muestra se coge en un punto concreto situado entre ambos electrodos que se toma como referente para coger las muestras posteriores.

Una vez tomada la muestra a tiempo cero, se conecta la fuente de alimentación, se ajusta la intensidad a un valor constante deseado y se empieza a contabilizar el tiempo. Las intensidades de estudio con ambos electrodos son 0.05, 0.1 y 0.2A. Durante el ensayo, se van tomando muestras intermedias de 1ml cada cierto tiempo para análisis posteriores.

Cada experimento se ha realizado a diferentes tiempos para poder hacer la evaluación de la degradación del poliestireno en función del tiempo para cada intensidad de trabajo. Los tiempos de duración de los ensayos efectuados son 1, 2, 4 y 6 horas. Durante todo el experimento, se realiza un seguimiento de la intensidad y el voltaje. Esto se hace para posteriormente poder realizar un análisis económico en función de la energía consumida.

Las muestras de 1ml se filtran con el equipo mostrado en la Figura 14 sobre un filtro de acetato de celulosa de $0.45\mu\text{m}$ de tamaño de poro y un soporte de plástico que ha sido fabricado para este fin, para después ser analizadas por espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Una vez ha terminado el ensayo, se filtran 200ml de la disolución final sobre el filtro de acetato de celulosa de $0.45\mu\text{m}$. El filtro se deja en la estufa durante 24 horas a 40°C y se pesa posteriormente en una balanza analítica Mettler Toledo XP56 para poder calcular el porcentaje de eliminación de los microplásticos por gravimetría. Por otro lado, el volumen restante de la disolución final se filtra sobre un filtro de microfibra de vidrio de $1\mu\text{m}$ de tamaño de poro y el filtrado recogido se diluye a 1:2 para determinar el carbono orgánico total (TOC) y las especies iónicas formadas.

En la Figura 15 se presenta una imagen de los filtros y el soporte utilizados para realizar las filtraciones.

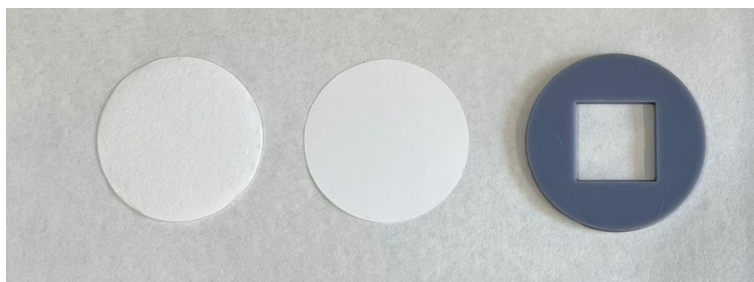


Figura 15. A la izquierda: filtro de microfibra de vidrio; en el centro: filtro de acetato de celulosa; a la derecha: soporte de plástico.

Para la caracterización de la disolución inicial se realiza por triplicado el siguiente procedimiento: por un lado, se filtran 200 ml usando el filtro de acetato de celulosa para obtener la masa inicial de los MPs en la muestra y, por el otro, se toma una muestra inicial, se filtra con el filtro de microfibra de vidrio y se diluye a 1:2 para obtener los valores correspondientes al carbono orgánico total y los iones presentes inicialmente en la disolución. En todos los casos los filtros se introducen en una estufa a 40°C durante 24 horas para evaporar el agua y poder realizar los análisis mencionados y los cálculos correspondientes, tal y como se ha mencionado anteriormente. Se realiza un promedio de los tres valores obtenidos para cada parámetro.

En la Figura 16 se muestra de forma resumida y esquemática la metodología seguida. En primer lugar, se prepara la disolución de poliestireno y electrolito soporte. Seguidamente se realiza la degradación de los microplásticos y las filtraciones de las muestras indicadas anteriormente. Los filtros con los microplásticos se secan en una estufa y se pesan en una balanza analítica o se analizan por técnicas de análisis de imagen. Por otro lado, el filtrado recogido se diluye y se analiza por TOC y cromatografía iónica.

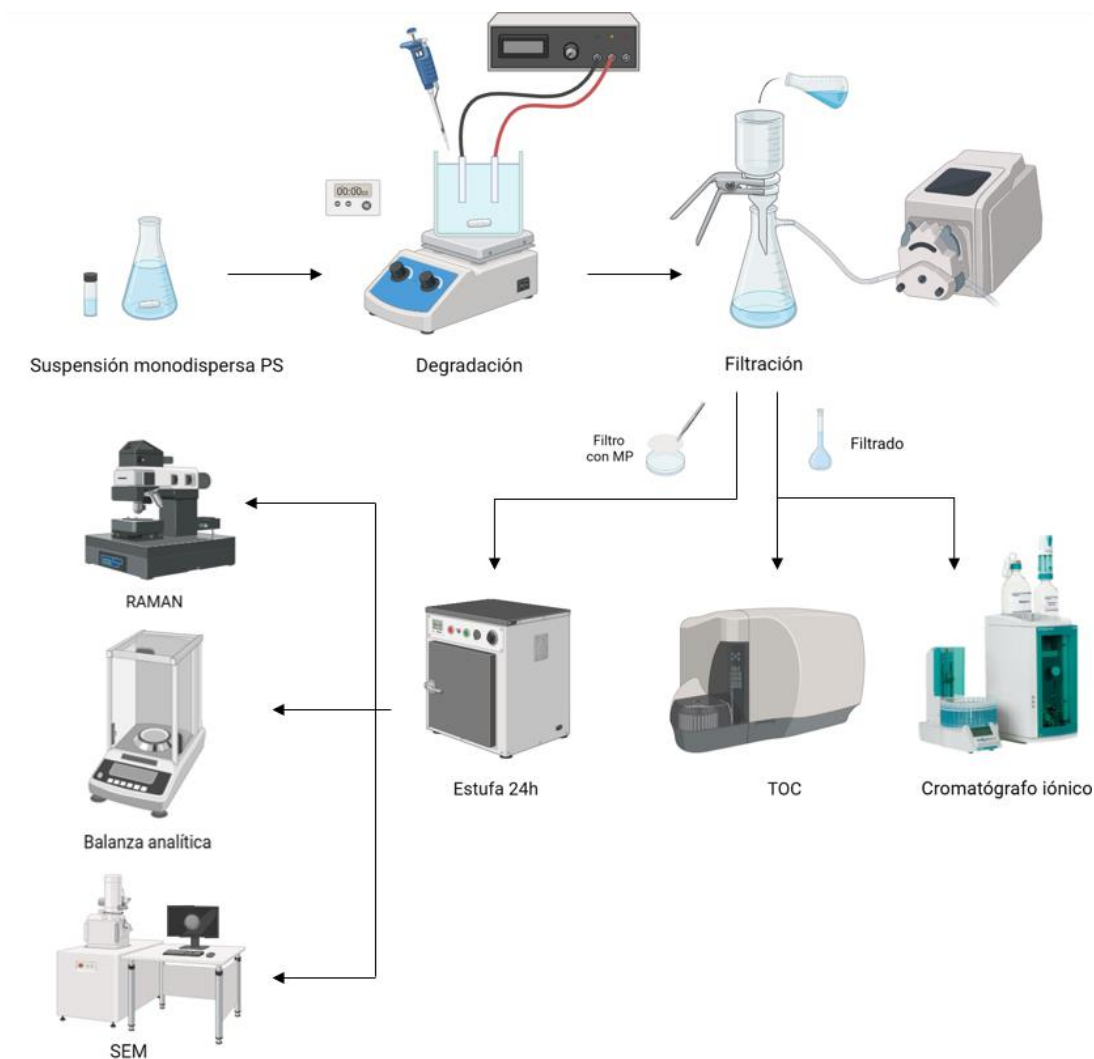


Figura 16. Resumen esquemático de la metodología experimental.

3.5. Técnicas analíticas y parámetros de estudio

En este apartado se describen los principios básicos de las técnicas analíticas empleadas y se exponen los parámetros de estudio seleccionados para evaluar el proceso de degradación de los microplásticos.

3.5.1. Eficiencia de eliminación

Este parámetro indica el porcentaje de microplásticos que se ha conseguido eliminar del reactor durante el ensayo y se obtiene por diferencia de peso entre la cantidad inicial y final de MPs en la disolución. Los datos que se utilizan para calcular la eficiencia de eliminación son el peso promedio correspondiente a los MPs obtenido al filtrar 200ml de la disolución inicial y el peso de los MPs obtenido en cada muestra de 200ml tomada al final de cada experimento. Como se ha mencionado anteriormente, las muestras se filtraron con filtros de acetato de celulosa con un tamaño de poro de 0,45µm para separar las micropartículas. La eficiencia de eliminación se calcula usando la Ecuación 6:

$$\text{Eficiencia eliminación (\%)} = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \cdot 100 \quad (6)$$

donde W_0 y W_t son la masa inicial y final de los MPs, respectivamente.

3.5.2. Análisis del carbono orgánico total

El carbono orgánico total (TOC) es una medida de la cantidad de compuestos orgánicos presentes en una muestra de agua. Este parámetro se utiliza para indicar la calidad del agua y permite evaluar la mineralización de los contaminantes, es decir, su transformación en CO_2 .

Para el estudio de la degradación de los microplásticos, es necesario realizar un análisis del carbono orgánico total que complementa al porcentaje de eliminación, ya que este solamente indica si se está eliminando el contaminante y no descarta la posibilidad de que se estén generando subproductos incluso más tóxicos que la sustancia inicial, que se encuentren en disolución.

Existen dos métodos para analizar el TOC:

- 1) El método diferencial en el que el equipo determina el carbono total (CT) y el carbono inorgánico (CI). El carbono orgánico total (TOC) se obtiene restando ambos valores.
- 2) El método directo que únicamente tiene en cuenta el carbono orgánico presente en la muestra al eliminar previamente el carbono inorgánico mediante un proceso de acidificación de la muestra.

En este Trabajo de Fin de Grado, la cuantificación del carbono orgánico se ha llevado a cabo utilizando el analizador de carbono orgánico Shimadzu TNM-L ROHS mostrado en la Figura 17. Este equipo determina el carbono orgánico presente en las muestras mediante un proceso de oxidación catalizada con platino de la muestra a 680 °C y utiliza el segundo método explicado anteriormente, que consiste en la determinación del carbono orgánico no purgable (NPOC, por sus siglas en inglés).



Figura 17. Analizador de carbono orgánico Shimadzu TNM-L ROHS.

3.5.3. Análisis por cromatografía iónica

La cromatografía iónica es una técnica utilizada para separar e identificar los iones presentes en una disolución acuosa. Se basa principalmente en la afinidad de una fase estacionaria (resina) con los distintos tipos de iones.

La muestra a analizar se inyecta en el cromatógrafo iónico Metrohm 883 Basic IC Plus, pasa primero por una columna de intercambio catiónico y en segundo lugar por una de intercambio aniónico. Estas columnas contienen una resina que adsorbe los iones e interactúa de manera diferente con cada uno de ellos. Los eluyentes utilizados se encargan de transportar los iones por la columna y salen de ella a diferentes tiempos en función de sus características. A la salida pasan por un detector y se genera un cromatograma que muestra los picos y los diferentes tiempos de retención. Mediante el *software* MagicIC Net 3.0 se identifican las especies iónicas correspondientes a cada tiempo de retención y se determina la concentración utilizando rectas de calibrado que la relacionan con el área del pico obtenido.

El equipo utilizado para la identificación de las distintas especies iónicas se muestra en la Figura 18. Este equipo consta de dos columnas que trabajan en serie: una columna aniónica Metrosep A Sup 5 150/4.0 encargada de separar los iones negativos, y una columna catiónica Metrosep C6-250/4.0 que separa los iones positivos. El eluyente aniónico consiste en 3,2mM Na_2CO_3 y 1mM NaHCO_3 , además de un supresor de 100mM H_2SO_4 . El eluyente catiónico consiste en 1,7mM HNO_3 y 1,7mM ácido dipicolínico.

La finalidad del análisis de las muestras por cromatografía iónica es identificar posibles subproductos de la degradación de los microplásticos.



Figura 18. Cromatógrafo iónico Metrohm 883 Basic IC Plus.

3.5.4. Espectroscopía e imagen mediante Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que permite identificar prácticamente cualquier compuesto orgánico o inorgánico proporcionando información estructural y química. Este método se basa en medir la luz dispersada por un material al incidir con un haz de luz monocromática y facilita el estudio de las vibraciones moleculares.

El equipo Raman WiTec TS 150 utilizado (Figura 19) puede trabajar en modo óptico y modo Raman. El modo óptico permite ver la superficie de la muestra y obtener imágenes de alta calidad, mientras que el modo Raman se utiliza para el análisis de espectroscopía.

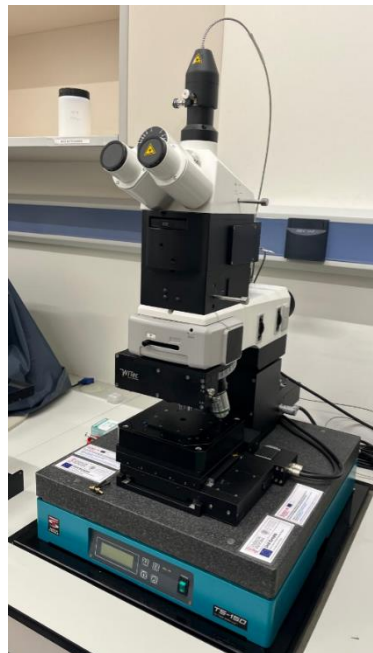


Figura 19. Equipo Raman WiTec TS 150.

El equipo mencionado utiliza el *software* Control FIVE 5.3 para trabajar en modo óptico. Con él se obtienen las imágenes de los filtros que contienen las partículas de poliestireno y se obtiene su distribución de tamaño utilizando el *software* libre ImageJ. En la Figura 20 se muestra la pantalla principal del programa y una imagen de las obtenidas.

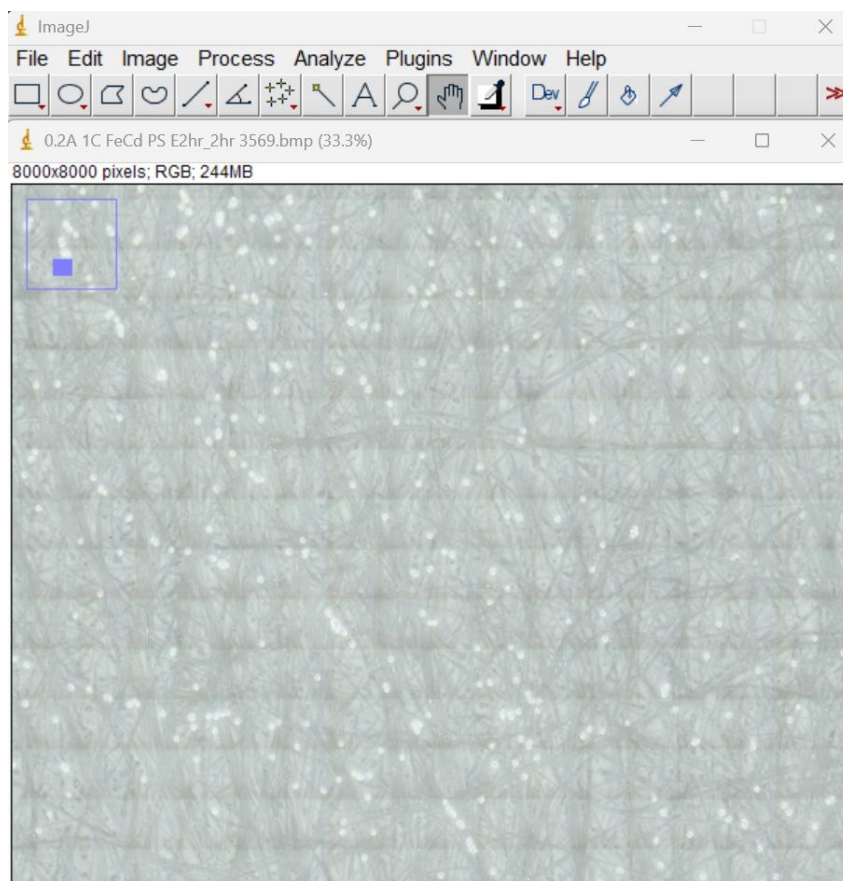


Figura 20. Pantalla principal del software ImageJ.

Por otro lado, para realizar el análisis de los sistemas orgánicos con enlaces C-C o C=C mediante espectroscopía Raman, el equipo emplea un objetivo Olympus LMPlanFL N50x/0.5 para enfocar las muestras y el haz sobre estas. El detector CCD de alta eficiencia cuántica y el ruido intrínseco extremadamente bajo permiten obtener la señal Raman de las partículas. La longitud de onda de excitación que se utiliza es de 633nm, la rejilla de difracción G1:490g/mm, la longitud de onda de la dispersión óptima BLZ=750nm y centro espectral de 1850cm^{-1} , y el número de acumulaciones para recoger cada espectro es de 20 con un tiempo de integración de 0.5 segundos. Para el procesamiento de los espectros, primero se realiza un ajuste de fondo para eliminar el posible efecto de la fluorescencia y se crea una línea base para todos los espectros. Los espectros obtenidos se comparan con las bibliotecas espectrales Raman para investigación de microplásticos SLOPP y SLOPP-E TrueMatch de Witec y también se comparan entre sí, en función del tiempo de exposición de las partículas de PS al tratamiento de oxidación.

3.5.5. Microscopía SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de obtención de imagen ampliamente utilizada en investigaciones con materiales debido a su alta resolución y su capacidad para analizar las características topográficas, morfológicas y químicas de las muestras de estudio.

El funcionamiento consiste principalmente en hacer incidir un haz de electrones de alta energía sobre la muestra. Como respuesta al impacto electrónico, la muestra interacciona con los electrones que son detectados y registrados por dispositivos que los convierten en señales digitales que aportan información sobre la muestra y permiten construir la imagen.

Las muestras analizadas mediante microscopía SEM han de ser conductoras para evitar que los electrones se acumulen en su superficie y deflecten el haz incidente distorsionando la imagen. En caso contrario, es necesario realizar un recubrimiento previo a la muestra, como ocurre con los filtros que contienen MPs.

El procedimiento realizado consiste en recortar los filtros que contienen las muestras en un área de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ y colocarlos en el portamuestras (Figura 21). A continuación, se crea un puente conductor entre el portamuestras y los filtros utilizando grafito coloidal y se someten a vacío durante 30 minutos para eliminar los gases o solventes que se puedan generar. Por último, se cubren con una capa de platino nanométrico mediante un sistema modular de recubrimiento de alto vacío de precisión Leica EM MED020 (Figura 22) que proporciona una película delgada de grano muy fino para hacer la muestra conductora de electricidad.

El equipo empleado en este caso es el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (SEM) ZEISS ULTRA 55 presentado en la Figura 23. Con las imágenes de alta resolución que permite obtener se puede realizar el análisis del tamaño y la forma de los MPs a lo largo de todo el ensayo, así como observar el proceso de degradación y los cambios estructurales que sufren los MPs.

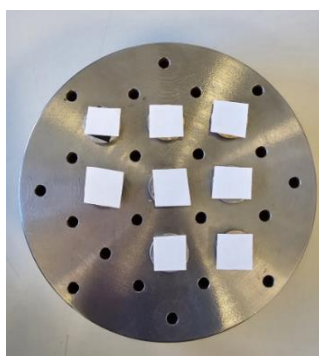


Figura 21. Portamuestras para microscopía SEM con los filtros recortados a analizar.



Figura 22. Equipo de recubrimiento Leica EM MED020.



Figura 23. Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (SEM) ZEISS ULTRA 55.

CAPÍTULO 4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos realizados. En primer lugar, se realiza la caracterización de las micropartículas de poliestireno con las que se ha trabajado y, posteriormente, se muestra el efecto de las distintas condiciones en el proceso de oxidación anódica de los microplásticos en términos de eficiencia de eliminación, carbono orgánico total, energía consumida y tamaño y morfología de las partículas. Además, se analizan los espectros Raman obtenidos, se realiza un estudio cinético y se evalúan mediante cromatografía iónica las especies iónicas que se han formado conforme avanzan los experimentos.

4.1. Caracterización inicial de la muestra

Antes de comenzar los experimentos de degradación por oxidación electroquímica, se realizó una caracterización inicial de la disolución objeto de estudio con el fin de analizar las partículas de poliestireno proporcionadas por el proveedor y poder compararlas posteriormente con las finales tras los tratamientos. Esta caracterización se llevó a cabo mediante microscopía SEM y espectroscopía Raman. Además, se midió el pH de las disoluciones obteniendo un valor aproximadamente de 7.0.

Como se observa en la imagen de la Figura 24 obtenida mediante SEM, inicialmente las partículas presentan una forma esférica perfecta. Además, se han medido los diámetros con el fin de comparar su tamaño con el indicado por el proveedor ($25\mu\text{m}$). Los resultados indican un diámetro medio de $24.35\mu\text{m}$ con una desviación estándar de $\pm 0.28\mu\text{m}$, valor muy cercano al indicado inicialmente.

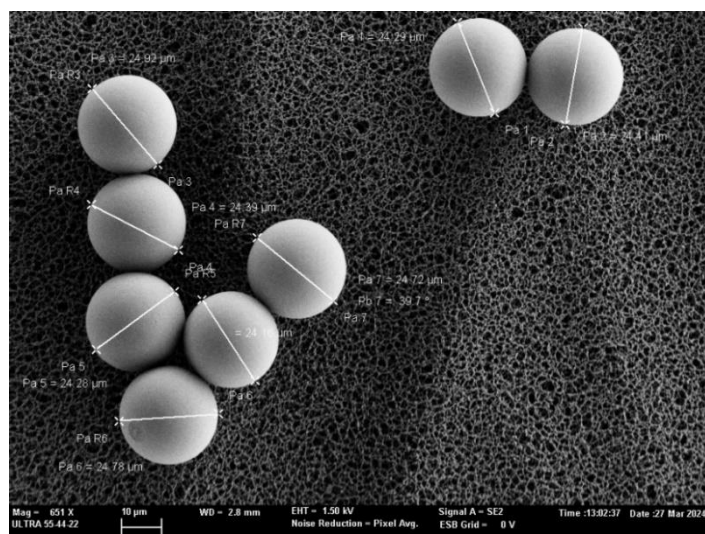


Figura 24. Imagen SEM de las micropartículas de poliestireno antes de la degradación.

En cuanto a las imágenes de los filtros con partículas de poliestireno obtenidas mediante el microscopio óptico del Raman, estas se analizaron con el *software* ImageJ para obtener su distribución de tamaño. En primer lugar, las imágenes se cambiaron a escala de micras y se les ajustó el brillo y contraste para que el *software* pudiera identificar las partículas más fácilmente. Con la herramienta “analizar partículas” se indicó la circularidad y se especificó el rango de área de interés teniendo en cuenta que para un diámetro de $25\mu\text{m}$ presentarían un área aproximada de $490\mu\text{m}^2$. La distribución de tamaño obtenida mediante este *software* solo proporciona información para la muestra inicial, ya que es el único caso en el que las partículas conservan todas sus propiedades. En el caso de las imágenes obtenidas a tiempos intermedios y finales solo se contabilizan mediante el ImageJ las partículas que han permanecido inalteradas, es decir, aquellas que no se han aplastado, ni fracturado ni han sufrido algún tipo de transformación ya que conforme las esferas se van degradando pierden sus propiedades de cristalinidad y, por lo tanto, no se pueden detectar mediante microscopía Raman. Los datos recogidos de las muestras se presentan en un gráfico Raincloud (Figura 25) y se comprueba de nuevo que inicialmente (tiempo igual a 0) las esferas presentan un tamaño nominal correspondiente al indicado, con una media de $465\mu\text{m}^2$ de área.

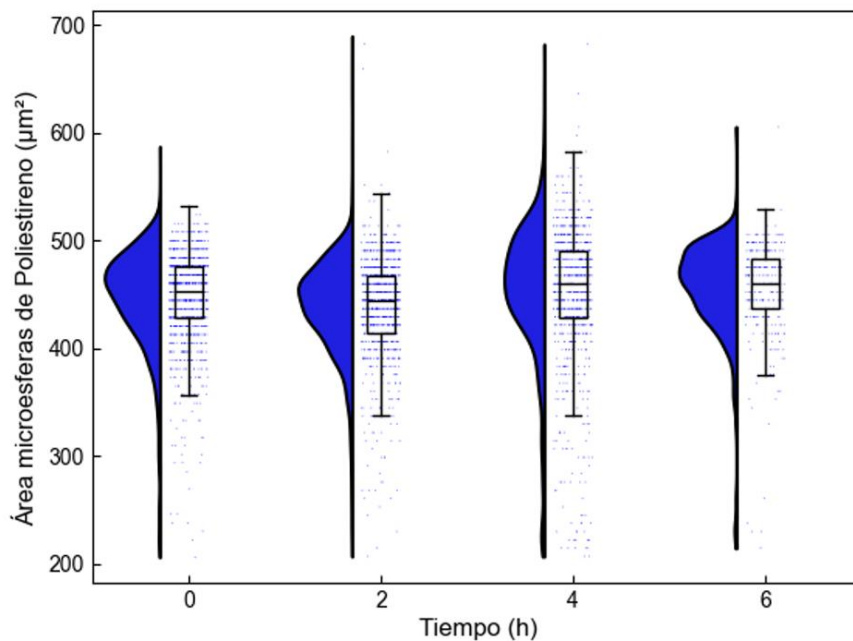


Figura 25. Distribución de tamaño de las micropartículas de poliestireno antes de la degradación.

En la Figura 26 se muestra una de las imágenes resultantes de escanear mediante el equipo Raman los filtros que contenían las partículas presentes en 1ml de muestra inicial. En esta imagen se observa cómo, generalmente, las micropartículas de poliestireno tienden a acercarse entre sí y a aglomerarse formando caminos preferenciales (ver ampliación en la Figura 27). Esto puede ocurrir porque, durante el secado, el agua se evapora y hace que las partículas dejen de estar dispersas en el medio líquido, facilitando su interacción. Además, al tratarse de partículas hidrofóbicas pueden tender a agregarse para minimizar el contacto con el agua.

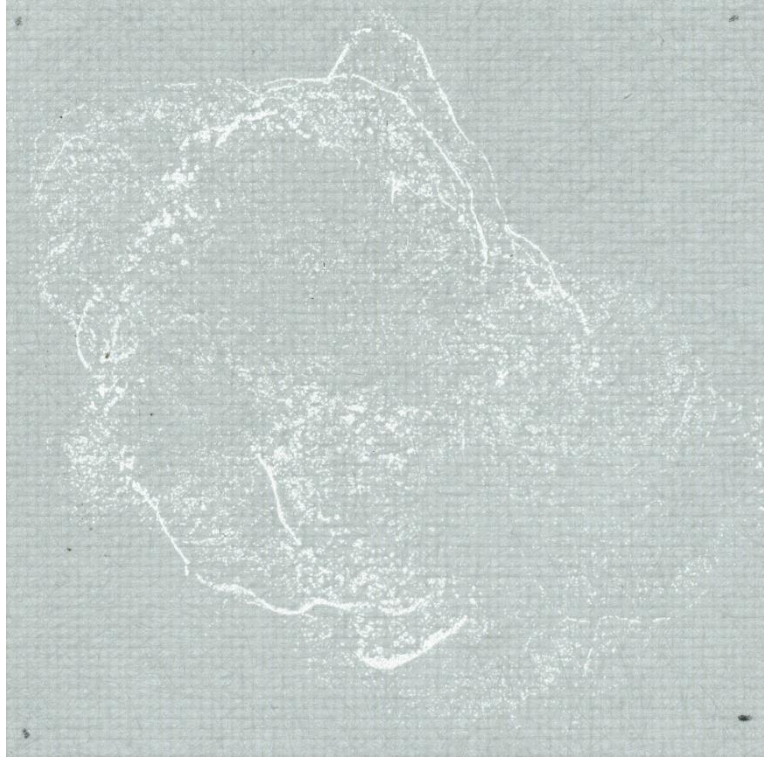


Figura 26. Imagen Raman de las partículas de poliestireno de 1ml de muestra inicial.

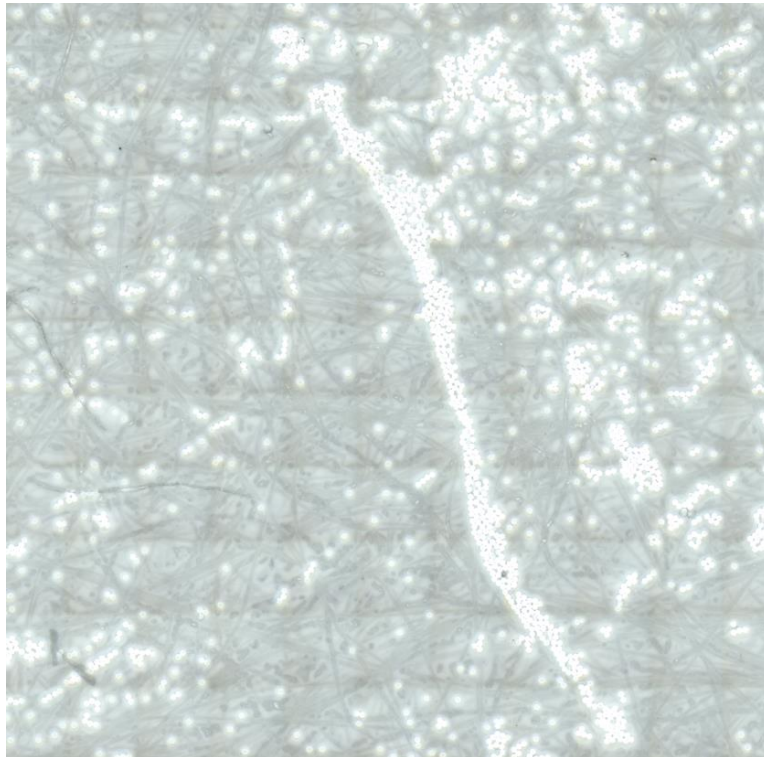


Figura 27. Imagen Raman ampliada de los caminos preferenciales de micropartículas formados.

Por otro lado, en la Figura 28 se muestra un ejemplo de cómo el *software* ImageJ puede no tener en cuenta partículas que han comenzado a degradarse, perdiendo así cierta información sobre el número total de partículas y sobre la distribución del tamaño de las mismas.

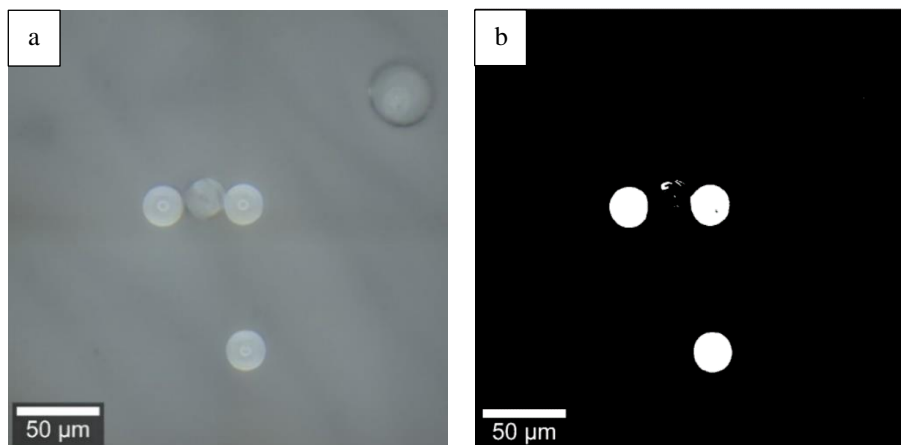


Figura 28. Imagen Raman de partículas de poliestireno sometidas a degradación, antes (a) y después (b) de ser tratada con el *software* ImageJ.

Utilizando espectroscopía Raman, se ha analizado el espectro de las micropartículas de poliestireno y se ha comparado con la base de datos del equipo mediante un algoritmo HQI (índice de alta calidad) de coeficiente de correlación que evalúa el grado de similitud entre dos espectros. A mayor coeficiente de correlación entre el espectro de la muestra y el espectro de la base de datos, mayor es la probabilidad de que se trate de ese compuesto.

Como se muestra en la Figura 29, el espectro de las partículas de poliestireno utilizadas en los ensayos es muy similar al espectro de una muestra de poliestireno de la base de datos, presentando ambos los mismos picos característicos. El índice HQI obtenido para la coincidencia entre los espectros es de 97.25%, lo que confirma la alta similitud entre ambos.

Además, en ambos espectros se han identificado bandas características correspondientes a los modos vibracionales del poliestireno, las cuales se indican en la Tabla 1 (Boronat et al., 2024).

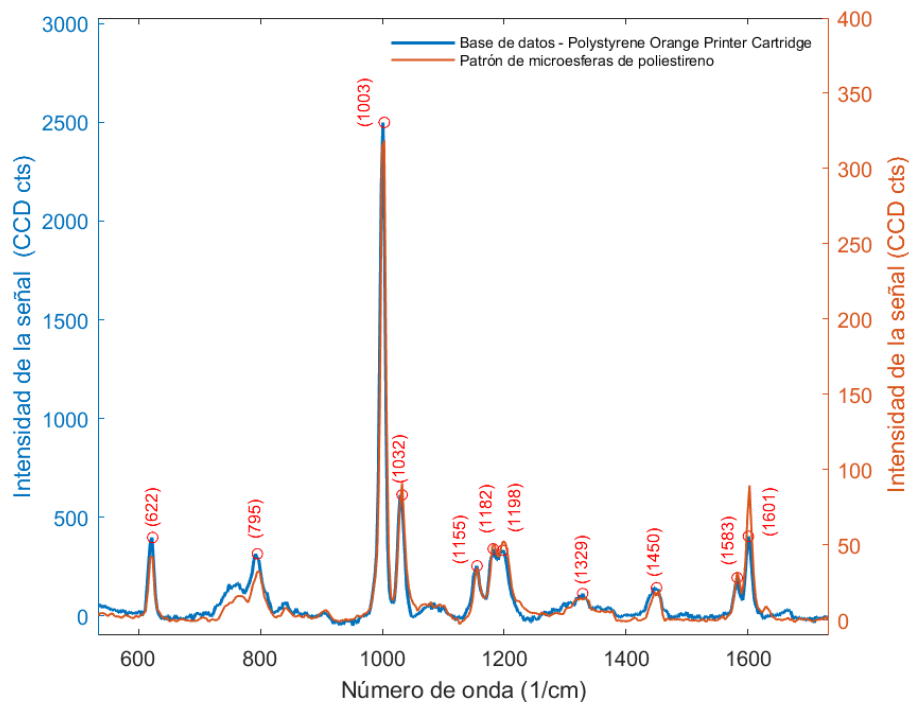


Figura 29. Comparación del espectro Raman de las micropartículas de poliestireno utilizadas con el de un compuesto de la base de datos.

Tabla 1. Asignación de modos vibratorios a las bandas Raman observadas en las muestras de poliestireno.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación de modo vibratorio
622	Deformación del anillo fuera del plano
795	Deformación fuera del plano C-H y conformación gauche-gauche de la cadena alifática
1003	Deformación C=C-H y modo de respiración del anillo aromático
1032	Deformación C-H en el plano
1155	Estiramiento C-C y vibraciones aromáticas de flexión C-H en el plano
1181	Estiramiento C-C y vibraciones aromáticas de flexión C-H en el plano
1198	Estiramiento C-C y vibraciones aromáticas de flexión C-H en el plano
1329	Vibraciones de flexión de CH ₂
1450	Estiramiento del anillo aromático y vibraciones de tijera CH ₂
1583	Vibraciones de estiramiento C=C del anillo aromático
1601	Vibraciones de estiramiento C=C del anillo aromático

4.2. Análisis del proceso de degradación mediante microscopía SEM

Como se ha indicado anteriormente, el *software* ImageJ que analiza las imágenes obtenidas mediante la microscopía óptica del Raman no aporta información del todo fiable sobre las muestras intermedias y finales del proceso de degradación, por lo que se ha optado por realizar un análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Para poder evaluar el proceso que sufren las micropartículas de poliestireno conforme avanza la degradación y los cambios que se producen, tanto en su forma como en su tamaño, se han obtenido imágenes a 100, 200, 500, 1000 y 2000 aumentos de las muestras de los ensayos de oxidación electroquímica llevados a cabo a 0.05A y 0.2A con ambos tipos de ánodos (BDD y electrodo cerámico).

En primer lugar, se analiza detalladamente el proceso de degradación para el caso de 0.05A de intensidad utilizando BDD como ánodo. En la Figura 30 se muestran las imágenes correspondientes a las micropartículas de poliestireno de la muestra inicial tomadas a diferentes aumentos donde puede observarse que las partículas presentan su forma esférica perfecta al no haber comenzado la oxidación, con un diámetro medio de $24.35\mu\text{m}$ como se ha indicado anteriormente. Como puede verse en la imagen correspondiente a 100 aumentos (Figura 30a), inicialmente hay una gran cantidad de microesferas de poliestireno.

A continuación, en la Figura 31 se presentan las imágenes obtenidas de las micropartículas de poliestireno tras 1 hora de ensayo para los mismos aumentos. En la Figura 31a se observa cómo ha disminuido la cantidad de partículas en comparación a la muestra inicial a causa del proceso de oxidación. Cuando comienza la degradación, los radicales $\cdot\text{OH}$ formados oxidan la superficie de los microplásticos debilitando su estructura molecular, lo que provoca la formación de grietas y fracturas en su superficie y hace que las esferas puedan aplanarse bajo cualquier tensión aumentando significativamente su diámetro y llegando en algunas ocasiones a superar los $40\mu\text{m}$ convirtiéndose en una capa delgada, como se muestra en la Figura 31c y en la Figura 31d. Por último, en la parte inferior de la Figura 31b se aprecia cómo una de las esferas ha perdido su morfología y se ha desintegrado casi por completo formando una capa muy fina que se adhiere al filtro y terminará desapareciendo al formar productos de oxidación, completarse la degradación o incluso atravesar el filtro.

En la Figura 32 se presentan las imágenes de las partículas correspondientes al tiempo de ensayo de 2 horas donde se pueden ver los comportamientos mencionados: una partícula completamente aplastada con un diámetro de $41.76\mu\text{m}$ (Figura 32c) y una partícula formando una capa muy fina sobre el filtro (Figura 32d). En la Figura 32a se aprecia cómo hay menos partículas que en los tiempos anteriores y en la Figura 32b se observa otra forma de degradación en la que se desprenden directamente fragmentos del material debido a la rotura de las cadenas poliméricas dando lugar a una superficie irregular y rugosa con cavidades donde los trozos se han desprendido.

Por último, en la Figura 33 se muestran las imágenes obtenidas a las 4 horas de ensayo en las que se aprecia cómo quedan cada vez menos partículas debido a su degradación (Figura 33a), cómo otras aún permanecen intactas (Figura 33c), otras se han aplanado (Figura 33d) y otras presentan una forma cilíndrica a causa de los efectos de la oxidación (Figura 33b).

Estudio de la degradación de microplásticos mediante oxidación electroquímica en presencia de diferentes materiales de electrodo

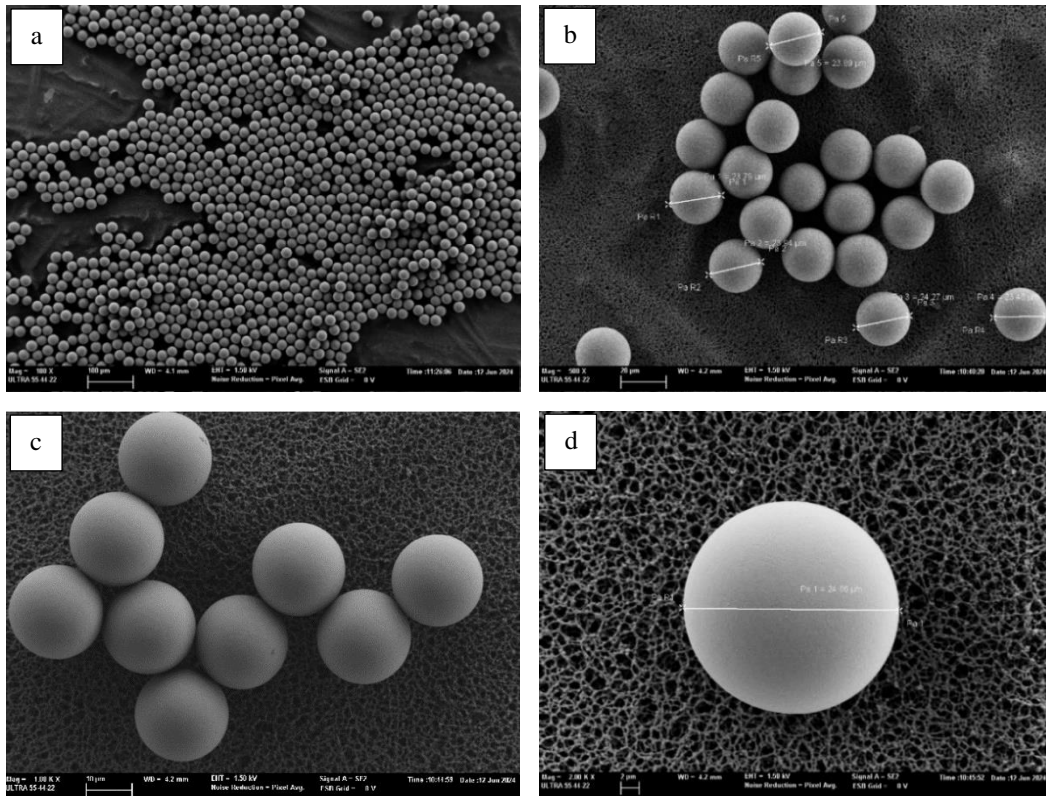


Figura 30. Imágenes SEM a 100 (a), 500 (b), 1000 (c) y 2000 (d) aumentos de las micropartículas de PS a tiempo inicial.

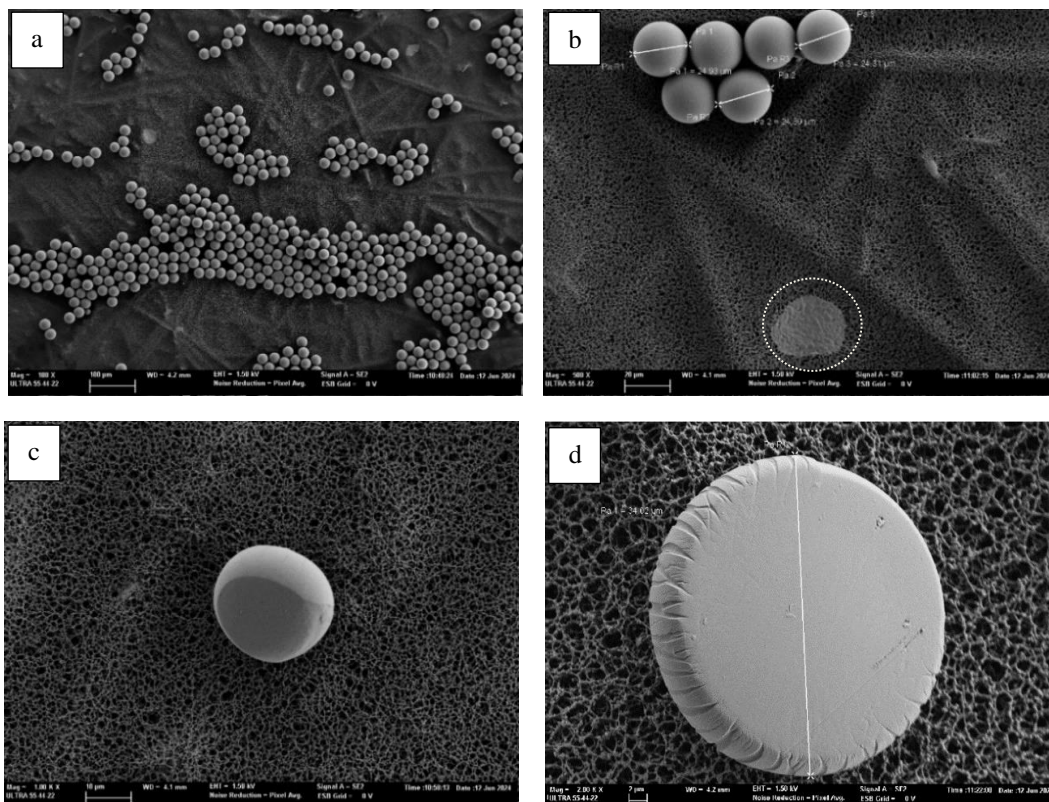


Figura 31. Imágenes SEM a 100 (a), 500 (b), 1000 (c) y 2000 (d) aumentos de las micropartículas de PS tras 1 hora de ensayo a 0.05A de intensidad con ánodo BDD.

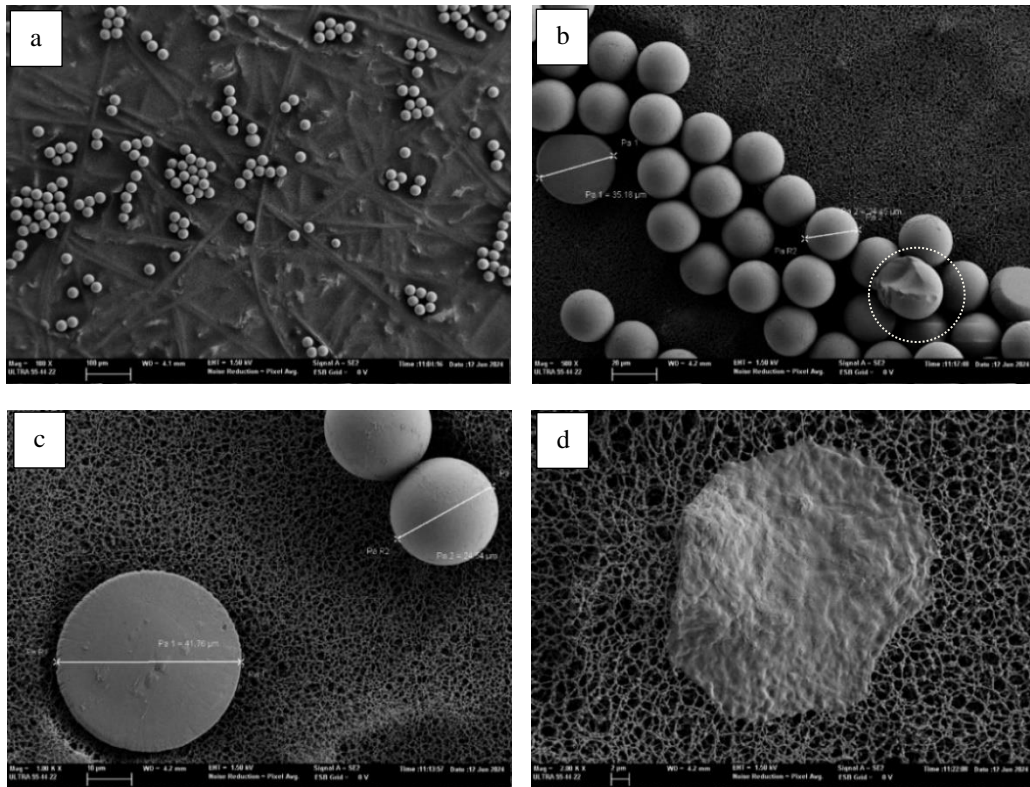


Figura 32. Imágenes SEM a 100 (a), 500 (b), 1000 (c) y 2000 (d) aumentos de las micropartículas de PS tras 2 horas de ensayo a 0.05A de intensidad con ánodo BDD.

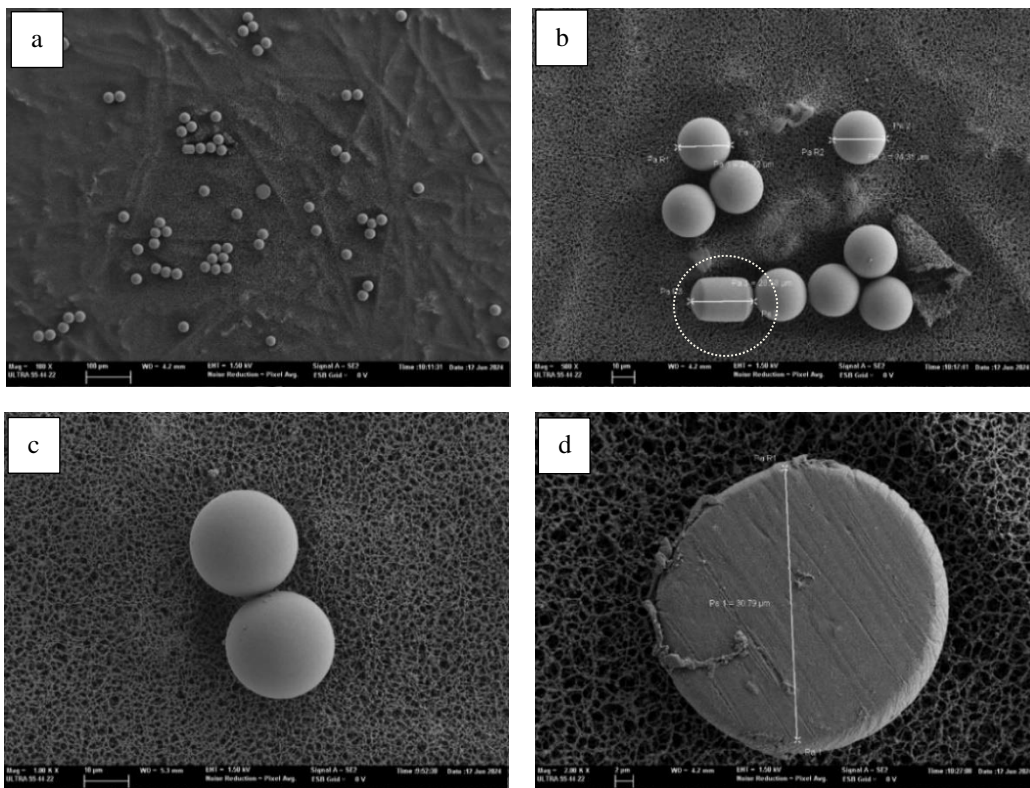


Figura 33. Imágenes SEM a 100 (a), 500 (b), 1000 (c) y 2000 (d) aumentos de las micropartículas de PS tras 4 horas de ensayo a 0.05A de intensidad con ánodo BDD.

Una vez se ha explicado el comportamiento que pueden experimentar las micropartículas de poliestireno durante su degradación, se va a evaluar el efecto de la intensidad aplicada. Para ello, se van a comparar las imágenes de las micropartículas sometidas a oxidación electroquímica a 0.05A y 0.2A de intensidad usando el ánodo cerámico de ferrita de cadmio tras los mismos tiempos de ensayo.

En la Figura 34a se observa cómo transcurrida 1 hora de tratamiento electroquímico a una intensidad baja (0.05A) la mayoría de las partículas se encuentran perfectas y las que han sufrido el efecto de la oxidación ya han perdido completamente su morfología y están formando una capa muy fina. Por otro lado, en la Figura 34b se aprecia cómo aplicando intensidades superiores (0.2A), además de presentar este mismo comportamiento, ciertas partículas aumentan su tamaño y se encuentran aplastadas a causa de una mayor intensidad que debilita su estructura. Además, se observaron menos partículas en el filtro correspondiente a 0.2A confirmando que se produce una mayor degradación a mayor intensidad, aunque en las imágenes de 100 aumentos presentadas no se aprecie completamente, ya que solo corresponde a una pequeña parte del filtro y no es totalmente representativa.

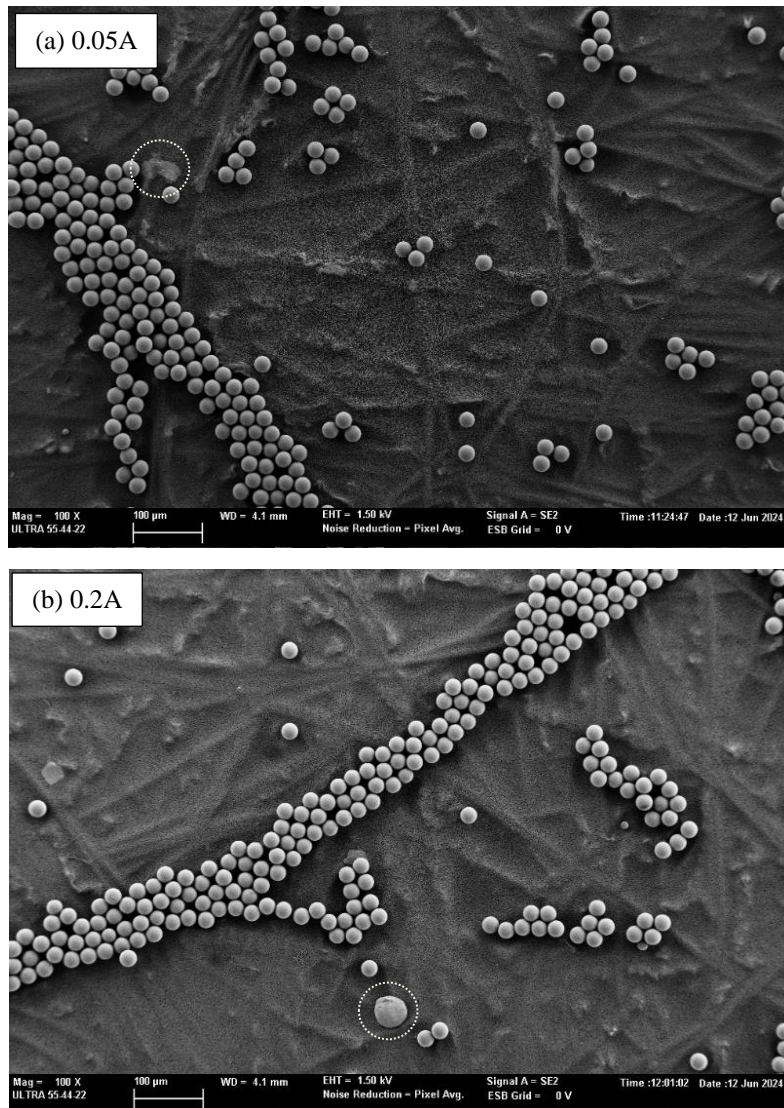


Figura 34. Imágenes SEM a 100 aumentos de las micropartículas de PS tras 1 hora de ensayo a 0.05A (a) y 0.2A (b) de intensidad con ánodo cerámico de FeCd.

En la Figura 35 se comparan los efectos de ambas intensidades a todos los tiempos de ensayo y a mayores aumentos para observar más detalladamente los cambios producidos en la estructura de las esferas. Tras 1 hora se aprecia cómo una menor intensidad produce una oxidación que genera cambios en la superficie, pero manteniendo su forma general, mientras que una intensidad superior puede provocar una oxidación más agresiva y hacer que las partículas se fragmenten y pierdan partes de su estructura. En las imágenes SEM obtenidas a las 2 y 4 horas de tratamiento se observan comportamientos similares: mientras que a la intensidad de 0.05A se produce una oxidación más controlada y superficial, a 0.2A de intensidad se puede generar una mayor cantidad de radicales libres que aceleran la degradación y provocan que las partículas se aplasten y fragmenten directamente.

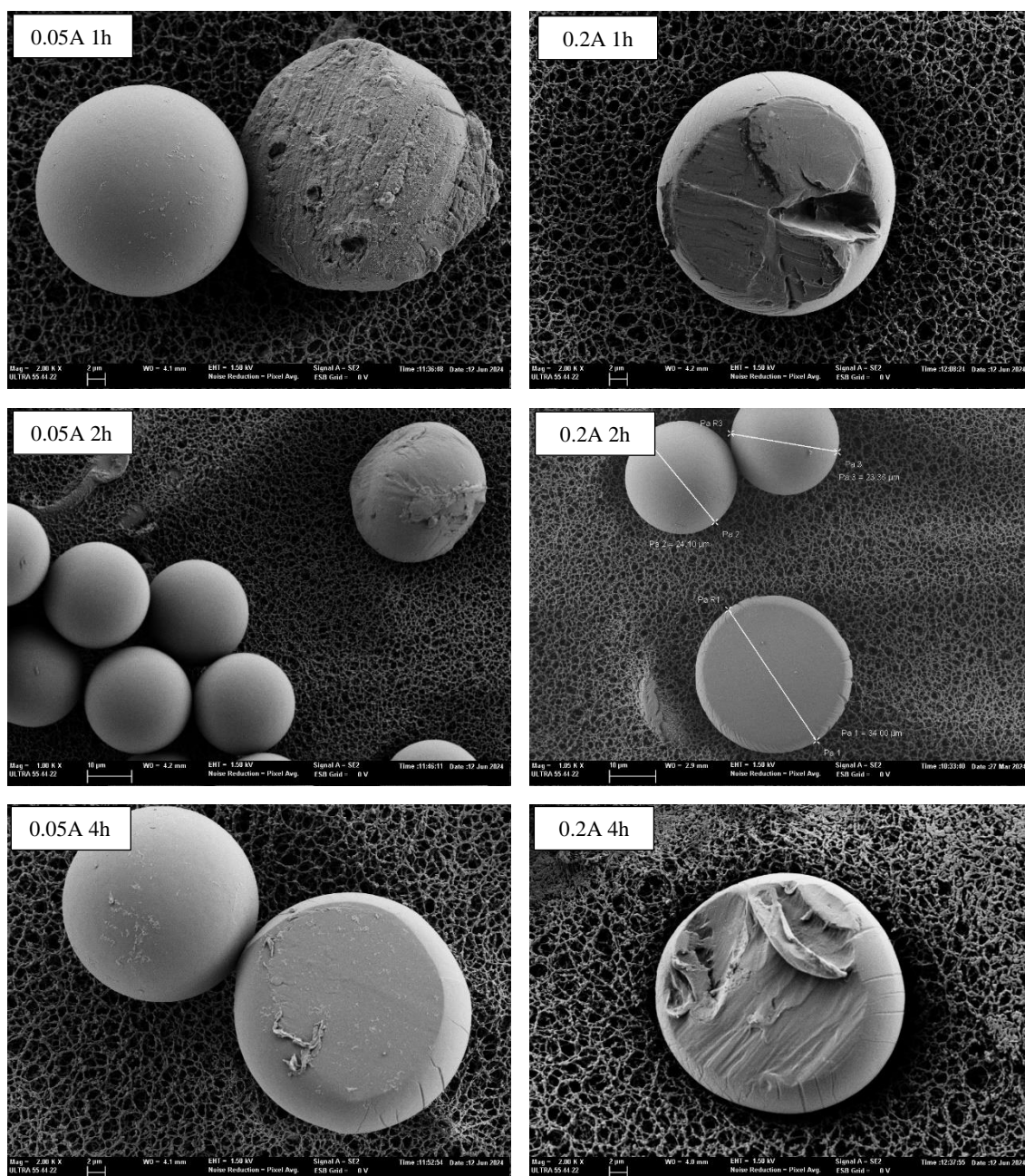


Figura 35. Imágenes SEM de las micropartículas de PS tras 1, 2 y 4 horas de ensayo a 0.05 y 0.2A de intensidad con ánodo cerámico de FeCd a 1000 y 2000 aumentos.

Por último, para estudiar el efecto del material del electrodo en los cambios que sufren las micropartículas durante el proceso de degradación se van a comparar las imágenes SEM resultantes de los ensayos con ambos electrodos a 0.2A de intensidad. En la Figura 36, se puede comprobar que cuando se utiliza el ánodo BDD las partículas que sufren el proceso de oxidación se degradan muy rápidamente, ya que no se aprecian prácticamente partículas oxidadas en su superficie o en forma de pastilla. Esto es debido a las propiedades del electrodo que, con su alta eficiencia y capacidad oxidativa, degradan rápidamente las partículas hasta terminar desvaneciéndose o formar una capa fina sobre el filtro. Sin embargo, cuando se utiliza ferrita de cadmio como electrodo se observan muchas más partículas aplastadas y en forma de pastilla, comportamiento que estará relacionado con la manera de actuar y las propiedades electroquímicas y físicas del material cerámico.

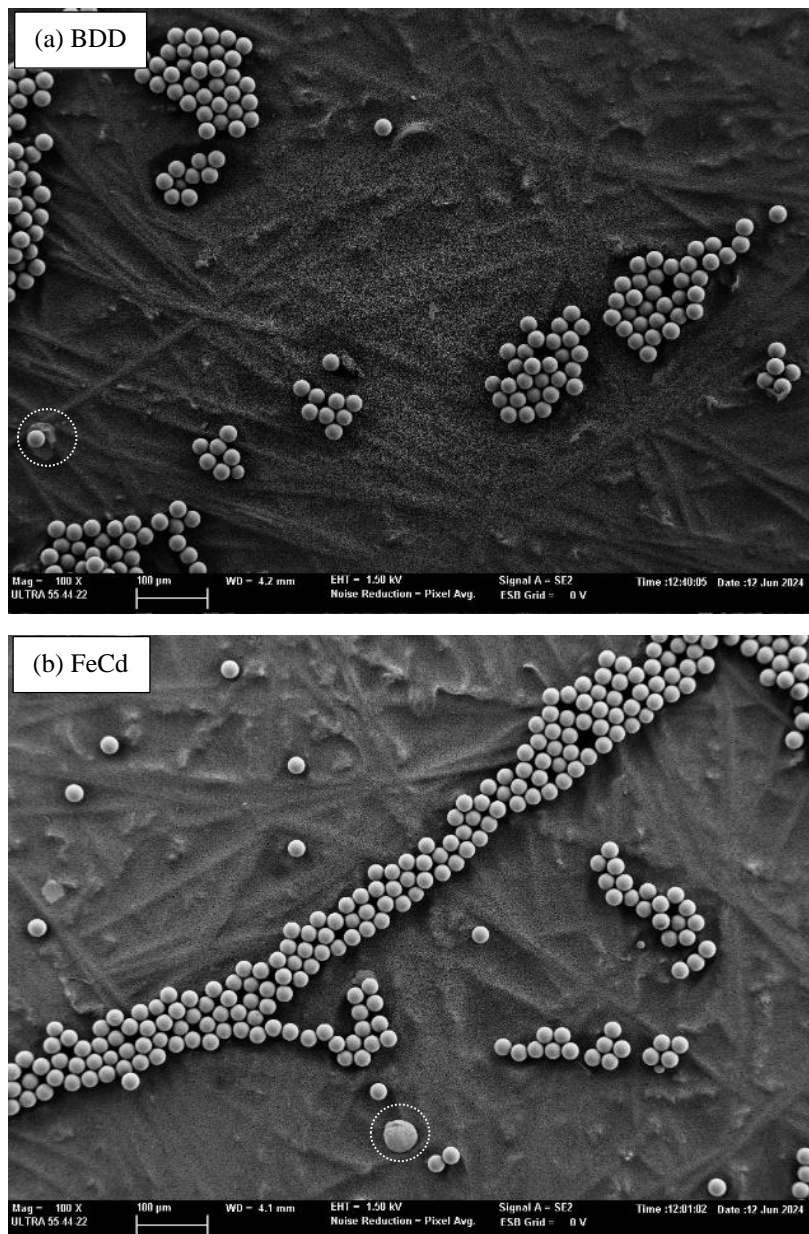


Figura 36. Imágenes SEM a 100 aumentos de las micropartículas de PS tras 1 hora de ensayo a 0.2A de intensidad con ánodo BDD (a) y ánodo cerámico de FeCd (b).

Estudio de la degradación de microplásticos mediante oxidación electroquímica en presencia de diferentes materiales de electrodo

Las imágenes SEM obtenidas con mayores aumentos a todos los tiempos de ensayo se presentan en la Figura 37. Cuando ha transcurrido 1 hora de tratamiento electroquímico se observa cómo utilizando el ánodo BDD se encuentran partículas en perfecto estado, además de una partícula completamente partida por la mitad. Por otro lado, se observa cómo al utilizar el electrodo cerámico las partículas se degradan más lentamente al mostrarse una con su superficie oxidada y con un aumento de su tamaño. A las 2 y 4 horas de degradación se observan los mismos comportamientos mencionados: debido al efecto del ánodo BDD se encuentran partículas casi completamente degradadas formando una fina lámina mientras que las propiedades de la ferrita de cadmio provocan su aplastamiento.

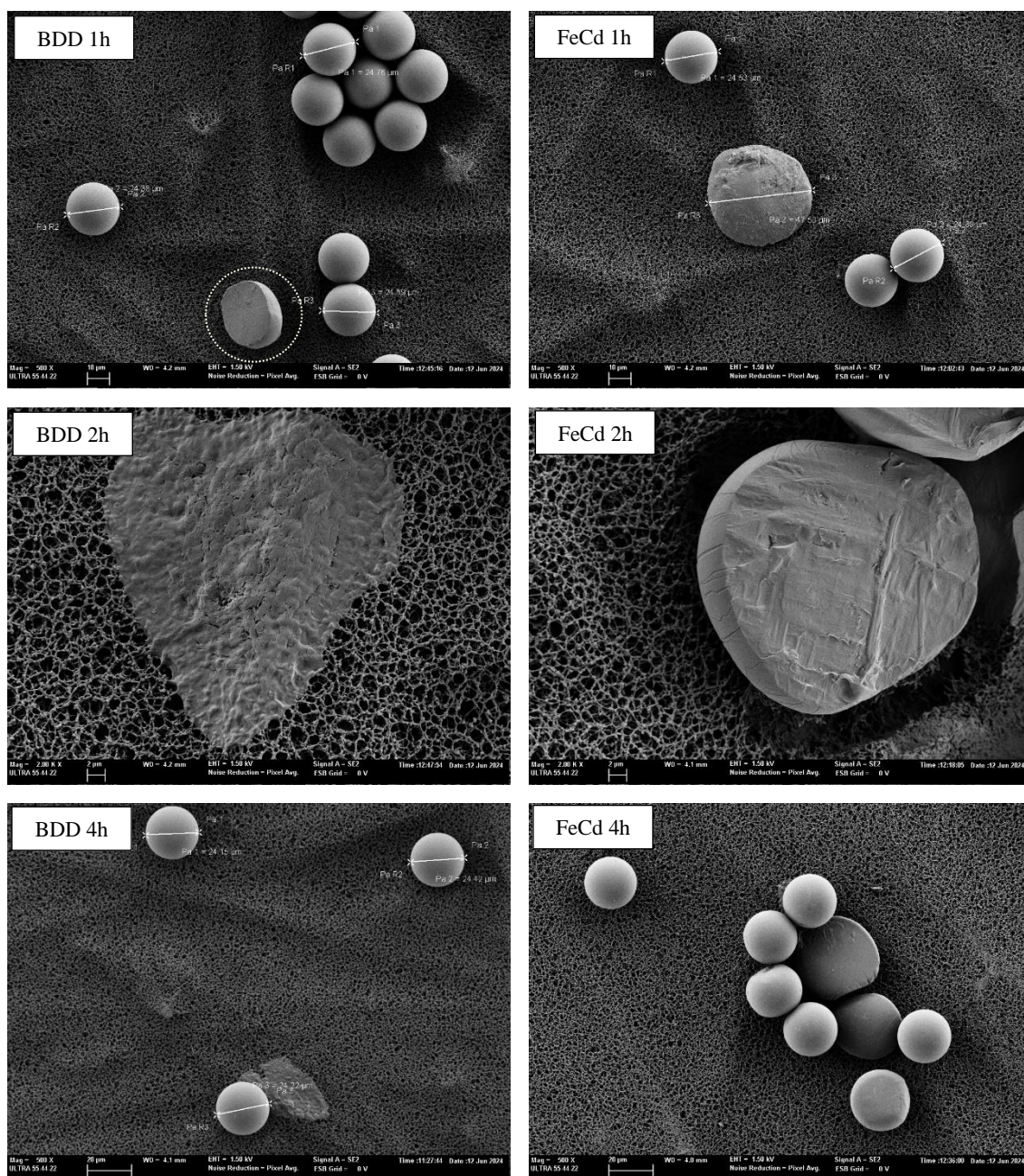


Figura 37. Imágenes SEM de las micropartículas de PS tras 1, 2 y 4 horas de ensayo a 0.2A de intensidad con ánodo BDD y ánodo cerámico de FeCd a 500 y 2000 aumentos.

4.3. Análisis del proceso de degradación mediante espectroscopía Raman

Las muestras de 1ml con microplásticos tomadas a tiempos intermedios y finales y filtradas con acetato de celulosa han sido analizadas por espectroscopía Raman para evaluar el proceso de degradación en función del tiempo y los grupos funcionales que se hayan podido formar. Los espectros Raman se han obtenido para todas las muestras de los ensayos efectuados a las distintas intensidades aplicadas y empleando los dos tipos de ánodos. Para cada una de las muestras, mediante el modo óptico del equipo se localizaron partículas que ya habían comenzado a degradarse y con el modo Raman se obtuvo su espectro.

En la Figura 38 se presentan algunas de las partículas a las que se les ha realizado la medición de los espectros. En la Figura 38a, se muestran las micropartículas en perfecto estado utilizadas para obtener el espectro correspondiente al tiempo inicial. En la Figura 38b, se muestra cómo a las 2 horas de ensayo hay partículas que han ido perdiendo su brillo y aumentando su diámetro debido al proceso de oxidación e incluso, en ciertas ocasiones, se han llegado a aplanar adquiriendo forma de pastilla (Figura 38c). Estos cambios se detectan a partir de 1 hora del proceso de degradación y continúan observándose en mayor magnitud en las horas sucesivas. Por último, las micropartículas que han presentado estos cambios continúan degradándose y sufren un fenómeno de reblandecimiento que facilita su descomposición formando una capa fina sobre el filtro hasta lograr atravesarlo o alcanzar su desintegración completa (Figura 38d).

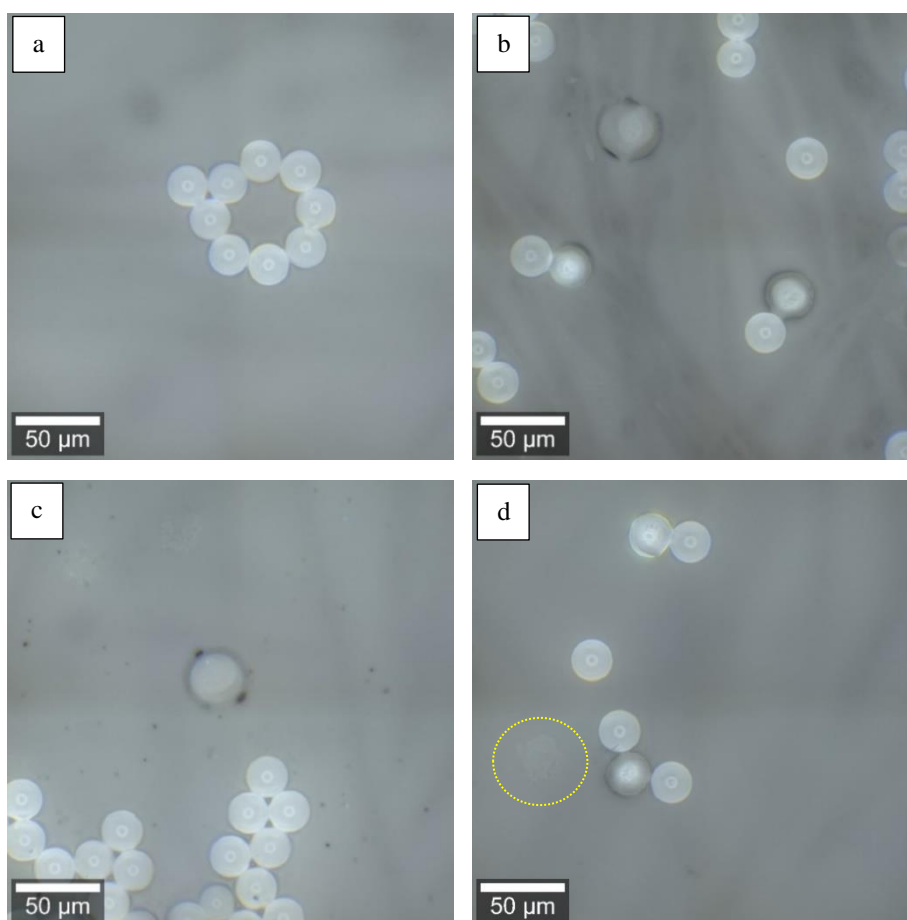


Figura 38. Imágenes Raman de diferentes tipos de partículas de PS sometidas a degradación evaluadas a diferentes tiempos de ensayo: (a) tiempo inicial, (b y c) 2 horas, y (d) 6 horas

Como se indicó anteriormente, en la técnica de espectroscopía Raman cada tipo de enlace químico y grupo funcional produce una vibración característica, con una frecuencia única, que se visualiza como un pico en el espectro Raman. Estas vibraciones surgen debido a la interacción entre la radiación láser incidente y los enlaces químicos dentro de las moléculas. La intensidad del pico generado está relacionada con la cantidad de moléculas que contribuyen a esa vibración particular, por lo que cambios en la intensidad de los picos pueden indicar cambios en la concentración o en la estructura de las moléculas presentes en la muestra.

Los espectros resultantes de todos los experimentos fueron muy similares, ya que en todos se observaron las bandas características del poliestireno reportadas en bibliografía (Tabla 1), pero con una disminución en la intensidad a medida que aumentaba el tiempo de tratamiento electroquímico. En la Figura 39 y en la Figura 40 se presentan los espectros Raman para los tiempos de 2, 4 y 6 horas de los experimentos llevados a cabo a 0.2A con ánodo BDD y 0.1A con ánodo cerámico de FeCd, respectivamente. En los espectros se observa que, a medida que el poliestireno se degrada con el tiempo, hay menos cantidad del poliestireno original, lo que significa que menos moléculas pueden interactuar con la luz láser del espectrómetro Raman y, por lo tanto, los picos son menos intensos. Además, la degradación supone la rotura de sus cadenas poliméricas debido a los radicales hidroxilo y como los picos Raman corresponden a vibraciones específicas de enlaces en la estructura molecular del poliestireno, la rotura o el cambio de los enlaces también puede contribuir a que disminuya la intensidad de los picos originales del poliestireno. Por otro lado, no se ha detectado la aparición de nuevos picos que podrían haber correspondido a productos de degradación como, por ejemplo, el pico correspondiente a enlaces carbonilo (C=O). Este comportamiento se confirma con las imágenes internas presentadas en cada espectro, donde se observa cómo disminuye la cantidad de partículas con el tiempo a causa de su degradación. Además, comparando las imágenes de ambos ensayos a un mismo tiempo se aprecia cómo al utilizar el ánodo BDD y a una mayor intensidad se logra una mayor eliminación de micropartículas.

Estudio de la degradación de microplásticos mediante oxidación electroquímica en presencia de diferentes materiales de electrodo

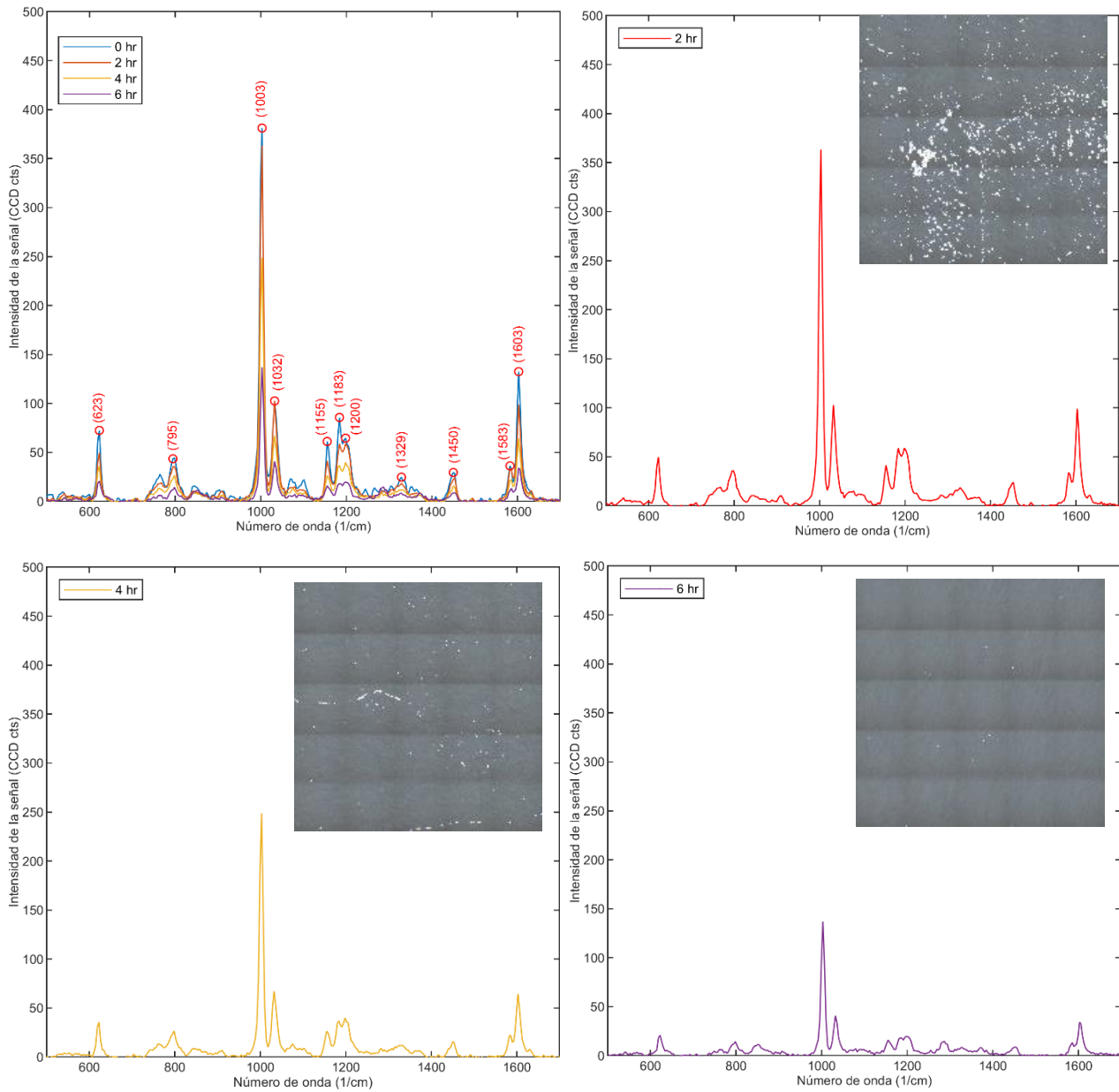


Figura 39. Espectros Raman de las partículas de PS sometidas a 0.2A de intensidad con ánodo BDD obtenidos a diferentes tiempos de ensayo.

Estudio de la degradación de microplásticos mediante oxidación electroquímica en presencia de diferentes materiales de electrodo

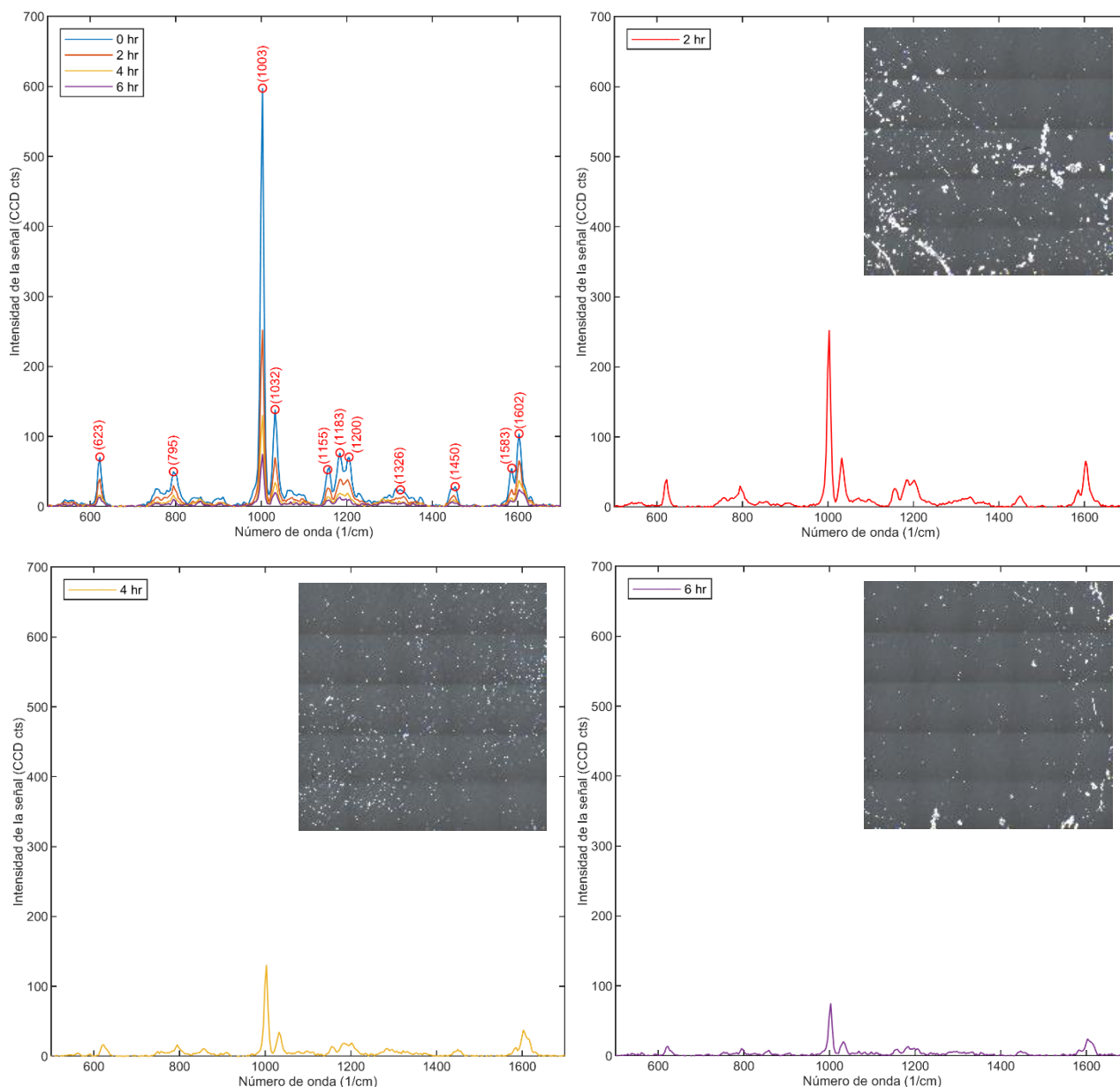


Figura 40. Espectros Raman de las partículas de PS sometidas a 0.1A de intensidad con ánodo cerámico de FeCd obtenidos a diferentes tiempos de ensayo.

En ciertos experimentos, generalmente los correspondientes a una o dos horas de duración, se ha detectado un color amarillento en el filtro tras filtrar los 200ml de disolución final. Este color se ha observado en los ensayos realizados con ambos tipos de electrodos y puede deberse a diversos factores, como la ruptura del poliestireno en moléculas más pequeñas durante su degradación parcial, la formación de subproductos oxidados que presenten dicho color o incluso la reacción entre los subproductos de la degradación.

Algunos estudios han demostrado cómo el envejecimiento del poliestireno puede causar una decoloración o amarilleo de los microplásticos indicando su degradación. Estos explican que el color amarillo se debe principalmente a la introducción de productos intermedios que contienen oxígeno

como, por ejemplo, los hidroperóxidos (-OOH) y a la formación de dobles enlaces conjugados durante la degradación de los microplásticos (Meera et al., 2023)(Boronat et al., 2024).

Para poder identificar los compuestos responsables de la coloración amarilla se ha obtenido el espectro Raman de las micropartículas recogidas en el filtro, con el objetivo de estudiar los grupos funcionales presentes. En la Figura 41 se muestra una imagen de las micropartículas obtenida con el modo óptico del Raman en la que se puede apreciar este color amarillo. En cuanto a su espectro (no mostrado), este presenta los picos característicos del poliestireno mencionados anteriormente, pero no se ha observado la aparición de nuevos picos. Esto puede deberse a que los productos de degradación no estaban en concentraciones lo suficientemente altas, a que no tienen grupos funcionales que sean detectados por Raman o simplemente a que las partículas que fueron analizadas por Raman no eran las responsables de este color. Cabe indicar que la disolución final tenía el mismo color transparente que al inicio, lo que confirma que los subproductos de la degradación estaban en concentraciones muy bajas y se concentraron en el filtro al pasar la disolución a través de este, mostrando el color amarillo. También es posible que pudieran interactuar con el material del filtro o incluso oxidarse o polimerizar cuando se concentraron en él.

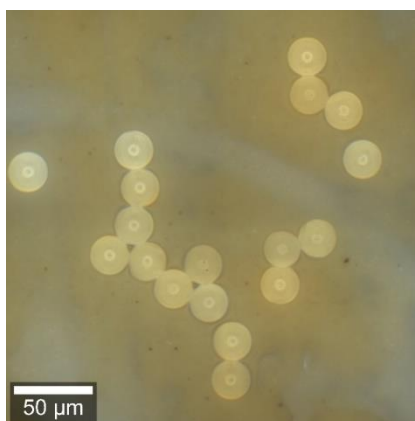


Figura 41. Imagen Raman de las partículas de PS sometidas a degradación en uno de los filtros en los que se ha detectado coloración amarillenta.

4.4. Análisis cuantitativo de la degradación

En este apartado se van a mostrar los resultados correspondientes a los porcentajes de eliminación de microplásticos obtenidos en cada uno de los ensayos realizados, así como la variación del carbono orgánico total disuelto. Además, se explicará cómo influyen la intensidad aplicada y el material del ánodo utilizado en su eliminación. En la Tabla 2 se muestra un resumen de los resultados obtenidos para cada experiencia.

Cabe destacar que se realizó un experimento en el que se filtró una disolución electrolítica sin MPs y se comprobó que la sal electrolítica, al estar disuelta, no quedaba retenida en el filtro, de manera que no influye en el peso del mismo.

Estudio de la degradación de microplásticos mediante oxidación electroquímica
en presencia de diferentes materiales de electrodo

Tabla 2. Eficiencia de eliminación de las micropartículas de PS y variación del carbono orgánico total (TOC) en función del tiempo para los distintos ensayos de oxidación electroquímica realizados.

Tiempo (h)	Intensidad (A)	Masa retenida en el filtro (g)		Eficiencia eliminación (%)		TOC/TOC ₀	
		BDD	FeCd	BDD	FeCd	BDD	FeCd
0	0.05	0.024035	0.024035	0	0	1	1
1		0.006141	0.008416	74.45	64.98	2.402	1.940
2		0.005680	0.005808	76.37	75.83	3.607	3.557
4		0.004139	0.005156	82.78	78.55	0.871	1.592
6		0.002928	0.004732	87.82	80.31	2.072	2.037
0	0.1	0.024035	0.024035	0	0	1	1
1		0.005657	0.007155	76.47	70.23	0.918	3.663
2		0.004734	0.004677	80.31	80.54	1.392	5.221
4		0.003090	0.003614	87.15	84.97	1.256	2.002
6		0.001556	0.003808	93.53	84.16	1.329	1.917
0	0.2	0.024035	0.024035	0	0	1	1
1		0.004647	0.005767	80.67	76.01	1.429	2.526
2		0.002560	0.003777	89.35	84.29	2.260	8.888
4		0.000782	0.002384	96.75	90.08	1.625	5.341
6		-	0.001383	-	94.25	-	1.433

4.4.1. Efecto de la intensidad

El estudio del efecto de la intensidad de corriente aplicada en el proceso de degradación se ha realizado representando el porcentaje de eliminación de masa y la concentración relativa de TOC en función del tiempo para cada uno de los ánodos utilizados. En la Figura 42 y en la Figura 43 se observa un aumento de la eliminación de microplásticos conforme se incrementa la intensidad de corriente aplicada, como cabía esperar teóricamente. Con ambos electrodos se obtienen porcentajes de eliminación bastante altos, incluso en las condiciones de menor intensidad (0.05A) y tiempo de degradación (1 hora), siendo estos del 64.98% y 74.45% para el ánodo cerámico de ferrita de cadmio y el BDD, respectivamente. Para el mismo tiempo de degradación, los ensayos realizados a 0.2A han logrado porcentajes superiores llegando a alcanzar aproximadamente el 81% de eliminación para el caso del BDD. De esta manera, se confirma cómo el aumento de la intensidad aplicada supone un efecto significativo en la pérdida de peso de los microplásticos al generar más radicales libres y especies reactivas. Como cabía esperar, la mayor eficiencia de eliminación se ha obtenido a la mayor intensidad aplicada de 0.2A y el mayor tiempo de degradación ensayado para cada uno de los electrodos, obteniéndose porcentajes superiores al 94%.

Estudio de la degradación de microplásticos mediante oxidación electroquímica en presencia de diferentes materiales de electrodo

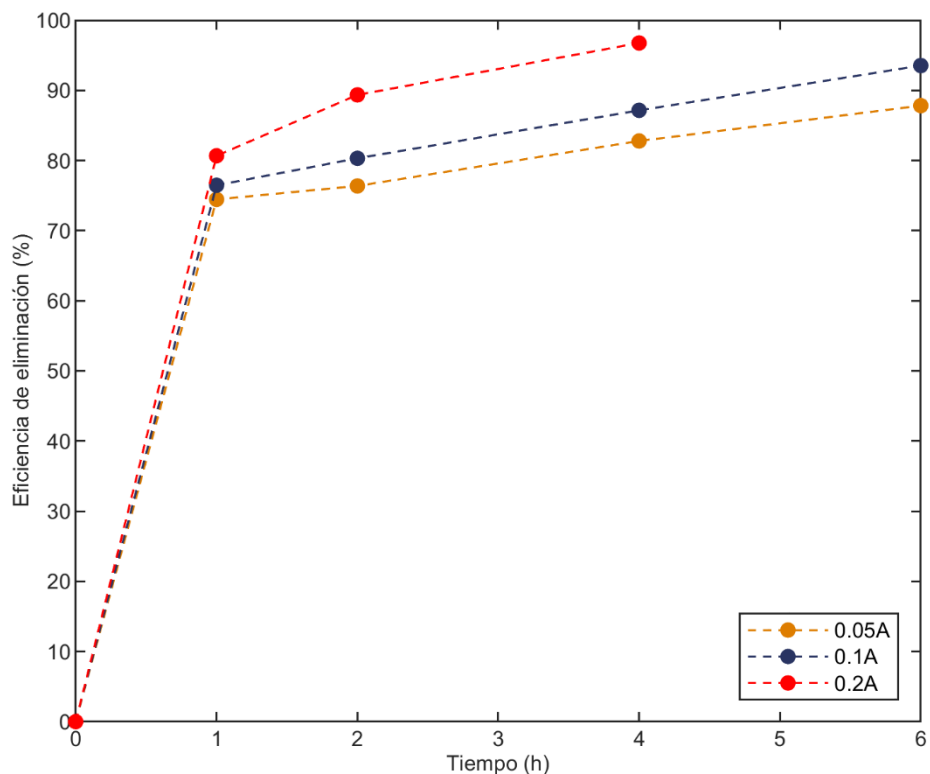


Figura 42. Efecto de la intensidad de corriente aplicada en la evolución con el tiempo de la eficiencia de eliminación de los microplásticos de PS para el ánodo BDD.

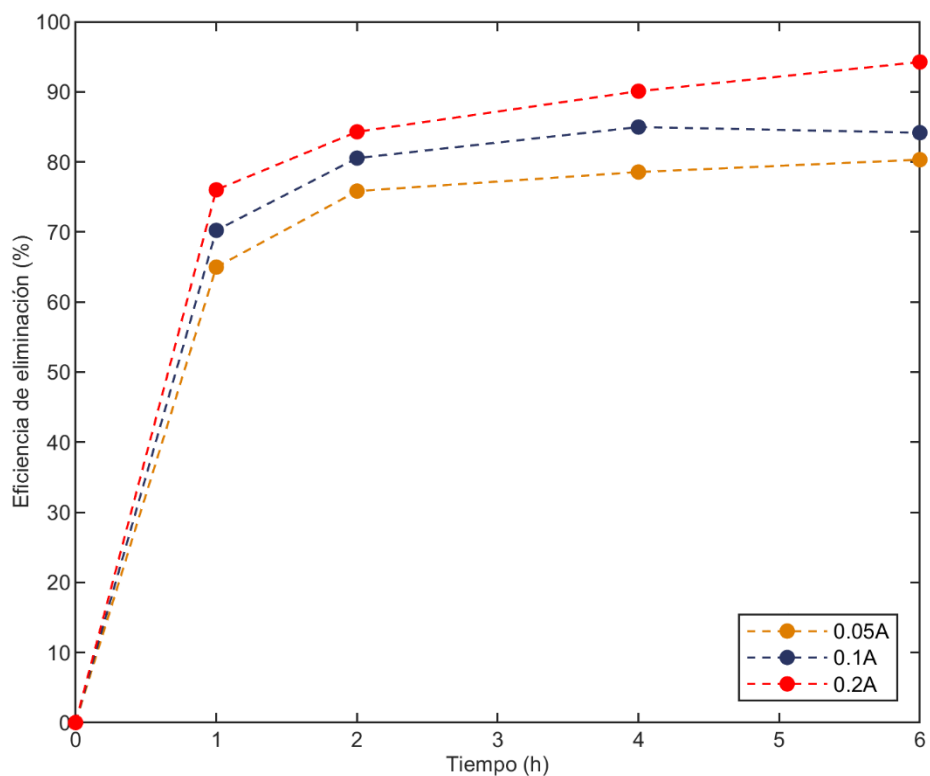


Figura 43. Efecto de la intensidad de corriente aplicada en la evolución con el tiempo de la eficiencia de eliminación de los microplásticos de PS para el ánodo cerámico de FeCd.

En cuanto a la concentración relativa de TOC, al comenzar el proceso electroquímico los microplásticos de poliestireno se fragmentan en moléculas más pequeñas debido a la ruptura de las cadenas poliméricas; estos fragmentos contienen carbono y pueden pasar a la disolución contribuyendo al aumento de TOC, como se puede observar en la Figura 44 y en la Figura 45 para tiempos cortos. Además, la oxidación del poliestireno puede producir productos intermedios orgánicos que son solubles en agua y aumentar el TOC. Por lo tanto, a medida que avanza la degradación, el TOC aumenta hasta alcanzar un máximo aproximadamente a las 2 horas en todos los ensayos. A partir de ese momento, la velocidad de degradación de los compuestos formados es mayor que la velocidad de generación de productos intermedios y el TOC comienza a disminuir. La disminución continua del TOC se debe a que se reduce la concentración de productos intermedios orgánicos, los cuales comienzan a mineralizarse y transformarse en otros productos. Como se puede observar en las Figuras mencionadas, la concentración de TOC a las 6 horas no logra ser inferior a la inicial en ninguno de los casos, pero sí muy cercana. La tendencia que siguen los valores indica que, con más tiempo, se podrían conseguir valores de TOC cercanos al inicial.

La variación del TOC durante el proceso de degradación puede depender de diversos factores, por lo que el efecto que produce la intensidad no siempre sigue un comportamiento concreto. Como se puede observar en la Figura 45, en el caso de los ensayos realizados empleando el ánodo cerámico de ferrita de cadmio, los valores máximos alcanzados han sido mayores para las intensidades más altas, siendo de 8.88 para 0.2A de intensidad y de 3.58 para 0.05A. Esto puede deberse a que, a mayores intensidades de corriente, se generan más especies reactivas en la disolución dando lugar a una rápida formación de productos intermedios orgánicos que se acumulan y, por lo tanto, resulta un valor del TOC más elevado. Sin embargo, estas especies reactivas también provocan que la velocidad de mineralización sea mayor, por lo que una vez alcanzado el máximo la concentración de TOC disminuye rápidamente hasta alcanzar un valor final a las 6 horas similar al resto de intensidades.

En la Figura 44 se observa cómo no se cumple el mismo comportamiento empleando BDD como ánodo. En este caso, el máximo valor de TOC relativo obtenido ha sido 3.61 para una intensidad de 0.05A. Esto puede suceder porque el BDD, incluso a bajas intensidades (0.05A), presenta una alta capacidad para generar especies reactivas de manera muy eficiente que lleva a una rápida fragmentación del poliestireno y una acumulación de productos intermedios, reflejándose en un aumento significativo del TOC. Por otro lado, cuando se utiliza BDD como ánodo a una intensidad mayor, también puede haber una mayor eficiencia en la mineralización de los intermedios, reduciendo su acumulación y resultando en un menor máximo de TOC.

En resumen, los resultados de las Figuras 44 y 45 indican que no existe una tendencia clara respecto al efecto de la intensidad en la concentración de TOC, ya que esta depende de otros factores como el mecanismo de degradación que está sucediendo o las propiedades de los electrodos que se están utilizando.

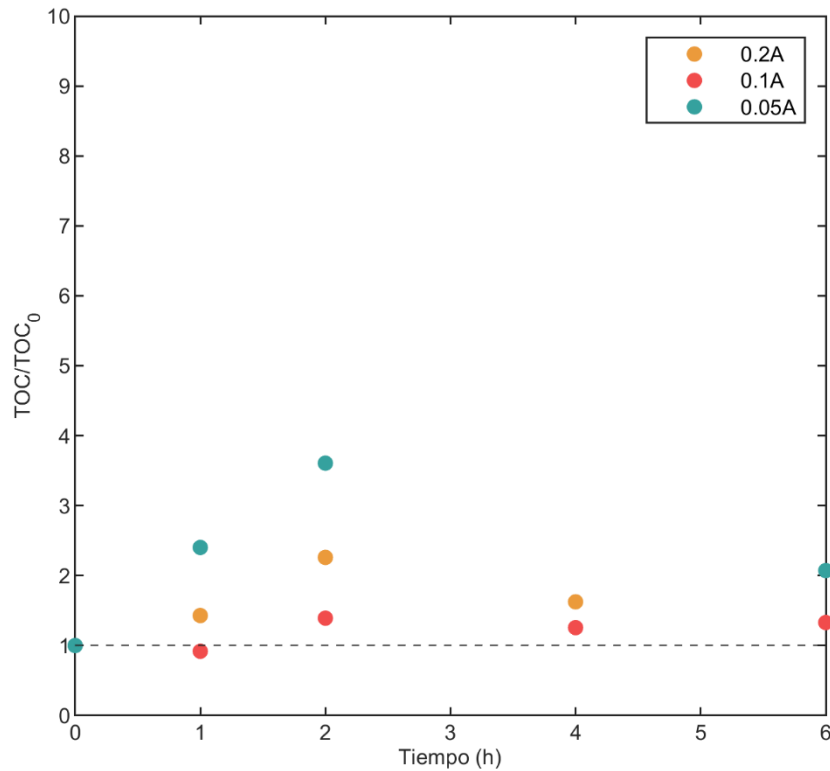


Figura 44. Efecto de la intensidad aplicada en la evolución con el tiempo de la concentración relativa de TOC de la disolución filtrada para el ánodo BDD.

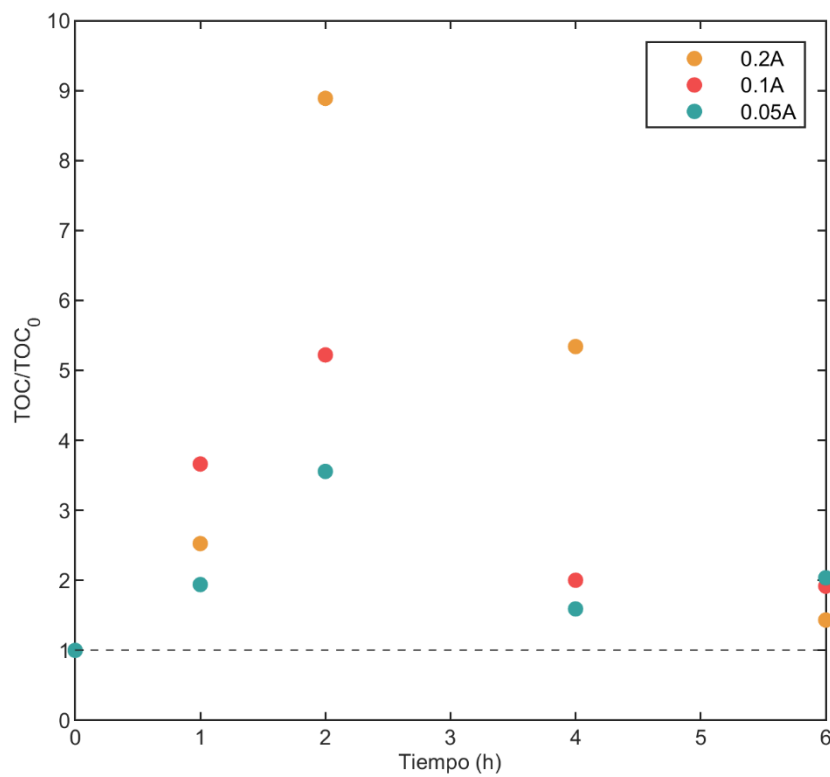


Figura 45. Efecto de la intensidad aplicada en la evolución con el tiempo de la concentración relativa de TOC de la disolución filtrada para el ánodo FeCd.

4.4.2. Efecto del material del electrodo

Para estudiar el efecto del material del ánodo en las degradaciones se han representado los resultados de porcentaje de eliminación de masa en función del tiempo obtenidos con cada electrodo para cada una de las intensidades estudiadas. Además, se ha evaluado el efecto en la concentración relativa de carbono orgánico total para cada intensidad de corriente aplicada.

En la Figura 46, la Figura 47 y la Figura 48 se puede observar cómo con ambos tipos de electrodos se consiguen altas tasas de eliminación, siendo superiores cuando se utiliza BDD como ánodo. Esto es debido a que el electrodo de diamante dopado con boro (BDD) presenta una alta actividad electrocatalítica y una gran capacidad para generar de manera muy eficiente especies reactivas como persulfatos y peróxido de hidrógeno, además de radicales hidroxilo.

En la Figura 46 se han representado los resultados para una intensidad de 0.05A. Trabajando con el electrodo BDD a esta intensidad se han logrado porcentajes de degradación de 74.45 y 87.82% a 1 y 6 horas de ensayo, respectivamente. En el caso del ánodo cerámico de ferrita de cadmio, los resultados obtenidos a los mismos tiempos han sido de 64.98 y 80.31%, es decir, se ha logrado un menor grado de eliminación con este electrodo.

En la Figura 48, los resultados de los ensayos realizados a 0.2A de intensidad muestran cómo utilizando el electrodo cerámico se alcanza un 94.25% de eliminación tras 6 horas de experimento, mientras que empleando el BDD a las 4 horas ya se logra una degradación superior, del 96.75%. Esto indica que a las 6 horas trabajando a esta intensidad podría alcanzarse prácticamente la eliminación total de los microplásticos.

Se puede concluir entonces que el electrodo BDD ofrece una degradación más rápida de los microplásticos requiriendo menos tiempo de tratamiento para alcanzar el mismo grado de eliminación en comparación con el ánodo cerámico de ferrita de cadmio. Sin embargo, el electrodo cerámico ha resultado más eficiente de lo esperado al lograr eliminar un gran porcentaje de microplásticos incluso en las condiciones estudiadas más desfavorables (0.05A y 1 hora). Esto sugiere que el electrodo cerámico de ferrita de cadmio podría resultar una alternativa viable y efectiva al mostrar buenos resultados en la degradación de microplásticos, y ser más económico y fácil de fabricar que el electrodo de diamante dopado con boro.

Estudio de la degradación de microplásticos mediante oxidación electroquímica en presencia de diferentes materiales de electrodo

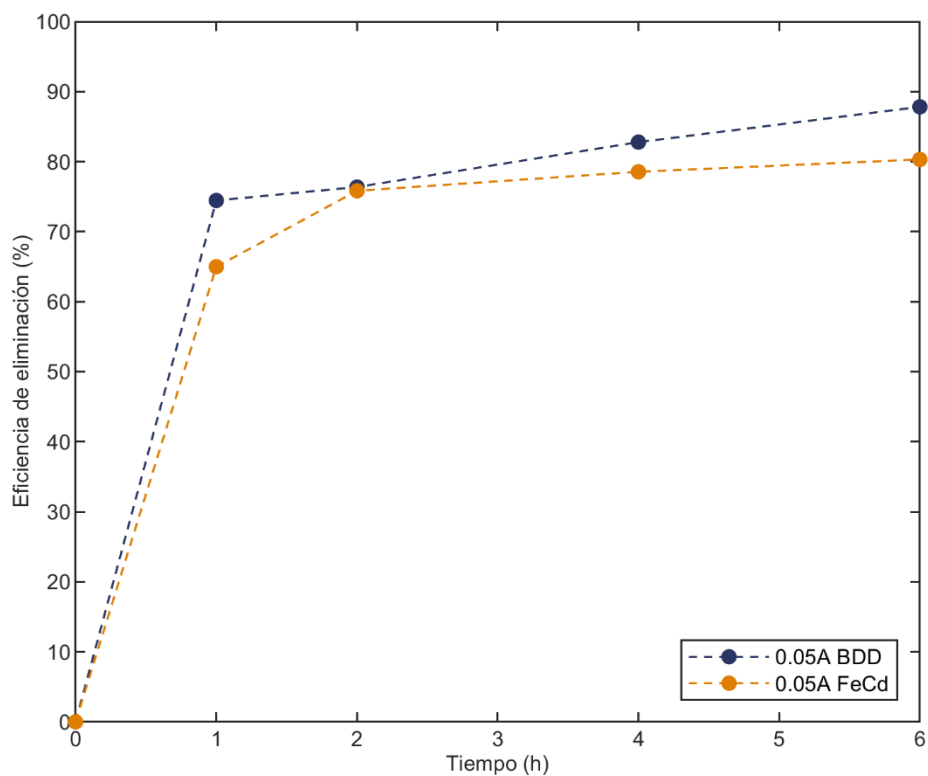


Figura 46. Efecto del tipo de ánodo en la evolución con el tiempo de la eficiencia de eliminación de los microplásticos de PS a 0.05A de intensidad aplicada.

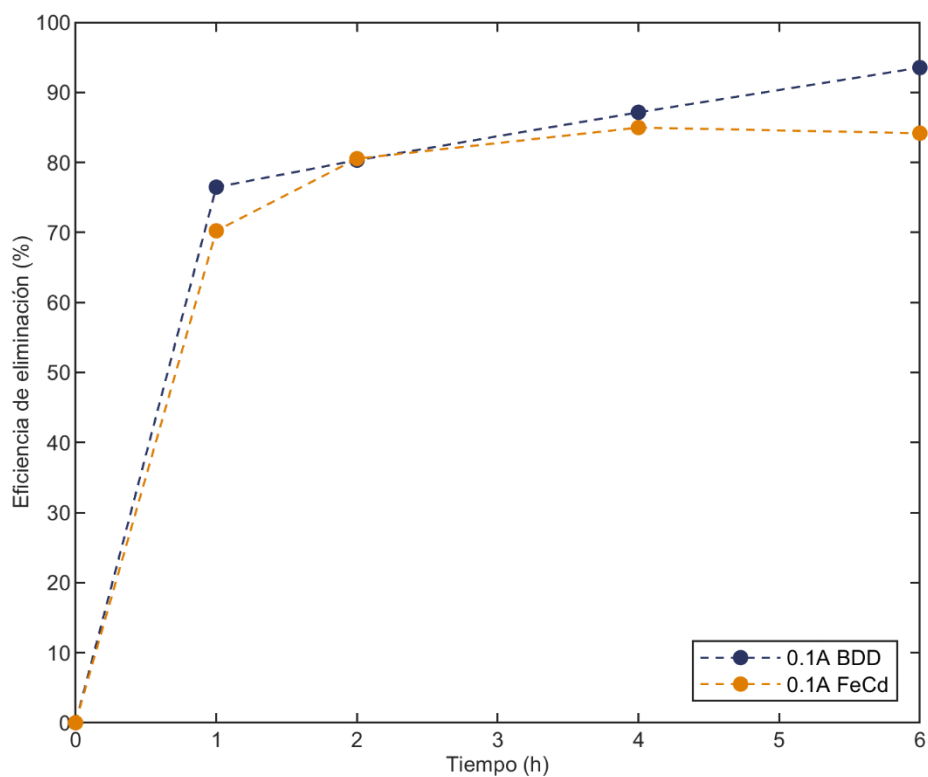


Figura 47. Efecto del tipo de ánodo en la evolución con el tiempo de la eficiencia de eliminación de los microplásticos de PS a 0.1A de intensidad aplicada.

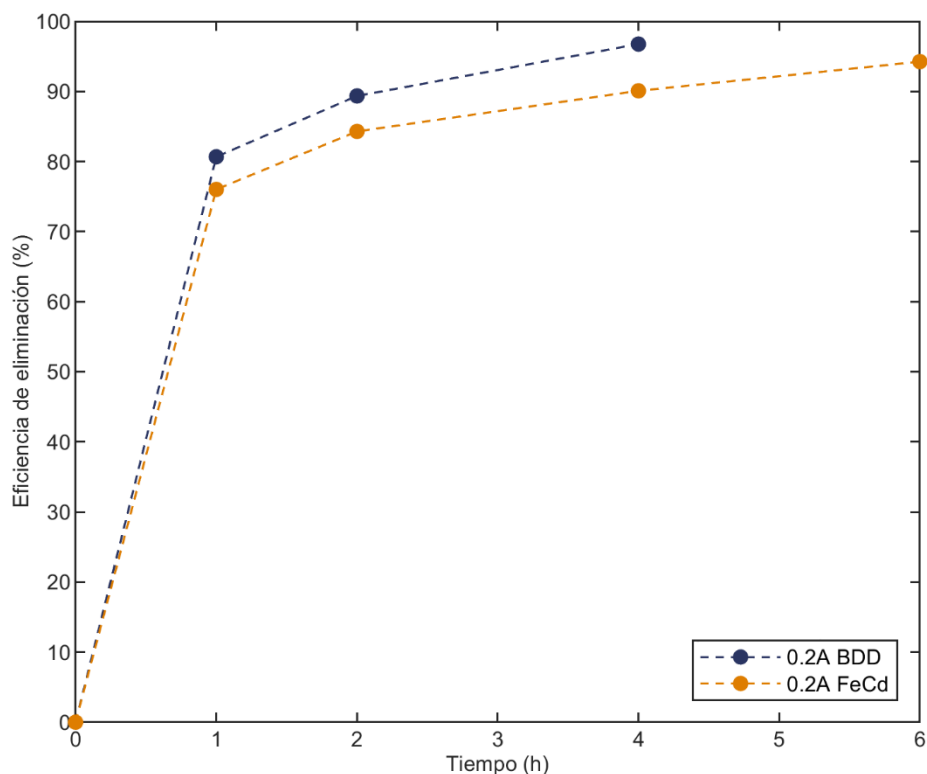


Figura 48. Efecto del tipo de ánodo en la evolución con el tiempo de la eficiencia de eliminación de los microplásticos de PS a 0.2A de intensidad aplicada.

Como se ha indicado anteriormente, los resultados del carbono orgánico total (TOC) mostraron comportamientos distintos para cada tipo de electrodo. En la Figura 49, la Figura 50 y la Figura 51 se han representado los resultados del TOC relativo en función del tiempo para cada uno de los electrodos a una misma intensidad. Como se puede observar, a la intensidad más baja (0.05A) las concentraciones de TOC obtenidas con ambos electrodos son muy similares. En cambio, para el resto de las intensidades en los experimentos realizados con el electrodo cerámico de ferrita de cadmio se alcanzan valores mucho más altos de TOC, lo que indica que se produce una mayor acumulación de productos de degradación disueltos, mientras que con el electrodo BDD se van eliminando a medida que se van formando, lo que lleva a unos valores inferiores de dicho parámetro. Este comportamiento podría deberse a las diferencias en los mecanismos de degradación y a la eficiencia de cada tipo de electrodo en las distintas etapas del proceso.

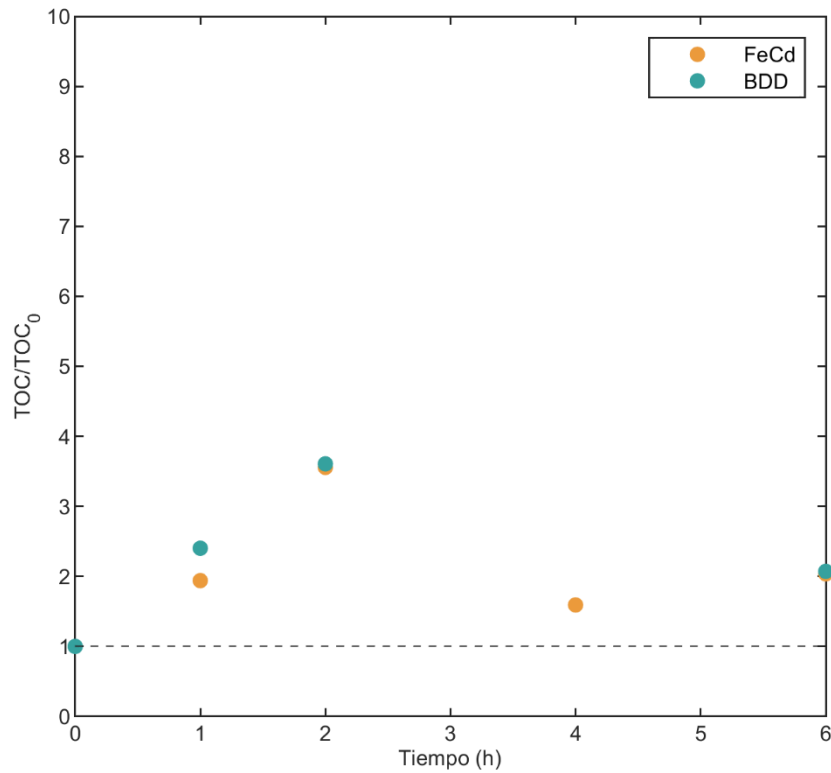


Figura 49. Efecto del tipo de ánodo en la evolución con el tiempo de la concentración relativa de TOC de la disolución filtrada para una intensidad aplicada de 0.05A.

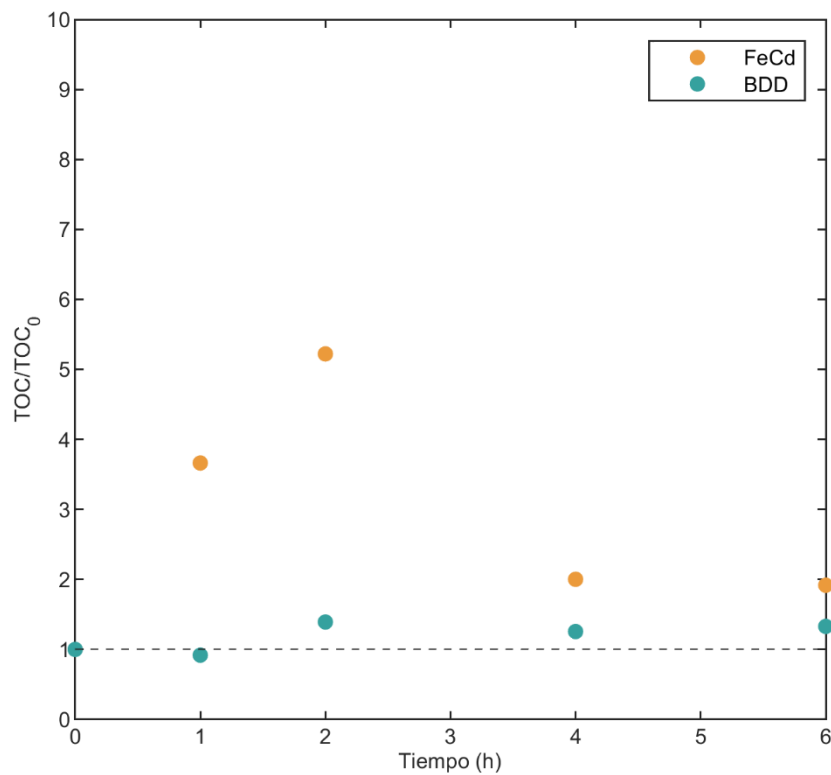


Figura 50. Efecto del tipo de ánodo en la evolución con el tiempo de la concentración relativa de TOC de la disolución filtrada para una intensidad aplicada de 0.1A.

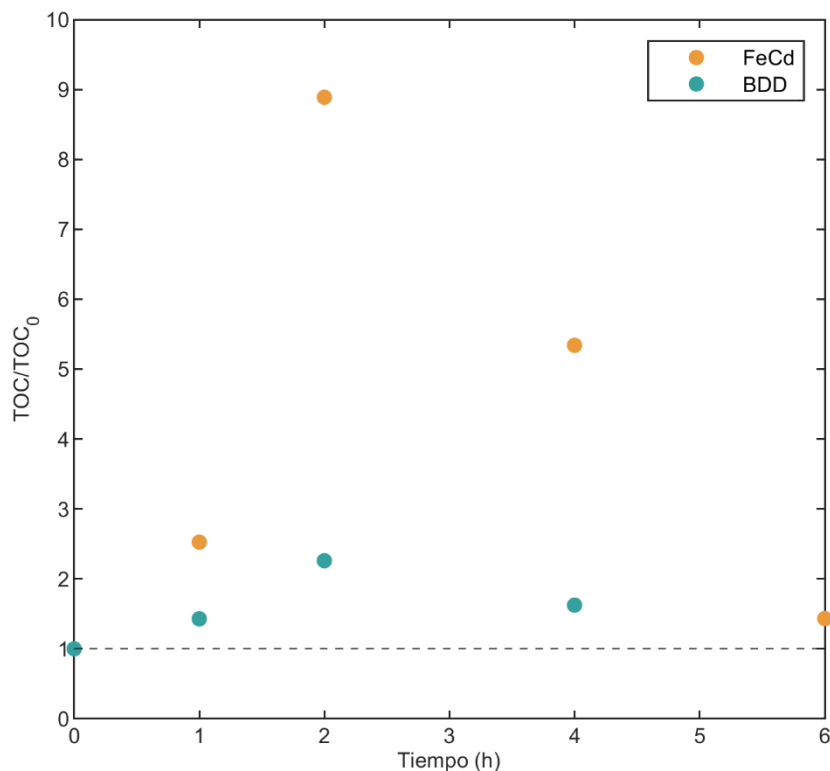


Figura 51. Efecto del tipo de ánodo en la evolución con el tiempo de la concentración relativa de TOC de la disolución filtrada para una intensidad aplicada de 0.2A.

4.5. Cinética del proceso de degradación

A partir de los resultados de pérdida de peso de los microplásticos en función del tiempo se puede realizar un estudio cinético y determinar los parámetros cinéticos del proceso de degradación para cada una de las condiciones estudiadas. Aunque algunos estudios han demostrado que la degradación de otros compuestos orgánicos sigue una cinética de orden cero o primer orden (Arenhart Heberle et al., 2019), en este caso, la cinética del sistema es compleja y los resultados no se ajustan adecuadamente a estos modelos cinéticos tradicionales, al lograrse una alta eficiencia de eliminación desde tiempos cortos. Por ello, se probó a ajustar los datos experimentales mediante diferentes modelos no lineales o semiempíricos como el de Newton, Henderson y Pabis o Page, entre otros (Hooda et al., 2023) (Tarafdar et al., 2021). La ecuación del Modelo de Page (Ecuación 7) es la que mejor representa el comportamiento de los resultados obtenidos, presentando valores de R^2 superiores a 0.99 para todas las condiciones ensayadas. En este modelo, la k es una constante que describe la velocidad del proceso y, en este estudio concreto, la rapidez con la que ocurre la eliminación de los microplásticos. Por otro lado, el parámetro n es una constante empírica que ajusta la curva para adaptarse mejor a los datos experimentales.

$$f(x) = \exp(-kt^n) \quad (7)$$

La determinación de los parámetros cinéticos correspondientes se ha realizado con la herramienta “curve fitting” de Matlab. En la Figura 52 y la Figura 53 se muestra la representación gráfica de los valores de masa final (W_t) respecto a la inicial (W_0) frente al tiempo para cada uno de los ensayos efectuados con el ánodo BDD y el cerámico de ferrita de cadmio, respectivamente. Como se puede observar, este modelo se ajusta correctamente para todas las condiciones ensayadas y los resultados de los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la Tabla 3.

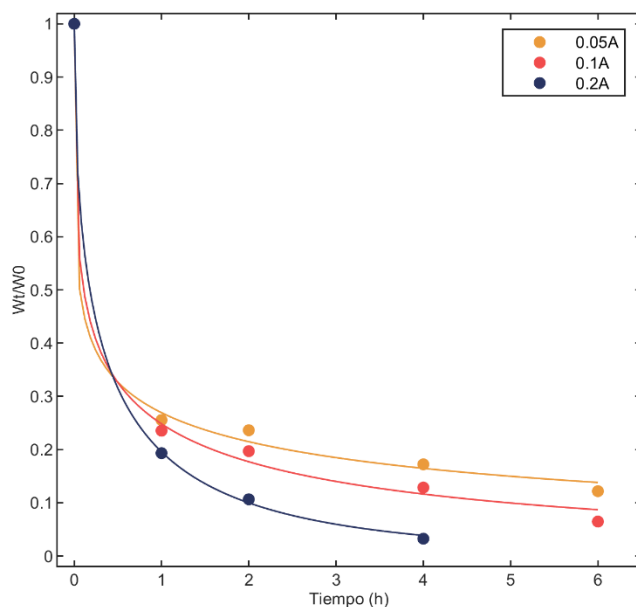


Figura 52. Ajuste mediante el modelo Page de la evolución con el tiempo de la masa relativa de microplásticos de PS correspondiente a los ensayos llevados a cabo con el ánodo BDD.

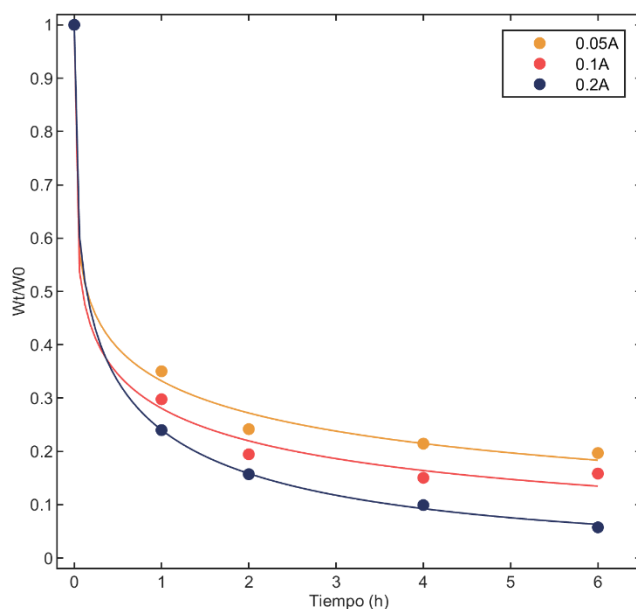


Figura 53. Ajuste mediante el modelo Page de la evolución con el tiempo de la masa relativa de microplásticos de PS correspondiente a los ensayos llevados a cabo con el electrodo cerámico de FeCd.

Tabla 3. Parámetros cinéticos obtenidos mediante el ajuste con el modelo Page de la evolución con el tiempo de la masa relativa de microplásticos de PS para los distintos ensayos llevados a cabo.

Intensidad (A)	Ánodo BDD			Ánodo cerámico de FeCd		
	k' (h ⁻ⁿ)	n	R ²	k'(h ⁻ⁿ)	n	R ²
0.05	1.3120	0.2295	0.9981	1.1020	0.2407	0.9969
0.1	1.3934	0.3132	0.9979	1.2703	0.2544	0.9968
0.2	1.6204	0.5338	0.9995	1.4265	0.3691	0.9999

Como se puede observar en los valores de la Tabla 3, se obtiene una constante cinética superior conforme mayor es la intensidad aplicada. Esto es debido a que a altas intensidades se genera una mayor cantidad de radicales y, por lo tanto, los microplásticos de poliestireno se eliminan más rápidamente. Además, se confirma que la velocidad de eliminación es mayor cuando se utiliza BDD como electrodo, ya que, para una misma intensidad, las constantes cinéticas son superiores a las obtenidas con el electrodo cerámico de ferrita de cadmio.

4.6. Identificación de los iones formados

Se ha analizado la evolución de los iones presentes en la disolución durante los procesos de degradación mediante cromatografía iónica. En los resultados obtenidos, ha destacado la presencia de aniones sulfato procedentes del electrolito soporte y se ha detectado un compuesto orgánico con tiempo de retención de 3.67min. Este compuesto corresponde al anión acetato (CH₃COO⁻) y se presupone como intermedio del proceso de oxidación al no detectarse en la muestra inicial.

En la Figura 54 se muestra la evolución con el tiempo de la concentración del anión acetato para el ensayo efectuado a una intensidad de 0.05A con el electrodo cerámico de ferrita de cadmio. En dicha figura se observa cómo la concentración aumenta al principio hasta alcanzar un máximo a partir del cual comienza a disminuir a medida que estos intermedios orgánicos se degradan y desaparecen durante la electrólisis. Este comportamiento es similar a todas las intensidades de trabajo y para ambos materiales y se corresponde con el observado para la concentración de carbono orgánico total comentado en un apartado anterior.

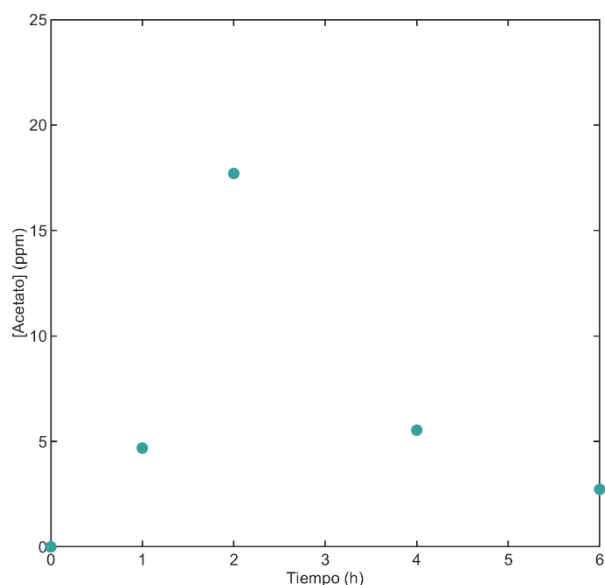


Figura 54. Evolución con el tiempo de la concentración de aniones acetato para el ensayo realizado a 0.05A con el electrodo cerámico de FeCd.

4.7. Análisis económico

En la degradación de las micropartículas de poliestireno se ha aplicado corriente eléctrica que supone un consumo de energía y, por lo tanto, un gasto adicional en el tratamiento de aguas. Para conocer en mayor medida la rentabilidad de la técnica de oxidación electroquímica utilizada en este proyecto de investigación, se ha realizado un análisis económico a partir de la energía consumida.

La energía consumida (E_c) durante el proceso se ha calculado mediante la Ecuación 8.

$$E_c \text{ (kWh/m}^3\text{)} = \frac{I \cdot U \cdot t}{V} \cdot 10^{-3} \quad (8)$$

donde I , U , t y V representan la intensidad de corriente aplicada (A), el voltaje de celda (V), el tiempo de ensayo (h) y el volumen tratado (m^3), respectivamente.

El análisis de los costes se ha realizado para todas las condiciones ensayadas en este trabajo considerando un coste medio de energía de 0.1147 €/kWh, y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4. Como se puede observar, para una misma intensidad aplicada y tiempo de ensayo, el coste energético del tratamiento es similar para los dos ánodos utilizados. Por otro lado, se podría considerar como condiciones óptimas el ensayo correspondiente a 0.1A de intensidad, usando BDD como electrodo y 6 horas de duración, ya que se tiene una alta eficiencia de eliminación (93.53%) y supone un menor coste de energía que a condiciones de 0.2A en las que se obtiene un porcentaje de

Estudio de la degradación de microplásticos mediante oxidación electroquímica
en presencia de diferentes materiales de electrodo

eliminación ligeramente superior (94.25% con el ánodo cerámico de FeCd, y 96.75% a las 4 horas con el BDD). Esto es debido a que, al aplicar menos intensidad de corriente, el consumo de energía es menor y, por lo tanto, se tiene un coste significativamente inferior.

Tabla 4. Análisis de costes para todas las condiciones ensayadas.

I (A)	t (h)	Eficiencia de eliminación (%)		U(V)		Ec (kWh/m ³)		Coste total energía (€/m ³)	
		BDD	FeCd	BDD	FeCd	BDD	FeCd	BDD	FeCd
0.05	1	74.45	64.98	4.80	4.87	0.96	0.97	0.11	0.11
	2	76.37	75.83	4.60	5.20	1.84	2.08	0.21	0.24
	4	82.78	78.55	4.80	4.93	3.84	3.94	0.44	0.45
	6	87.82	80.31	4.93	5.53	5.91	6.63	0.68	0.76
0.1	1	76.47	70.23	5.53	5.70	2.21	2.28	0.25	0.26
	2	80.31	80.54	6.50	5.90	5.2	4.72	0.60	0.54
	4	87.15	84.97	5.80	6.05	9.28	9.68	1.06	1.11
	6	93.53	84.16	6.30	5.93	15.12	14.22	1.73	1.63
0.2	1	80.67	76.01	7.90	7.90	6.32	6.32	0.72	0.72
	2	89.35	84.29	7.65	8.50	12.24	13.6	1.40	1.56
	4	96.75	90.08	7.95	8.30	25.44	26.56	2.92	3.05
	6	-	94.25	-	8.08	-	38.76	-	4.45

En la resolución aprobada por el Parlamento Europeo, relativa a una nueva propuesta de directiva sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, se establece un porcentaje de eliminación del 80% para determinados contaminantes emergentes (Parlamento Europeo, 2024). Si se tiene en cuenta dicho porcentaje también para los microplásticos, ese valor se alcanza a las 4 horas aplicando 0.05A de intensidad usando el ánodo BDD, concretamente un 82.78%, y con el ánodo cerámico se aproxima bastante (78.55%). En estas condiciones de trabajo, los costes serían inferiores: 0.44€/m³ y 0.45€/m³, respectivamente.

El canon de saneamiento es el impuesto que los usuarios pagan en la Comunitat Valenciana para cubrir los costes de tratamiento del agua residual en una EDARU (Estación Depuradora de Aguas Residuales Urbanas). El importe a pagar en 2024 oscila entre 0.321 y 0.441€/m³ para uso doméstico, y puede llegar a ser de 0.570€/m³ en el caso de uso industrial (Generalitat Valenciana, 2023). Teniendo en cuenta estos valores, añadir un tratamiento cuaternario a una EDARU consistente en la oxidación electroquímica duplicaría el coste de tratamiento del agua, aunque habría que hacer un escalado a planta piloto para ajustar estos valores. Por otro lado, para aplicar técnicas electroquímicas se aconseja

aumentar el autoconsumo energético de estas plantas, por ejemplo, mediante la instalación de paneles solares y/o aerogeneradores, lo cual podría permitir realizar el tratamiento sin incremento de costes.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha demostrado que la oxidación electroquímica es una técnica eficiente en la eliminación de microplásticos de poliestireno presentes en el agua, abordando así uno de los principales problemas ambientales de la actualidad, la contaminación de los mares por microplásticos. Para ello, se ha realizado una serie de ensayos empleando intensidades y ánodos diferentes y se ha llegado a diversas conclusiones sobre el proceso de degradación.

Respecto al efecto de la intensidad de corriente aplicada, se ha comprobado que un aumento de la intensidad, al generar más radicales hidroxilo libres, supone una mayor velocidad de degradación y, por lo tanto, logra una mayor eficiencia de eliminación de los microplásticos.

En cuanto al efecto del material de electrodo, los resultados han mostrado que utilizando BDD como ánodo se alcanza una mayor degradación que al emplear un electrodo cerámico de ferrita de cadmio, debido a la alta capacidad del primero para generar radicales hidroxilo y la débil interacción de estos con su superficie. Aun así, con el ánodo de ferrita de cadmio se han obtenido muy buenos resultados de eliminación demostrando que los electrodos cerámicos también pueden resultar eficientes en la eliminación de microplásticos y ser una alternativa factible al BDD debido a su bajo coste, disponibilidad y facilidad de fabricación.

En lo que se refiere a la concentración de carbono orgánico total, en todos los ensayos ha aumentado durante las dos primeras horas de tratamiento electroquímico hasta alcanzar un máximo y comenzar a disminuir hasta casi volver al valor inicial. En cuanto al efecto del material de electrodo sobre este parámetro, en los ensayos con BDD generalmente la concentración ha aumentado en menor medida que con el ánodo cerámico de ferrita de cadmio y, por otro lado, el efecto de la intensidad sobre este parámetro es que, en general, se alcanzaban valores mayores a intensidades más elevadas.

Respecto a los cambios que sufren las esferas de poliestireno en su forma, estructura y superficie durante el proceso de degradación, se ha observado mediante imágenes SEM que existen distintas formas de degradación dependiendo de la intensidad aplicada y el electrodo utilizado. Los comportamientos observados son fragmentación directa de las esferas perdiendo parte de su estructura, oxidación de su superficie y aumento de su tamaño aplastándose o adquiriendo forma cilíndrica hasta finalmente terminar desvaneciéndose. La eliminación de poliestireno se ha confirmado realizando espectros Raman de las partículas y observando cómo los picos característicos disminuyen de intensidad conforme avanza el ensayo, sin detectarse nuevos picos que correspondan a nuevos grupos funcionales, aunque se ha detectado la presencia de aniones acetato por cromatografía iónica.

Por último, se han seleccionado las condiciones de trabajo de 0.1A de intensidad con ánodo BDD y duración de 6 horas como óptimas para llevar a cabo la oxidación electroquímica de los microplásticos de poliestireno ya que, dentro de las estudiadas, son las que presentan uno de los mayores porcentajes de eliminación de microplásticos además de un coste razonable.

CAPÍTULO 6. TRABAJO FUTURO

Los resultados obtenidos en este Trabajo de Fin de Grado suponen un gran avance en la investigación sobre la eliminación de microplásticos del agua; sin embargo, aún quedan otros aspectos que pueden ser investigados y que podrían completar este estudio de manera más exhaustiva.

En futuros estudios, sería interesante evaluar el efecto de aplicar luz en las degradaciones realizadas con el electrodo cerámico de ferrita de cadmio y así integrar los tratamientos electroquímicos con los fotocatalíticos (tratamientos fotoelectroquímicos). Este tipo de tecnología ha presentado una mayor eficiencia en la eliminación de otros contaminantes y podría presentar buenos resultados en la eliminación de microplásticos.

También resultaría conveniente estudiar la degradación de otros tipos de microplásticos empleados habitualmente como por ejemplo el PVC o el polietileno, ya que cada uno presenta unas características distintas y puede comportarse de manera diferente frente a los procesos de oxidación electroquímica. Incluso podría estudiarse la degradación de estos materiales con aditivos como pigmentos o de una mezcla de microplásticos diferentes.

Otro posible estudio podría consistir en utilizar distintos tipos de electrodos cerámicos que han demostrado ser efectivos en la degradación de otros contaminantes emergentes como, por ejemplo, electrodos cerámicos de BiFeO_3 o Bi_2WO_6 . Así, se podrían comparar las eficiencias de eliminación obtenidas con cada uno y los efectos que producen en el tamaño y la morfología de los microplásticos. Además, también se pueden llevar a cabo experimentos utilizando NaNO_3 y NaCl como electrolito soporte para determinar el efecto del tipo de electrolito, así como variar su concentración para ver su influencia en la eficiencia de eliminación.

Por otro lado, podría realizarse un análisis mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) para identificar los compuestos intermedios formados durante el proceso de degradación y así proponer un mecanismo de degradación para cada uno de los electrodos. Además, convendría analizar el TOC en las muestras sin filtrar, es decir el debido a las microesferas en suspensión, ya que aportaría más información que el disuelto realizado en este estudio, al tratarse de microplásticos sólidos.

Por último, también sería interesante examinar la toxicidad de las muestras finales de los diferentes ensayos para comprobar si ha disminuido con el tratamiento y, por lo tanto, se ha conseguido mejorar la calidad del efluente de forma efectiva.

CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA

- Al-Tameemi, H. M., Sukkar, K. A., & Abbar, A. H. (2024). Treatment of petroleum refinery wastewater by a combination of anodic oxidation with photocatalyst process: Recent advances, affecting factors and future perspectives. *Chemical Engineering Research and Design*, 204, 487–508. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2024.03.004>
- Arenhart Heberle, A. N., García-Gabaldón, M., Ortega, E. M., Bernardes, A. M., & Pérez-Herranz, V. (2019). Study of the atenolol degradation using a Nb/BDD electrode in a filter-press reactor. *Chemosphere*, 236, 124318. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.07.049>
- Balseviciute, A., Martí-Calatayud, M. C., Pérez-Herranz, V., Mestre, S., & García-Gabaldón, M. (2023). Novel Sb-doped SnO₂ ceramic anode coated with a photoactive BiPO₄ layer for the photoelectrochemical degradation of an emerging pollutant. *Chemosphere*, 335, 139173. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.139173>
- Boronat, C., Correcher, V., García-Guinea, J., & Bravo-Yagüe, J. C. (2024). Effects of UVC irradiation on polystyrene for healthcare packaging: Study by FTIR and Raman spectroscopy with thermoluminescence. *Polymer Degradation and Stability*, 222, 110700. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2024.110700>
- Carrillo-Abad, J., Mora-Gómez, J., García-Gabaldón, M., Montañés, M. T., Mestre, S., & Pérez-Herranz, V. (2022). Enhanced Atenolol oxidation by ferrites photoanodes grown on ceramic SnO₂-Sb₂O₃ anodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 908, 164629. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.164629>
- Cox, K. D., Covernton, G. A., Davies, H. L., Dower, J. F., Juanes, F., & Dudas, S. E. (2019). Human Consumption of Microplastics. *Environmental Science & Technology*, 53(12), 7068–7074. <https://doi.org/10.1021/ACS.EST.9B01517>
- Domingo-Torner, C., García-Gabaldón, M., Martí-Calatayud, M. C., Mestre, S., & Pérez-Herranz, V. (2023). Norfloxacin mineralization under light exposure using Sb-SnO₂ ceramic anodes coated with BiFeO₃ photocatalyst. *Chemosphere*, 313, 137518. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.137518>
- Domingo-Torner, C., Pérez-Herranz, V., Martí-Calatayud, M. C., Mestre, S., & García-Gabaldón, M. (2023). Comparison of two different ceramic electrodes based on Sb-SnO₂ coated with BiFeO₃ and Bi₂WO₆ for the photoelectrooxidation of an emerging pollutant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110616. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.110616>

- Du, H., Xie, Y., & Wang, J. (2021). Microplastic degradation methods and corresponding degradation mechanism: Research status and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 418, 126377. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.126377>
- Ecoavant. La actualidad del medio ambiente. [Consultado el 15 de mayo de 2024] Disponible en: https://www.ecoavant.com/contaminacion/seguimos-pista-contaminantes-emergentes_6924_102.html
- Flores Tapia, N. E. (2017). *Degradación de contaminantes de aguas residuales de la producción de aceite de oliva mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada* [Universidad de Barcelona]. <http://hdl.handle.net/2445/120823>
- Fu, R., Zhang, P. S., Jiang, Y. X., Sun, L., & Sun, X. H. (2023). Wastewater treatment by anodic oxidation in electrochemical advanced oxidation process: Advance in mechanism, direct and indirect oxidation detection methods. *Chemosphere*, 311, 136993. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136993>
- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52–73. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1909-04552012000200005&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- Gobierno de España, 2022. Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular. Boletín Oficial del Estado 85, 48578-48733.
- Guzzetti, E., Sureda, A., Tejada, S., & Faggio, C. (2018). Microplastic in marine organism: Environmental and toxicological effects. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 64, 164–171. <https://doi.org/10.1016/J.ETAP.2018.10.009>
- Hale, R. C., Seeley, M. E., La Guardia, M. J., Mai, L., & Zeng, E. Y. (2020). A Global Perspective on Microplastics. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 125(1), e2018JC014719. <https://doi.org/10.1029/2018JC014719>
- Halleux, V. (2023). *BRIEFING EU Legislation in Progress*. [https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI\(2023\)749772](https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI(2023)749772)
- Ho, B. T., Roberts, T. K., & Lucas, S. (2018). An overview on biodegradation of polystyrene and modified polystyrene: the microbial approach. *Critical Reviews in Biotechnology*, 38(2), 308–320. <https://doi.org/10.1080/07388551.2017.1355293>
- Hooda, S., Annu, & Mondal, P. (2023). Insights into the degradation of high-density polyethylene microplastics using microbial strains: Effect of process parameters, degradation kinetics and modeling. *Waste Management*, 164, 143–153. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2023.04.002>
- Jiang, Y., Zhao, H., Liang, J., Yue, L., Li, T., Luo, Y., Liu, Q., Lu, S., Asiri, A. M., Gong, Z., & Sun, X. (2021). Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: Anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review. *Electrochemistry Communications*, 123, 106912. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2020.106912>

- Karim, A. V., Nidheesh, P. V., & Oturan, M. A. (2021). Boron-doped diamond electrodes for the mineralization of organic pollutants in the real wastewater. *Current Opinion in Electrochemistry*, 30, 100855. <https://doi.org/10.1016/J.COEEC.2021.100855>
- Kershaw, P. J. (2015). SOURCES, FATE AND EFFECTS OF MICROPLASTICS IN THE MARINE ENVIRONMENT: A GLOBAL ASSESSMENT. *GESAMP*, 90–96. <http://www.gesamp.org/publications/reports-and-studies-no-90>
- Khatri, N., & Tyagi, S. (2015). Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas. *Frontiers in Life Science*, 8(1), 23–39. <https://doi.org/10.1080/21553769.2014.933716>
- Kiendrebeogo, M., Karimi Estahbanati, M. R., Khosravanipour Mostafazadeh, A., Drogui, P., & Tyagi, R. D. (2021). Treatment of microplastics in water by anodic oxidation: A case study for polystyrene. *Environmental Pollution*, 269, 116168. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2020.116168>
- Kiendrebeogo, M., Karimi Estahbanati, M. R., Ouarda, Y., Drogui, P., & Tyagi, R. D. (2022). Electrochemical degradation of nanoplastics in water: Analysis of the role of reactive oxygen species. *Science of The Total Environment*, 808, 151897. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.151897>
- León-Muez, D., Peñalver-Duque, P., Ciudad Trilla, C., Muñoz, M., Infante, O., Güemes Santos, S., Parrilla Giráldez, R., & Serrano-Martín, L. (2020). First sampling of microplastics in streams and rivers of peninsular Spain. *Ecosistemas*, 29(3). <https://doi.org/10.7818/ECOS.2087>
- Lu, J., Hou, R., Wang, Y., Zhou, L., & Yuan, Y. (2022). Surfactant-sodium dodecyl sulfate enhanced degradation of polystyrene microplastics with an energy-saving electrochemical advanced oxidation process (EAOP) strategy. *Water Research*, 226, 119277. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2022.119277>
- Luo, H., Zeng, Y., Zhao, Y., Xiang, Y., Li, Y., & Pan, X. (2021). Effects of advanced oxidation processes on leachates and properties of microplastics. *Journal of Hazardous Materials*, 413, 125342. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.125342>
- Meera, G., Sasidharan Pillai, I. M., Reji, P. G., Sajithkumar, K. J., Priya, K. L., & Chellappan, S. (2023). Coagulation studies on photodegraded and photocatalytically degraded polystyrene microplastics using polyaluminium chloride. *Waste Management*, 170, 329–340. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2023.09.018>
- Miao, F., Liu, Y., Gao, M., Yu, X., Xiao, P., Wang, M., Wang, S., Wang, X., Miao, F., Liu, Y., Gao, M., Yu, X., Xiao, P., Wang, M., Wang, S., & Wang, X. (2020). Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an electro-Fenton-like system with a TiO₂/graphite cathode. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 123023. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.123023>
- Mora-Gómez, J., García Gabaldón, M., Carrillo-Abad, J., Montañés, M., Mestre, S., & Pérez-Herranz, V. (2020). Influence of the reactor configuration and the supporting electrolyte concentration on the electrochemical oxidation of Atenolol using BDD and SnO₂ ceramic electrodes. *Separation and Purification Technology*, 241, 1–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116684>

- Mora-Gomez, J., Ortega, E., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., & García-Gabaldón, M. (2019). Electrochemical degradation of norfloxacin using BDD and new Sb-doped SnO₂ ceramic anodes in an electrochemical reactor in the presence and absence of a cation-exchange membrane. *Separation and Purification Technology*, 208, 68–75. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.05.017>
- Munoz-Pineiro, M. (2018). MICROPLASTICS Focus on Food and Health. *Joint Research Centre*. <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC110629>
- Ning, Z., Duan, X., Li, Y., Zhao, X., & Chang, L. (2023). Degradation of polyvinyl chloride microplastics via electrochemical oxidation with a CeO₂–PbO₂ anode. *Journal of Cleaner Production*, 432, 139668. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2023.139668>
- Organización de las Naciones Unidas. (2023a). *Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible 2023*. <https://www.miteco.gob.es/es/ceneam/recursos/materiales/informe-ods-naciones-unidas.html#:~:text=El%20Informe%20sobre%20los%20Objetivos%20de%20Desarrollo%20Sostenible,las%20C3%A1reas%20de%20progreso%20donde%20se%20necesita%20aceleraci%C3%B3n>.
- Organización de las Naciones Unidas. (2023b). *Reutilizar, reciclar y reorientar ahorraría hasta un 80% la contaminación del plástico*. Organización de Las Naciones Unidas. <https://news.un.org/es/story/2023/05/1521082>
- Organización Mundial de la Salud. (2023, Septiembre 13). *Agua para consumo humano*. Organización Mundial de La Salud. <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>
- Parlamento Europeo. (2021). *Informe sobre el nuevo Plan de acción para la economía circular*. https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/A-9-2021-0008_ES.html
- Parlamento Europeo. (2024). *Resolución legislativa del Parlamento Europeo, de 10 de abril de 2024, sobre la propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas*. https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-9-2024-0222_ES.html
- Parres García, F. J. (2005). Investigación de las variables limitantes en la recuperación de los residuos de poliestireno procedentes del sector envase [Universitat Politècnica de València]. In *Riunet*. <https://doi.org/10.4995/THESIS/10251/1852>
- Pérez, M., Fernández, M., Manuel, J., Balsera, V., & Cristos, T. (2021). Degradación del Nylon 66 como un contaminante microplástico por proceso foto-Fenton. *AEIPRO*, 1, 1047–1060. <http://dspace.aepro.com/xmlui/handle/123456789/2983>
- Plastics Europe. (2023). *Plastics – the fast Facts 2023*. <https://plasticseurope.org/es/plastics-europe-publica-plastics-the-fast-facts-2023/>
- Rodríguez-Peña, M., Natividad, R., Barrera-Díaz, C. E., Balderas Hernández, P., Alanis Ramírez, C. I., & Roa-Morales, G. (2024). Current perspective of advanced electrochemical oxidation processes in wastewater treatment and life cycle analysis. *International Journal of Electrochemical Science*, 19(7), 100589. <https://doi.org/10.1016/J.IJOES.2024.100589>

- Sánchez Rivera, M. J. (2023). *Desarrollo de nuevos materiales cerámicos para su aplicación como electrodos en procesos electroquímicos de oxidación avanzada*. <http://hdl.handle.net/10803/687431>
- Sandoval, M. A., Calzadilla, W., Vidal, J., Brillas, E., & Salazar-González, R. (2024). Contaminants of emerging concern: Occurrence, analytical techniques, and removal with electrochemical advanced oxidation processes with special emphasis in Latin America. *Environmental Pollution*, *345*, 123397. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2024.123397>
- Schroder, O., & Rasmus, J. (2023). Efficacy of electrolytic treatment on degrading microplastics in tap water. *Journal of Emerging Investigators*, *6*.
- Soriano, Y., Alvarez-Ruiz, R., Clokey, J. E., Gorji, S. G., Kaserzon, S. L., & Picó, Y. (2023). Determination of organic contaminants in L'Albufera Natural Park using microporous polyethylene tube passive samplers: An environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, *903*, 166594. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2023.166594>
- Soursou, V., Campo, J., & Picó, Y. (2024). Spatio-temporal variation and ecological risk assessment of microplastics along the touristic beaches of a mediterranean coast transect (Valencia province, East Spain). *Journal of Environmental Management*, *354*, 120315. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2024.120315>
- Tarafdar, A., Jothi, N., & Kaur, B. P. (2021). Mathematical and artificial neural network modeling for vacuum drying kinetics of Moringa olifera leaves followed by determination of energy consumption and mass transfer parameters. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, *24*, 100306. <https://doi.org/10.1016/J.JARMAP.2021.100306>
- USGS. (2019). The distribution of water on, in, and above the Earth. *Water Science School*. <https://www.usgs.gov/media/images/distribution-water-and-above-earth>
- Vo, H. C., & Pham, M. H. (2021). Ecotoxicological effects of microplastics on aquatic organisms: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, *28*, 44716–44725. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14982-4>
- Wang, C., Zhao, J., & Xing, B. (2021). Environmental source, fate, and toxicity of microplastics. *Journal of Hazardous Materials*, *407*, 124357. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124357>
- Wei, L., Yue, Q., Chen, G., & Wang, J. (2023). Microplastics in rainwater/stormwater environments: Influencing factors, sources, transport, fate, and removal techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *165*, 117147. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2023.117147>

II. PRESUPUESTO

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. PRESUPUESTOS PARCIALES	1
2.1. Mano de obra.....	1
2.2. Materiales y reactivos.....	2
2.3. Equipos.....	4
3. PRESUPUESTO TOTAL.....	5

ÍNDICE DE TABLAS

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

1. INTRODUCCIÓN

En este apartado se va a elaborar el presupuesto necesario para la realización del presente Trabajo de Fin de Grado. Para ello, se va a dividir en apartados denominados presupuestos parciales, como la mano de obra requerida, los equipos, el material y los reactivos utilizados.

Para su elaboración, se han tenido en cuenta las siguientes condiciones:

- Se considera que todo el material empleado ha sido adquirido específicamente para este estudio.
- Los precios indicados en los presupuestos parciales no incluyen el 21% del Impuesto sobre el Valor Añadido (IVA), por lo que se considera al calcular el presupuesto total.
- No se aplica beneficio Industrial ya que este proyecto se lleva a cabo en una universidad pública.
- Se consideran unos gastos generales del 15% que incluyen gastos de luz, agua, mantenimiento, etc.

2. PRESUPUESTOS PARCIALES

2.1. Mano de obra

Para la realización de este trabajo se ha requerido de la participación de una estudiante del Grado en Ingeniería Química, una tutora y una cotutora de Trabajo de Fin de Grado, ambas con la categoría de profesoras titulares de universidad, y una cotutora experimental, que es estudiante de doctorado. Teniendo en cuenta las horas dedicadas y el precio unitario de cada actividad profesional se obtiene el coste de mano de obra, mostrado en la Tabla 1.

Tabla 1. Presupuesto parcial de la mano de obra.

Código	Unidad	Descripción	Cantidad	Precio unitario (€)	Importe (€)
MO01	h	Estudiante Ingeniería Química	300	15.00	4500.00
MO02	h	Tutora	80	60.00	4800.00
MO03	h	Cotutora	80	60.00	4800.00
MO04	h	Cotutora experimental	150	25.00	3750.00
Total					17850.00

Estudio de la degradación de microplásticos mediante oxidación electroquímica
en presencia de diferentes materiales de electrodo

2.2. Materiales y reactivos

El material de laboratorio y los reactivos utilizados en esta investigación se presentan en la Tabla 2 junto a sus costes.

Tabla 2. Presupuesto parcial de materiales y reactivos.

Código	Unidad	Descripción	Cantidad	Precio unitario (€)	Importe (€)
MA01	ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato de 150 ml	2	3.25	6.50
MA02	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 50 ml	1	5.90	5.90
MA03	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 100 ml	1	6.86	6.86
MA04	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 200 ml	1	9.33	9.33
MA05	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 250 ml	2	9.78	19.56
MA06	ud	Reactor de cuarzo de 250ml	1	27.71	27.71
MA07	ud	Micropipeta de 1ml	1	312.00	312.00
MA08	ud	Micropipeta de 5ml	1	321.00	321.00
MA09	ud	Punta de micropipeta de 1ml	100	0.10	10.00
MA10	ud	Punta de micropipeta de 5ml	100	1.30	130.00
MA11	ud	Soporte de pie de plato	1	13.54	13.54

Estudio de la degradación de microplásticos mediante oxidación electroquímica
en presencia de diferentes materiales de electrodo

Tabla 2 (continuación). Presupuesto parcial de materiales y reactivos.

Código	Unidad	Descripción	Cantidad	Precio unitario (€)	Importe (€)
MA12	ud	Pinza universal de tres dedos	2	6.39	12.78
MA13	ud	Nuez	2	3.17	6.34
MA14	ud	Imán magnético plano recubierto de PTFE	1	1.54	1.54
MA15	ud	Varilla recoge imanes de PTFE	1	11.92	11.92
MA16	ud	Termómetro de varilla	1	5.28	5.28
MA17	ud	Espátula de cuchara plana de acero inoxidable	1	1.97	1.97
MA18	ud	Pipeta Pasteur de 3ml de polietileno	2	0.02	0.04
MA19	ud	Vidrio de reloj	1	1.13	1.13
MA20	ud	Filtro de microfibra de vidrio (caja 100ud)	1	23.38	23.38
MA21	ud	Filtro de acetato de celulosa de 0.45µm (caja 100ud)	1	53.01	53.01
MA22	ud	Placa de Petri de vidrio	120	1.13	135.60
MA23	ud	Pinza de laboratorio de punta fina	1	3.78	3.78
MA24	ud	Vial de vidrio con boca de rosca	100	0.14	14.00
MA25	ud	Frasco de vidrio ámbar DIN-18 de 15ml	120	0.16	19.12
MA26	ud	Tapón de rosca DIN-18	100	0.19	19.00
MA27	ud	Frasco de LPDE cuello estrecho de 50ml	20	0.33	6.60

Estudio de la degradación de microplásticos mediante oxidación electroquímica
en presencia de diferentes materiales de electrodo

Tabla 2 (continuación). Presupuesto parcial de materiales y reactivos.

Código	Unidad	Descripción	Cantidad	Precio unitario (€)	Importe (€)
MA28	ud	Cánulas con rosca D17 de polietileno	20	0.21	4.20
MA29	ud	Equipo de filtración	1	496.41	496.41
MA30	ud	Tubería de goma para vacío	1	4.45	4.45
MA31	ud	Electrodo BDD	1	50.00	50.00
MA32	ud	Electrodo cerámico ferrita de cadmio	2	23.70	47.40
MA33	ud	Electrodo de acero inoxidable	1	15.80	15.80
MA34	ud	Teflón	1	0.30	0.30
MA35	ud	Cable de conexión	2	5.58	11.16
MA36	ud	Guantes de nitrilo (100uds)	1	23.90	23.90
MA37	ud	Suspensión monodispersa de PS	2	268.00	536.00
MA38	kg	Sodio Sulfato anhidro, ACS	1	57.54	57.54
Total					2425.13

2.3. Equipos

En este apartado, se tienen en cuenta todos los equipos empleados para realizar los experimentos y análisis necesarios. El presupuesto que supone utilizar los equipos se ha calculado a partir de su coste total, el tiempo de uso y considerando un periodo de amortización de 10 años mediante la Ecuación 1:

$$\text{Importe equipo} = \frac{\text{Coste total}}{t_A} \cdot t_U \quad (1)$$

Siendo t_A el periodo de amortización y t_U el tiempo de uso del equipo.

Estudio de la degradación de microplásticos mediante oxidación electroquímica
en presencia de diferentes materiales de electrodo

El coste que supone la utilización de equipos en este estudio se muestra en la Tabla 3. Para el caso del microscopio electrónico de barrido (SEM), se indica directamente el coste al tratarse de un servicio externo.

Tabla 3. Presupuesto parcial de los equipos.

Código	Unidad	Descripción	Cantidad	Coste total (€)	Importe (€)
E01	mes	RAMAN	1	250000.00	2083.33
E02	-	SEM	-	-	250.00
E03	mes	Fuente de alimentación ELC AL 942	1	495.50	4.13
E04	mes	Estufa	1	1215.00	10.13
E05	mes	Analizador Carbono Orgánico Total Shimadzu TNM-L ROHS	1	22000.00	183.33
E06	mes	Balanza analítica Mettler Toledo XP56	1	1487.50	12.40
E07	mes	Ordenador portátil	2	850.00	14.17
E08	mes	Agitador magnético	1	327.00	2.73
E09	mes	Cromatógrafo Iónico Metrohm 833 Basic IC y accesorios	1	26640.00	222.00
E10	mes	Bomba de vacío	1	1110.40	9.25
Total					2791.46

3. PRESUPUESTO TOTAL

Una vez se tienen los presupuestos parciales, se calcula el presupuesto total del proyecto considerando el Impuesto Sobre el Valor Añadido (21%) y los gastos generales mencionados anteriormente. Este se muestra en la Tabla 4.

Estudio de la degradación de microplásticos mediante oxidación electroquímica
en presencia de diferentes materiales de electrodo

Tabla 4. Presupuesto total.

Descripción	Importe (€)
Mano de obra	17850.00
Material y reactivos	2425.13
Equipos	2791.46
Presupuesto de ejecución material (PEM)	23066.59
15% Gastos Generales	3459.99
Presupuesto de ejecución por contrata (PEC=PEM+GG)	26526.58
21% IVA	5570.58
Presupuesto base de licitación (PBL=PEC+IVA)	32097.16

El Presupuesto Base de Licitación del Trabajo Fin de Grado asciende a la cantidad de **TREINTA Y DOS MIL NOVENTA Y SIETE EUROS CON DIECISÉIS CÉNTIMOS.**