



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

APLICACIÓN DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO PROVISTO DE ELECTRODOS DE DIAMANTE DOPADOS CON BORO A LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES

AUTOR: Alejandro Marsden Vega

TUTOR: Valentín Pérez Herranz

COTUTOR: Emma María Ortega Navarro

Curso Académico: 2015-16



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Aplicación de un reactor electroquímico



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a mi tutor Valentín y a mi cotutora Emma la paciencia y el haber estado siempre disponibles cuando los necesitaba, especialmente en los días más cercanos a la entrega.

Gracias a los que hemos remado estos cuatro años juntos, sin vosotros esta carrera hubiese sido como cualquier otra.

Agradecer con especial cariño a mi familia por haber estado siempre ahí, apoyándome y aguantándome en los momentos más difíciles.

Y, finalmente, dar las gracias a la carrera por permitirme que este fin, sea un comienzo.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Aplicación de un reactor electroquímico



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



RESUMEN

Los contaminantes emergentes son compuestos de los que se tiene poca información y se desconoce su impacto sobre el medioambiente, siendo muy difíciles de eliminar utilizando métodos convencionales. Por este motivo, el objetivo del presente Trabajo Fin de Grado es la caracterización y modelización de un reactor electroquímico provisto de un ánodo de diamante dopado con boro aplicado a la eliminación de un fármaco catalogado como contaminante emergente.

Para su caracterización, se han obtenido los coeficientes de transferencia de materia así como los parámetros de funcionamiento del reactor. Los coeficientes de transferencia de materia se han calculado a través del método de las densidades de corriente límite y, una vez analizados, se han ajustado a una correlación.

Por otro lado, se han realizado experiencias de eliminación utilizando una disolución de 32 mg/L de norfloxacin, fármaco catalogado como contaminante emergente. La disolución se ha recirculado con un caudal de 30 L/h y al reactor se le ha aplicado una corriente fija y diferente para cada experiencia. De esta forma, se han podido obtener los principales parámetros de funcionamiento del reactor como son la conversión, rendimiento específico, rendimiento farádico y el consumo específico.

Los resultados obtenidos, apuntan a que aplicando la mayor de las intensidades, 2 A, tanto la conversión (92%) como la velocidad de reacción (0,008 g/Lh) son las más elevadas. Sin embargo, al aplicar una intensidad de 2 A, el rendimiento farádico es el más bajo obtenido (0,6%) y el consumo específico ($3,96 \times 10^4$ kWh/kg) es el más alto de los obtenidos.

Palabras Clave: *Reactor electroquímico, ánodos BDD, contaminantes emergentes, norfloxacin*



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Aplicación de un reactor electroquímico



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



ABSTRACT

Emerging contaminants are compounds about which there is little information and consequently their impact on the environment is not well known. Furthermore, they are very difficult to eliminate by conventional methods. The goal of this Final Thesis Project is the characterization and modeling of an electrochemical reactor provided with a boron doped diamond anode applied to the elimination of norfloxacin, a drug classified as an emerging contaminant.

To characterize the reactor, the coefficients of mass transfer were determined as well as the following main operating parameters; conversion, specific performance, faradaic yield and specific consumption. The mass transfer coefficients were calculated by the method of current density limitation and once analyzed, they were adjusted to a correlation.

In order to determine the main operating parameters for the reactor, each trial consisted of applying a discrete current to a norfloxacin solution of 32 mg/L recirculated at 30L/h.

At the maximum current of 2 A, both conversion (92%) and reaction rate (0.008 g / Lh) were highest. However, at this current, the faradic yield (0.6%) was lowest while the specific consumption (3,96x10⁴ kWh / kg), was highest.

Keywords: Electrochemical Reactor, BBD anodes, emerging contaminants, norfloxacin.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Aplicación de un reactor electroquímico



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Memoria
- Presupuesto
- Planos

Memoria

CAPÍTULO 1. OBJETIVO	1
CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN	2
2.1 Contaminantes emergentes	2
2.2 Métodos de eliminación.....	2
2.3 Mecanismo de la oxidación electroquímica.....	3
2.4 Influencia del material del ánodo en la reactividad de los radicales hidroxilo.	4
2.5 Electrodo de diamante dopado con boro	6
2.6 Norfloxacino	7
2.7 Motivación y justificación.....	8
CAPÍTULO 3. Montaje experimental.....	9
CAPÍTULO 4. El reactor electroquímico.	14
4.1 Descripción del reactor y formas de operación.	14
4.2 Modelización matemática.	15
4.3 Parámetros de funcionamiento.	18
CAPÍTULO 5. Procedimiento Experimental	20
5.1 Determinación de los coeficientes de transferencia de materia.	20
5.2 Ensayo de degradación de Norfloxacino.	23
5.3 Determinación de la concentración de Norfloxacino y de la DQO.	24
5.4 Análisis del pH	27
CAPÍTULO 6. Resultados y Discusión	30
6.1 Coeficientes de transferencia de materia	30
6.2 Ensayo 32 mg/L de Nor, 30 L/h y 2 A.....	35
6.3 Ensayo 32 mg/L de Nor, 30 L/h y 1 A.	40
6.4 Ensayo 32 mg/L, 30 L/h y 0,5 A.	44
6.5 Comparaciones 32 mg/L y 30 L/h.....	48



CAPÍTULO 7. Conclusiones.....	53
CAPÍTULO 8. Bibliografía	54

Presupuesto

Consideraciones previas.....	1
Justificación de precios. Unidades de obra	3
Presupuesto.....	8
Resumen del Presupuesto.....	10

Planos

DESCRIPCIÓN	1
PLANO 1. Cuerpo central del reactor	2
PLANO 2. Placa exterior.....	3
PLANO 3. Cámara del ánodo	4
PLANO 4. Cámara del cátodo	5
PLANO 5. Ánodo y colector de corriente	6
PLANO 6. Montaje del reactor	7



MEMORIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Aplicación de un reactor electroquímico



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



Símbolo	Descripción	Unidades
[Nor]	Concentración de norfloxacino	mg/L
Ae	Área de electrodo	m ²
a _e	Superficie específica de electrodo	m
BDD	Electrodo de diamante dopado con boro	-
C	Concentración	mol/m ³
CE	Concentración de entrada	mol/m ³
Ces	Contaminantes emergentes	-
CS	Concentración de salida	mol/m ³
D _{dif}	Coefficiente de difusión	m ² /s
D _h	Diámetro hidráulico	m
DQO	Demanda Química de Oxígeno	-
E1	Experiencia 1	-
E2	Experiencia 2	-
E _s	Consumo específico de energía	kWh/kg
F	Constante de Faraday	C/mol
I	Intensidad	A
i	Densidad de corriente	A/m ²
I _L	Intensidad límite	A
i _L	Densidad de corriente límite	A/m ²
k	Constante de transferencia de materia	m/s
n	Número de electrones intercambiados	-
Q _v	Caudal	m ³ /s
r	Velocidad de reacción	mol/m ² s
Re	Número de Reynolds	-
Sc	Número de Schimdt	-
Sh	Número de Sherwood	-
t	Tiempo	s
TFG	Trabajo de Fin de grado	-
UV	Ultravioleta	-
Vs	Volumen del sistema	m ³
X	Conversión	-
η	Rendimiento específico	g/Lh
θ _o	Rendimiento de operación	-
θ _p	Rendimiento de producto	-
λ	Longitud de onda	nm
ν	Viscosidad cinemática	m ² /s
τ _s	Tiempo de residencia del sistema	s
v _s	Velocidad de fluido	m/s
φ	Rendimiento farádico	-



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Aplicación de un reactor electroquímico



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



Memoria

CAPÍTULO 1. OBJETIVO	1
CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN	2
2.1 Contaminantes emergentes	2
2.2 Métodos de eliminación.....	2
2.3 Mecanismo de la oxidación electroquímica.....	3
2.4 Influencia del material del ánodo en la reactividad de los radicales hidroxilo.	4
2.5 Electrodo de diamante dopado con boro	6
2.6 Norfloxacino	7
2.7 Motivación y justificación.....	8
CAPÍTULO 3. Montaje experimental.....	9
CAPÍTULO 4. El reactor electroquímico.	14
4.1 Descripción del reactor y formas de operación.	14
4.2 Modelización matemática.	15
4.3 Parámetros de funcionamiento.	18
CAPÍTULO 5. Procedimiento Experimental	20
5.1 Determinación de los coeficientes de transferencia de materia.	20
5.2 Ensayo de degradación de Norfloxacino	23
5.3 Determinación de la concentración de Norfloxacino y de la DQO.	24
5.4 Análisis del pH	27
CAPÍTULO 6. Resultados y Discusión	30
6.1 Coeficientes de transferencia de materia	30
6.2 Ensayo 32 mg/L de Nor, 30 L/h y 2 A.....	35
6.3 Ensayo 32 mg/L de Nor, 30 L/h y 1 A.	40
6.4 Ensayo 32 mg/L, 30 L/h y 0,5 A.	44
6.5 Comparaciones 32 mg/L y 30 L/h.	48
CAPÍTULO 7. Conclusiones.....	53
CAPÍTULO 8. Bibliografía	54



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Aplicación de un reactor electroquímico



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



CAPÍTULO 1. OBJETIVO

El objetivo del presente Trabajo de Fin de Grado, de ahora en adelante TFG, es la caracterización y modelización de un reactor electroquímico provisto de un ánodo de diamante dopado con boro aplicado a la eliminación de un fármaco catalogado como contaminante emergente. El reactor se ha asociado a un tanque para poder recircular la disolución durante el tiempo de reacción.

En primer lugar se va a realizar una revisión bibliográfica sobre el estado del arte de las aplicaciones electroquímicas a la eliminación de contaminantes emergentes, prestando especial interés al uso de ánodos de diamante dopados con boro, comúnmente conocidos como *Boron-doped diamond electrodes* (BDD).

Se van a obtener los coeficientes de transferencia de materia mediante el método de la densidad de corriente límite y tras obtener los coeficientes, se intentará ajustar a alguna correlación disponible en bibliografía.

Una vez obtenidos los coeficientes de transferencia de materia, se llevarán a cabo ensayos con norfloxacin, fármaco catalogado como contaminante emergente. Se analizará la mineralización del fármaco en una disolución a una concentración de 32 mg/L, valor representativo similar a las concentraciones detectadas en las estaciones depuradoras. Con los resultados de las muestras se buscará el ajuste matemático al modelo establecido, se calcularán los parámetros del reactor más característicos y se compararán los valores de la constante de transferencia de materia obtenidos mediante el método de la densidad de corriente límite con los obtenidos tras cada ensayo.

CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN

2.1 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes (CEs) son compuestos orgánicos que pueden ser de origen sintético o derivados de productos naturales que han sido descubiertos recientemente y cuyo impacto medioambiental o en la salud aún no ha sido establecido. Esto se debe a la poca información disponible de su interacción y efecto toxicológico sobre el organismo. La principal característica de los CEs es que son compuestos orgánicos refractarios o tóxicos y por lo tanto, no se pueden eliminar mediante procesos biológicos. Los CEs se pueden agrupar según su naturaleza: antibióticos, pesticidas, productos de higiene personal, hormonas, efluentes y nanomateriales.

El foco de emisión de CEs puede ser conocido, como pueden ser los compuestos vertidos a ambientes acuáticos provenientes de los efluentes de las plantas de tratamientos de agua. Aunque lo más usual es que la fuente sea difusa y difícil de identificar. Aun habiéndose detectado CEs a nivel global, la información disponible y las técnicas de eliminación efectivas son escasas, siendo la falta de recursos el principal motivo de la ausencia de información y de técnicas de detección [1].

2.2 Métodos de eliminación.

El tratamiento biológico es el proceso más económico de todos los procesos y, por ello, se utiliza para eliminar los compuestos biodegradables presentes en el agua. La situación cambia por completo cuando el agua posee compuestos tóxicos y refractarios, ya que dichos compuestos son resistentes al tratamiento biológico. Por este motivo, se deben buscar procesos alternativos o complementarios al biológico para eliminar este tipo de compuestos.

Una posibilidad interesante sería la de añadir un proceso de oxidación parcial previo al tratamiento biológico. El objetivo de la oxidación parcial sería disminuir la toxicidad y aumentar la biodegradabilidad de los CEs para que puedan ser mineralizados por completo en el tratamiento biológico. Sin embargo, la optimización de este método es muy difícil, por lo que se prefiere métodos en los que la mineralización de los compuestos sea total. La mineralización de dichos compuestos se puede conseguir mediante procesos a alta temperatura o procesos de oxidación avanzada. Dependiendo de la temperatura de operación, el tipo de oxidante usado y la concentración de compuestos tóxicos o refractarios en el agua a tratar, los procesos pueden ser clasificados en:

- *Incineración:* Este proceso tiene lugar en estado gaseoso y a alta temperatura (820-1100 °C). Se produce la combustión de la corriente con exceso de aire atmosférico para mineralizar los compuestos tóxicos a CO₂. Esta tecnología se recomienda para efluentes en los que la demanda química de oxígeno (DQO) sea superior a 100 g L⁻¹.
- *Oxidación de aire húmedo:* Proceso mediante el cual los compuestos contaminantes son oxidados con el O₂ presente en el aire a alta temperatura (250-300 °C) y a alta presión (100-150 bar) en presencia de Cu²⁺, que actúa como catalizador. La eficiencia del proceso es del 99% y los principales productos que se obtienen son: acetona, metanol, piridina y ácido

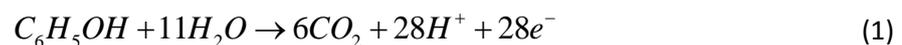
metanosulfónico. La DQO óptima para aplicar este tratamiento es de 50 g L⁻¹ a 15 g L⁻¹, por lo que este proceso está indicado para tratamiento de efluentes con una concentración moderada de contaminantes.

- *Oxidación avanzada:* La oxidación de los contaminantes se produce por la presencia de radicales hidroxilo altamente reactivos. Para conseguir la formación de dichos radicales se pueden utilizar oxidantes fuertes como el H₂O₂ o el O₃ en presencia de catalizadores y rayos UV o procesos electroquímicos. La principal ventaja de este proceso es que se realiza a temperatura ambiente por lo que el gasto energético es menor respecto a los anteriores. La principal desventaja es que este tratamiento está indicado para efluentes con una baja concentración de contaminantes, DQO < 5 g L⁻¹.

2.3 Mecanismo de la oxidación electroquímica.

La oxidación electroquímica es una tecnología reciente para el tratamiento de efluentes cuyo fin es la mineralización de compuestos contaminantes. Está indicada para efluentes con una baja concentración de contaminantes (DQO < 5 g L⁻¹) por lo que es una alternativa a los procesos de alta temperatura para corrientes con una baja concentración de contaminantes. La principal ventaja de este proceso es que no se requiere añadir reactivos químicos, ya que únicamente con la aplicación de corriente eléctrica se consigue la mineralización [2].

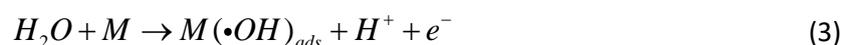
En la mineralización electroquímica el agua es el reactivo que junto con el aporte eléctrico permite generar radicales hidroxilo. Un ejemplo es el de la mineralización electroquímica anódica de fenol(1).



En la reacción (1) el agua es la fuente de átomos de oxígeno para la oxidación completa del fenol a CO₂ en el ánodo del reactor. Los protones liberados son reducidos a hidrógeno molecular en el cátodo (2).



De acuerdo con el mecanismo de mineralización electroquímica, el agua es disociada (a potenciales superiores a 1,23 V/SHE en condiciones estándar) en los puntos activos M del ánodo generando radicales hidroxilo adsorbidos sobre la superficie (3).

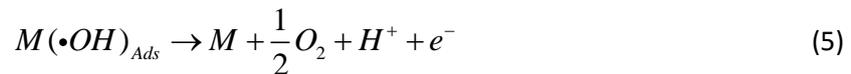


Los hidroxilos generados son los encargados de mineralizar los contaminantes orgánicos R presentes en la disolución o efluente (4).



Donde x e y son coeficientes estequiométricos.

La reacción (4) compite con la reacción anódica donde los radicales hidroxilo reaccionan dando lugar a oxígeno molecular y protones (5) [2].



2.4 Influencia del material del ánodo en la reactividad de los radicales hidroxilo.

La reacción de mineralización de compuestos orgánicos con los hidroxilos adsorbidos sobre la superficie del ánodo (4) compite con la reacción de formación de O_2 (5). La actividad de dichas reacciones está directamente relacionada con la fuerza con la que los radicales hidroxilo están adheridos a la superficie del ánodo M. Como regla general, a menor interacción de los radicales con M, menor es la actividad electroquímica de la reacción de formación de O_2 (5) y mayor es la de la reacción de mineralización de los compuestos orgánicos (4). Basándose en esta premisa, se pueden clasificar ánodos de distintos materiales acorde con su poder oxidativo (Tabla 1). La tabla muestra que el potencial de oxidación del ánodo está directamente relacionado con el sobrepotencial de la reacción de evolución del oxígeno y con la entalpía de adsorción de los radicales hidroxilo sobre la superficie del ánodo. De forma que para un material dado, a mayor sobrepotencial de O_2 , mayor poder oxidativo.

Un ánodo con un bajo poder de oxidación se caracteriza por tener una fuerte interacción electrodo-radical hidroxilo. Esta fuerte interacción provoca una alta actividad electroquímica de la reacción de formación de O_2 (5) y una baja actividad de la reacción de oxidación de compuestos orgánicos (4) debido a la competitividad de las reacciones. Un ejemplo de ánodo con bajo poder de oxidación sería el del dióxido de iridio IrO_2 . Se ha demostrado que la interacción de los radicales hidroxilo es tan fuerte que se puede llegar a alcanzar un estado de oxidación superior (IrO_3) pudiendo actuar de intermediario en ambas reacciones.

En el otro extremo se encuentran los materiales caracterizados por una interacción débil de los radicales hidroxilo dando lugar a ánodos con un alto poder de oxidación. Este tipo de ánodos dan lugar a reacciones de mineralización (4) con una alta actividad y una baja actividad para la reacción de formación de O_2 (5), siendo la eficiencia superior a la de los ánodos con bajo poder de oxidación. Esto se debe a que un mayor porcentaje de corriente eléctrica es usado en la mineralización de compuestos orgánicos en comparación con los ánodos de un bajo poder oxidativo.

El electrodo de diamante dopado con boro (BDD) es un ejemplo de un ánodo con un alto poder de oxidación. Diversos ensayos han demostrado la presencia de radicales hidroxilo [3] con una interacción casi nula con la superficie del electrodo. La baja interacción se debe a que la ausencia de orbitales p y d en el electrodo de diamante da lugar a radicales que pueden considerarse casi libres. Los radicales hidroxilos, al poseer una interacción casi nula, presentan una alta reactividad favoreciendo la reacción de mineralización (4) frente a la de formación de O_2 (5).

Tabla 1. Comparación de distintos materiales usados en la mineralización electroquímica de compuestos orgánicos en medio ácido [2].

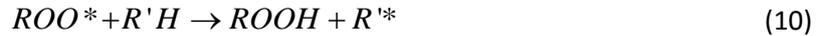
Electrodo	Potencial de oxidación (V)	Sobrepotencial de O_2 (V)	Entalpía de adsorción M-OH	Poder de oxidación del ánodo
RuO_2-TiO_2 (DSA- Cl_2)	1,4-1,7	0,18	Quimisorción de radicales OH	
$IrO_2-Ta_2O_5$ (DSA- O_2)	1,5-1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7-1,9	0,3		
Ti/ PbO_2	1,8-2,0	0,5		
Ti/ $SnO_2-Sb_2O_5$	1,9-2,2	0,7		
p-Si/BDD	2,2-2,6	1,3	Fisorción de radicales OH	

A parte de las reacciones de mineralización (4) y de formación de O_2 (5) en los electrodos BDD también se da la reacción de formación de peróxido de hidrógeno a partir de los radicales hidroxilo (6). La casi nula interacción entre los radicales y la superficie del ánodo permite la reacción entre ellos dando lugar a peróxido de hidrógeno. Posteriormente, el compuesto es oxidado en el ánodo dando lugar a O_2 (7) [2].



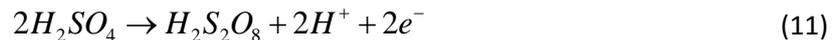
Otros estudios también demuestran la implicación del O_2 como intermediario en reacciones alternativas de mineralización de compuestos orgánicos [4].

Primero se forman radicales orgánicos, R^* , mediante una deshidrogenación (8). Posteriormente, éstos reaccionan con el oxígeno molecular dando lugar a un hidroperóxido (9) y (10).



El hidroperóxido, al ser muy inestable, dará lugar a compuestos intermedios con un menor número de carbonos que pasará a ser un reactivo. De forma que, al final, se conseguirá la mineralización completa del compuesto.

También se puede dar la oxidación del sulfato, que se añade como electrolito de soporte, a ácido peroxodisulfúrico [5].



2.5 Electrodo de diamante dopado con boro

El diamante es la forma alotrópica más densa del carbono. Por este motivo, a alta presión, la forma más estable del carbono es el diamante. Siendo éste el razonamiento de las técnicas de conformado a alta presión y temperatura durante los últimos 30 años. Dicho proceso, al llevarse a cabo a alta presión, requiere de un elevado gasto energético, motivo por el cual durante los años 60 y 70 se desarrolló un proceso de Deposición Química de Vapor que opera a baja presión.

La Deposición Química de Vapor surgió como alternativa a los procesos de alta presión. El proceso opera con compuestos gaseosos basados en carbono como el metano (CH_4) o el monóxido de carbono (CO) a una temperatura entre 600-700 °C, a una presión de 13-133 mbar y siendo el tiempo de reacción de 3 horas. La velocidad de crecimiento del diamante es de 0,1 – 1000 mm h⁻¹. Como el diamante no es conductor, se ha de dopar con boro para disminuir su resistencia eléctrica. El dopaje se consigue añadiendo B_2H_6 a la corriente gaseosa o depositando $B(OCH_3)_3$ sobre los bordes del sustrato antes de su inserción en la cámara de deposición. Este proceso permite obtener láminas de diamante de una manera económica, rápida y fácil de procesar [4].

La primera publicación sobre un proceso electroquímico que usa BDD como ánodo se realizó en 1987 por Pleskov *et al.* [6]. La demostración de las posibilidades de los BDD en el ámbito de la electroquímica junto a las excelentes propiedades físicas del diamante dopado con boro dio pie a una intensa investigación. Los electrodos de diamante se caracterizan por tener unas propiedades similares a las del diamante en bruto. Posee una dureza similar, un bajo impacto medioambiental, una alta conductividad térmica y una excelente resistencia al daño por radiación. Además, posee una superficie muy estable de forma que la actividad electroquímica no disminuye con el tiempo. Y por

último, ante pequeños cambios de intensidad presenta una mayor variación de potencial que otros materiales. Se puede conseguir una variación de 4 V aplicando intensidades moderadas.

Los electrodos BDD se pueden utilizar en electrosíntesis y para la eliminación de contaminantes. La superficie del diamante no favorece la adsorción por lo que las reacciones de síntesis que requieran de compuestos intermedios se verán obstaculizadas. En cambio, para las reacciones directas, las cuales no precisan de intermediarios, la utilización de ánodos BDD es ideal por su capacidad de obtener grandes sobrepotenciales con intensidades relativamente bajas. Utilizando este tipo de ánodos se ha conseguido obtener amoníaco, cloro, Ag^{+2} y peroxodisulfato [4,7]. En caso de que haya ensuciamiento parcial de la superficie, la actividad del electrodo puede ser restaurada mediante oxidación electroquímica sin que se modifiquen las propiedades de la superficie. Para la eliminación de contaminantes orgánicos, los ánodos de diamante han permitido obtener procesos con un rendimiento farádico mayor que otros tipos de electrodos. Esto se debe a que la reacción de mineralización se ve favorecida frente a la de formación de O_2 .

2.6 Norfloxacinó

El Norfloxacinó es un agente sintético antibacterial y quimioterapéutico. Se trata de una fluoroquinolona sintética de primera generación desarrollada por *Kyorin Seiyaku*.

Este compuesto es recetado para tratar infecciones del tracto urinario, prostatitis y enfermedades de transmisión sexual. Sin embargo, este medicamento está dejando de ser utilizado por la creciente resistencia que están desarrollando las bacterias a su efecto.

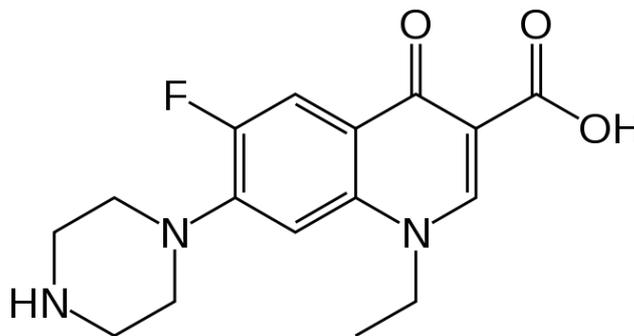


Figura 1. Norfloxacinó [8]

El Norfloxacinó es un antibiótico de amplio espectro que inhibe la ADN girasa y la topoisomerasa II en las bacterias gram-positivas y gram-negativas. Dichas enzimas son las encargadas de separar el ADN bacteriano y, con su inhibición, se evita la división celular.

En general, los efectos secundarios de las fluoroquinolonas son de carácter moderado pero en ocasiones pueden llegar a ser muy serios. Entre los efectos secundarios más comunes se encuentran:

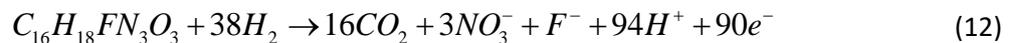
gastroenteritis, náuseas, vómitos, diarrea, dolor de cabeza e insomnio. Los efectos secundarios adversos, aunque inusuales, varían desde problemas de fragilidad en tendones hasta desórdenes neurológicos producidos por el bloqueo los canales de potasio en las neuronas.

La metabolización del Norfloxacinó no es completa, por lo que un alto porcentaje de la dosis consumida es eliminada a través del sistema excretor. Pasadas 24 horas desde la ingestión del antibiótico (400mg), entre un 26% y un 32% de la dosis es excretada a través de la orina y un 30% a través de las heces. También hay un pequeño porcentaje, alrededor del 5-8%, que se degrada en cinco o seis metabolitos que poseen una menor capacidad antibacteriana [9].

En cuanto a su comportamiento químico, el norfloxacinó se puede considerar como un ácido débil diprótico. Posee 2 protones que pueden disociarse, el primero posee un pK_{a1} de 6,22 y el segundo un pK_{a2} de 8,51 [10].

Se ha detectado la presencia de Norfloxacinó en aguas residuales a lo largo de todo el mundo. Estudios realizados con aguas de Canadá, Suiza, Suecia y España han detectado la presencia de norfloxacinó en concentraciones muy bajas, en torno a 60 ng/L [11–15].

Para poder analizar los parámetros del reactor es importante conocer la reacción de mineralización que tendría lugar en el reactor (12) como la que tiene lugar en presencia de O_2 (13) para poder determinar la Demanda Química de Oxígeno.



2.7 Motivación y justificación.

El presente Trabajo Fin de Grado tiene como objetivo reforzar y profundizar en los conocimientos adquiridos sobre reactores, cinética química y transferencia de materia. La mayoría de las asignaturas tenían un enfoque teórico y, gracias al Trabajo Fin de Grado, se puede aplicar lo aprendido a un proyecto práctico.

Durante la realización del mismo se aprende a contrastar los resultados teóricos con los experimentales, a analizar las posibles diferencias y a obtener conclusiones. Muchas veces los resultados esperados no concuerdan con los obtenidos de forma que hay que encontrar el origen de la discrepancia y razonarla.

Los resultados de este trabajo favorecen al sector medioambiental, principalmente en el campo de tratamiento de aguas. Los contaminantes emergentes son un creciente problema y debido a la ineficacia de los procesos de tratamiento convencionales se deben desarrollar nuevos métodos eficientes de eliminación.

Analizando los diferentes aspectos de este TFG, se observa que se pueden agrupar bajo tres importantes puntos de vista: el Científico-técnico, Económico y Medioambiental.

Desde un punto de vista científico-técnico, cualquier investigación siempre busca ampliar los conocimientos existentes en un tema dado. En este caso, se busca profundizar en el área de la oxidación electroquímica que utilizan ánodos de diamante dopados con boro. Todos los procesos investigados en este ámbito se realizaban con concentraciones muy elevadas de contaminante, por lo que en este TFG se ha buscado realizar ensayos con concentraciones más pequeñas y más próximas a la realidad.

En lo referente al ámbito económico, la investigación en este tema no busca obtener un proceso lucrativo, sino tratar de obtener procesos con la máxima eficiencia al menor coste posible. Al estar enfocado al tratamiento de aguas, es muy importante reducir al máximo el coste de implantación y operación ya que los productos obtenidos no son de interés comercial.

Finalmente, el aspecto medioambiental es el más importante de este TFG, ya que la aplicación del mismo está enfocada a la eliminación de contaminantes emergentes. Este tipo de contaminante genera una alta preocupación por sus posibles consecuencias en los ecosistemas. El exceso de antibióticos y de tratamientos hormonales, al no ser debidamente tratados, generan desajustes en las bacterias encargadas de llevar a cabo procesos naturales, como puede ser la degradación de materia orgánica. Al no ser eliminados también contribuyen al aumento de resistencia de bacterias a los antibióticos, pudiendo llegar a aumentar la mortalidad de infecciones que antes eran fácilmente curables. Por este motivo, es muy importante dedicar recursos y tiempo al desarrollo de procesos de eliminación de este tipo de contaminantes.

CAPÍTULO 3. Montaje experimental

Para el desarrollo del trabajo se dispone de:

- *Reactor cerrado*: El correspondiente a la Figura 2. Como se puede observar, posee la entrada y la salida en el mismo plano. Opera con dos electrodos planos de 10x10 cm, a efectos de cálculo se va a trabajar con electrodos de dimensiones 8,6x8,6 cm debido a que ésta es la superficie que está en contacto con la disolución, y una separación de 2 cm como se puede observar en el plano 1. El interior está compuesto por distribuidores de flujo para evitar la aparición de caminos preferentes.

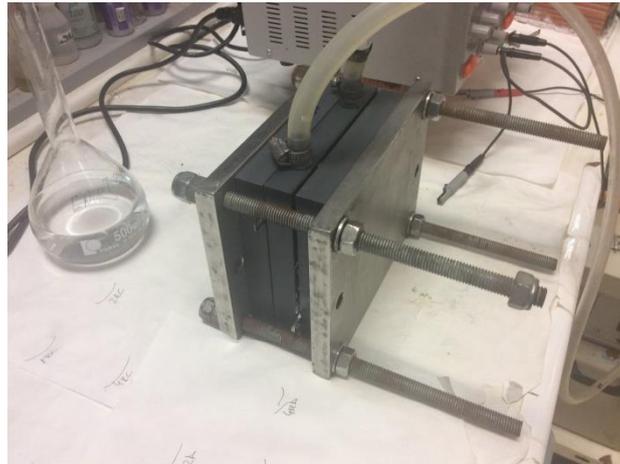


Figura 2. Reactor electroquímico cerrado

- *Ánodo BDD*: Ánodo de diamante dopado con boro que posee silicio como elemento estructural. Posee un dopaje de boro de 100 ppm y una dimensión de 10x10 cm, ver en plano 5.
- *Cátodo de acero*: Cátodo de acero AISI 316 de dimensión 10x10 cm, ver en plano 5.
- *Fuente de alimentación*: Fuente de alimentación que permite regular tanto la intensidad como el voltaje, Figura 3 .



Figura 3. Fuente de alimentación

- *Termorreactor*: ECO8 Thermoreactor utilizado en la medición de la DQO. Permite mantener los viales a 160 °C durante dos horas, Figura 4.



Figura 4. Reactor térmico

- *pHmetro*: Permite medir el pH de una disolución.
- *Conductímetro*: Permite medir la conductividad de una disolución.
- *Tanque de almacenamiento*: Tanque de almacenamiento que permite la recirculación de la disolución, Figura 5.

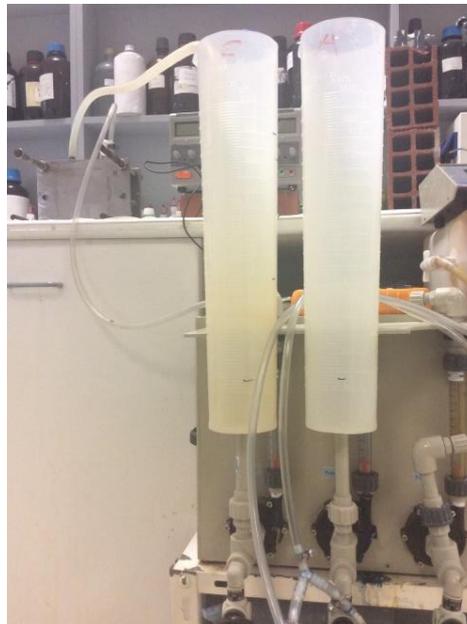


Figura 5. Tanque

- *Conducciones hidráulicas*: Conducciones de silicona que se encargan de cerrar el circuito hidráulico.

- *Cables eléctricos*: Conducciones eléctricas cuya función es conectar los electrodos con la fuente de alimentación.
- *Pinza de Hoffman*: Elemento del sistema hidráulico encargado de modificar el valor de las pérdidas de carga para obtener distintos caudales.
- *Bomba hidráulica*: Elemento encargado de proporcionar la energía necesaria a la disolución para que ésta fluya a través de las conducciones hidráulicas.
- *Rotámetro*: Dispositivo que permite determinar el caudal que circula por una conducción.
- *Espectrofotómetro UV-VIS*: Se dispone de un espectrofotómetro ultravioleta-visible *UNICAM UV/Vis Spectrometer*, Figura 6. Con dicho equipo se puede analizar todo el espectro de absorción para determinar la concentración y compuestos en la muestra o para realizar un ensayo a una determinada longitud de onda. Dispone de dos lámparas, una de tungsteno y otra de deuterio, pudiendo recorrer el espectro UV y el de la luz visible.



Figura 6. Equipo UV

El montaje se dispone según se muestra en la Figura 7. Se trata de un circuito cerrado de forma que la recirculación es del 100% durante la duración de la experiencia. Una bomba se encarga de impulsar el caudal deseado a través de las conducciones para alimentar al reactor.

El caudal es controlado con una pinza de Hoffman introduciendo la pérdida de carga deseada en el sistema. Y por último, la salida del reactor descarga en el tanque. Para la toma de muestras se utiliza la válvula V2 que permite abrir y obtener una muestra del tanque.

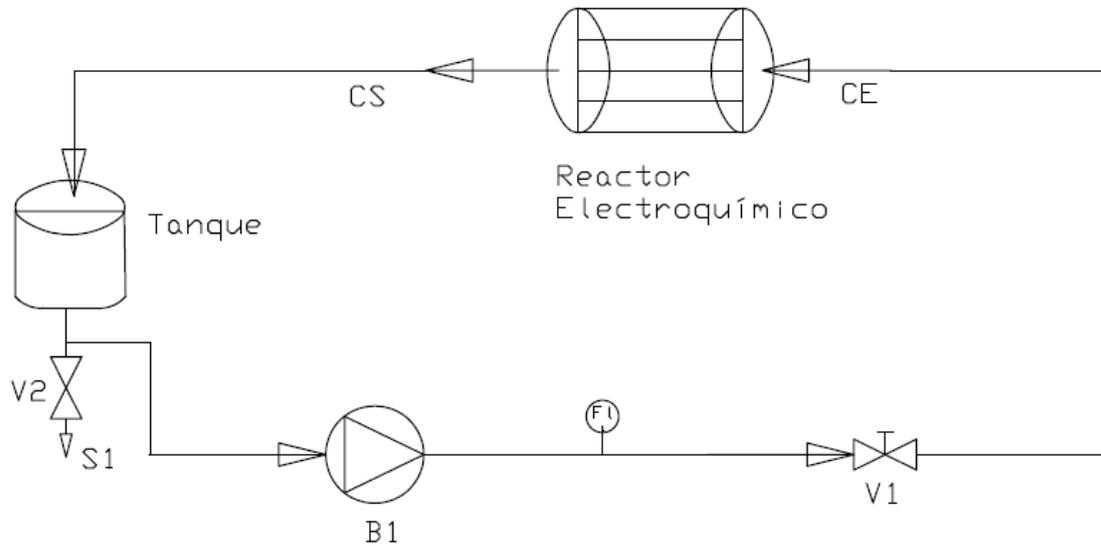


Figura 7. Montaje del reactor

Al tratarse de un reactor electroquímico, el reactor está conectado a una fuente de alimentación, Figura 8. El polo negativo se conecta al cátodo del reactor (electrodo de acero) mientras que en polo positivo se conecta al ánodo BDD. De esta forma, en el ánodo se produce la oxidación de los compuestos en disolución y en el cátodo se reducen los protones a H_2 . Para poder determinar la intensidad y el voltaje de la celda, se conecta un amperímetro en serie y un voltímetro en paralelo, tal y como se indica en la Figura 8. La fuente permite variar la intensidad o el voltaje, permitiendo trabajar tanto en régimen galvanostático como a voltaje total constante.

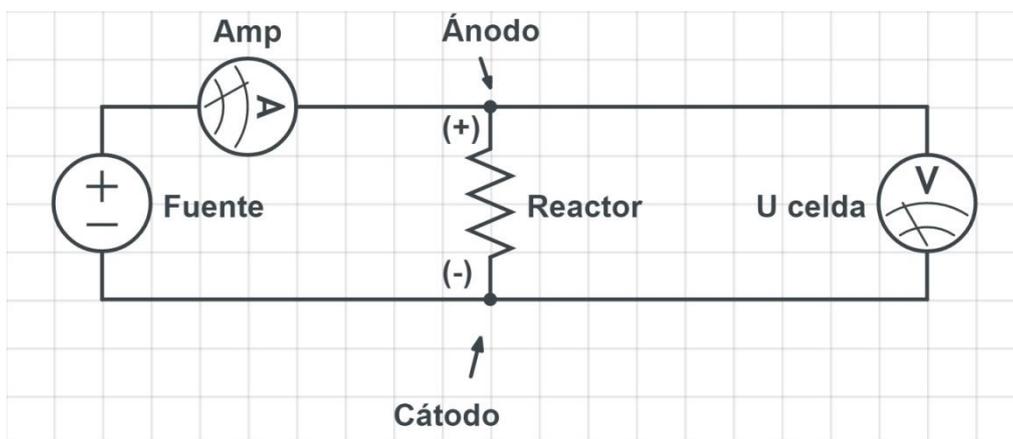


Figura 8. Sistema eléctrico

CAPÍTULO 4. El reactor electroquímico.

4.1 Descripción del reactor y formas de operación.

Se dispone de un reactor cerrado de electrodos planos paralelos de 100x100 mm, 86x86 mm a efectos de cálculo, siendo la separación entre electrodos de 20 mm. El interior del reactor posee distribuidores de flujo para evitar la aparición de caminos preferentes y por tanto, asegurar que el tiempo de residencia sea el mismo para cada porción de fluido introducido. La entrada y la salida están localizadas en el mismo plano y el reactor se ha colocado verticalmente de forma que la entrada y la salida se localizan en la cara superior. La orientación del reactor se puede observar en el plano 6. Por sus características se va a suponer que se comporta como un reactor de flujo pistón.

La configuración del reactor puede cambiar dependiendo del tipo de reacción, del volumen de disolución a tratar y de la aplicación. De forma que el reactor puede operar en continuo, en continuo con recirculación y en discontinuo asociado a un tanque.

La configuración en continuo o en continuo con recirculación es ideal para reactores con un alto grado de conversión, ya que con solo un paso de la disolución por el reactor se alcanzará el grado de conversión deseado.

En cambio, reactores con un bajo grado de conversión, como el del presente TFG, precisan de una alta recirculación. Para conseguirlo se suele acoplar un tanque de forma que la disolución se recircule totalmente hasta que se alcance el grado de conversión deseado. A parte de poder aumentar el grado de conversión, un tanque permite hacer correcciones de pH, mantener la disolución a una temperatura determinada por medio de un intercambiador de calor o añadir un separador para eliminar los sólidos en suspensión.

Al tratarse de un reactor electroquímico también es importante conocer los distintos modos de operación electroquímica y sus aplicaciones. Un sistema eléctrico se rige por la Ley de Ohm (14) de forma que se puede operar manteniendo el voltaje constante o manteniendo la intensidad constante (modo de operación galvanoestático).

$$V = I \cdot R \quad (14)$$

Es importante controlar la intensidad que se está aplicando porque dependiendo de si se opera por encima de la intensidad límite o no, la velocidad de reacción estará determinada por la transferencia de materia o por la transferencia de carga.

La densidad de corriente se define como el cociente entre la intensidad aplicada o medida y el área efectiva de electrodo. La densidad de corriente límite hace referencia a la densidad de corriente a la cual la velocidad de reacción es superior a la de transferencia de materia. Es la densidad de corriente a la que todo el reactivo que llega a la superficie del electrodo reacciona inmediatamente. Por lo tanto, si la densidad de corriente aplicada es igual o superior a la límite, la velocidad de reacción estará gobernada por la transferencia de materia. En cambio, si se opera a una densidad de corriente menor que la límite, la velocidad de la reacción estará controlada por la transferencia de carga.

Cuando se opera a densidad de corriente límite es importante conocer el coeficiente de transferencia de materia. El coeficiente de transferencia de materia establece la relación entre la velocidad de transferencia de materia y la diferencia de concentración entre el seno de la disolución y la superficie del electrodo, a través de la capa límite de difusión. De forma que si se consigue aumentar el coeficiente de transferencia de materia, se podrá aumentar la velocidad de reacción.

4.2 Modelización matemática.

Para la modelización matemática del reactor asociado a un tanque de almacenamiento se va a suponer que el reactor se comporta como un reactor de flujo pistón y que el volumen del tanque es mucho mayor que el del reactor.

Para la situación en la que la intensidad que se aplica en la reacción de interés es igual a la intensidad límite $I_{ap} \geq I_L$:

Partiendo del balance de materia al reactivo principal en el reactor.

$$dV \frac{\partial C}{\partial t} = Q_v \cdot C - \left(Q_v \cdot C + Q_v \frac{\partial C}{\partial V} dV \right) - \frac{dI_L}{nF} \quad (15)$$

Definiendo la intensidad límite por unidad de superficie:

$$\frac{dI_L}{dA_e} = i_L \quad (16)$$

y la superficie específica de electrodo:

$$\frac{dA_e}{dV} = a_e \quad (17)$$

Operando en (15)

$$dV \frac{\partial C}{\partial t} + Q_v \frac{\partial C}{\partial V} dV = \frac{-dI_L}{nF} \frac{dA_e}{dA_e} \frac{dV}{dV} \quad (18)$$

Sustituyendo (16) y (17) en (18)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + Q_v \frac{\partial C}{\partial V} = \frac{-i_L \cdot a_e}{nF} \quad (19)$$

La densidad de corriente límite se alcanza cuando la concentración del reactivo se hace cero en la superficie del electrodo por lo que se puede definir como:

$$i_L = n \cdot F \cdot k \cdot C \quad (20)$$

Sustituyendo (20) en (19):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + Q_v \frac{\partial C}{\partial V} = -k \cdot a_e \cdot C \quad (21)$$

El balance de materia en el tanque tomando como entrada la concentración de salida del reactor y como salida del tanque, la concentración de entrada al reactor (Figura 7) queda:

$$V_S \frac{\partial C_E}{\partial t} = Q_v \cdot (C_S - C_E) \quad (22)$$

Como el volumen del tanque es mucho mayor que el del reactor, el tiempo de residencia total será similar al tiempo de residencia del tanque. El tiempo de residencia del reactor se puede despreciar con respecto al del tanque de almacenamiento, pudiendo asumir que la variación de la concentración con el tiempo del reactor es despreciable frente a la variación de la concentración entre la entrada y la salida del reactor.

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx 0 \quad (23)$$

Por lo tanto, la ecuación del balance al reactor (21) quedaría:

$$Q_v \frac{dC}{dV} = -k \cdot a_e \cdot C \quad (24)$$

Integrando entre $C_E(t)$ y $C_S(t)$, y $V=0$ y V_R , aplicando (17):

$$C_S(t) = C_E(t) \cdot \exp\left(\frac{-k \cdot A_e}{Q_v}\right) \quad (25)$$

Sustituyendo (25) en la ecuación del tanque (22)

$$V_S \frac{dC_E(t)}{dt} = -Q_v \cdot C_E(t) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-k \cdot A_e}{Q_v}\right)\right] \quad (26)$$

Sabiendo que el tiempo de residencia del sistema se define:

$$\tau_S = \frac{V_S}{Q_v} \quad (27)$$

Integrando entre C_E a tiempo cero y C_E a tiempo t , y el tiempo entre 0 y t :

$$\ln \frac{C_E(t)}{C_E(0)} = -\frac{t}{\tau_S} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-k \cdot A_e}{Q_v}\right)\right] \quad (28)$$

Reorganizando:

$$C_E(t) = C_E(0) \cdot \exp \left[-\frac{t}{\tau_s} \cdot \left[1 - \exp \left(\frac{-k \cdot A_e}{Q_v} \right) \right] \right] \quad (29)$$

Por tanto, para unas condiciones de operación dadas, el término exponencial representa el grado de conversión que se alcanza dentro del reactor electroquímico operando a densidad de corriente límite constante.

A efectos de estudio, la ecuación anterior se puede expresar de la forma (30) que se asemeja a la expresión que se obtiene tras un ajuste matemático de los datos experimentales.

$$C = \beta \cdot \exp(-\varphi \cdot t) \quad (30)$$

De donde se obtiene que el término exponencial es:

$$\varphi = \frac{1}{\tau_s} \cdot \left(1 - \exp \left(\frac{-k \cdot A_e}{Q} \right) \right) \quad (31)$$

Despejando el coeficiente de transferencia de materia se obtiene una expresión que permite determinar el coeficiente de transferencia de materia de un ensayo experimental:

$$k_{\text{exp}} = \frac{-Q}{A_e} \cdot \ln(1 - \varphi \cdot \tau_s) \quad (32)$$

Aplicando la definición de conversión a la ecuación (25) se puede obtener la expresión de la conversión por paso. La conversión por paso hace referencia a la cantidad de reactivo que reacciona cada vez que una porción de fluido atraviesa el reactor.

$$X^{PFR} = \frac{C_E(t) - C_S(t)}{C_E(t)} = 1 - \exp \left(\frac{-k \cdot A_e}{Q_v} \right) \quad (33)$$

La relación entre el tiempo y el tiempo de residencia permite obtener el número de veces que se recircula la disolución.

$$\frac{t}{\tau_s} \simeq \text{N}^\circ \text{ de veces que se recircula la disolución} \quad (34)$$

La conversión del sistema se obtiene aplicando la definición de conversión a la expresión (29)

$$X(t) = \frac{C_E(0) - C_E(t)}{C_E(0)} = 1 - \exp \left[-\frac{t}{\tau_s} \cdot \left[1 - \exp \left(\frac{-k \cdot A_e}{Q_v} \right) \right] \right] \quad (35)$$

4.3 Parámetros de funcionamiento.

El funcionamiento del reactor se puede caracterizar y analizar acorde a los siguientes parámetros.

- *Grado de conversión*: Representa el tanto por uno de reactivo que ha reaccionado respecto a lo que había inicialmente.

$$X(t) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad (36)$$

- *Rendimiento de producto*: Representa el tanto por uno de la cantidad de producto deseado obtenido, m_p , respecto a la cantidad de reactivo que ha reaccionado.

$$\theta_p = \frac{m_p}{n_p (m(0) - m(t))} \quad (37)$$

- *Rendimiento de operación*: Representa el tanto por uno de la cantidad de producto deseado obtenido respecto a la cantidad de reactivo inicial. El rendimiento de operación y el rendimiento de producto están relacionados a través del factor de conversión.

$$\theta_o = \frac{m_p}{n_p \cdot m(0)} \quad (38)$$

$$\theta_o = \theta_p \cdot (1 - X) \quad (39)$$

- *Selectividad*: Representa la cantidad de producto deseado obtenido con respecto a todos los productos de reacción obtenidos.

$$S_p = \frac{m_p}{\sum m_{pi}} \quad (40)$$

- *Rendimiento específico*: Cantidad de reactivo que reacciona por litro y hora.

$$\eta(t) = \frac{M \cdot (C_0 - C(t))}{t} = \frac{\phi \cdot i_{ap} \cdot a_e \cdot M}{n_e \cdot F} \left(\frac{g}{L \cdot h} \right) \quad (41)$$

- *Rendimiento farádico*: Indicador en tanto por uno de la contribución de la energía total aplicada a obtener el producto deseado.

$$\phi(t) = \frac{n_e \cdot F \cdot (C_0 - C(t)) V}{\int_0^t I(t) dt} \quad (42)$$

- *Voltaje de la celda*: El voltaje, también denominado diferencia de potencial, es la diferencia de energía potencial eléctrica entre dos puntos. El voltaje entre dos puntos es igual al trabajo por unidad de carga empleado para desplazar una carga eléctrica puntual a través de un campo eléctrico estático entre dos puntos.
- *Constante de transferencia de materia*: Constante que relaciona la velocidad de la transferencia de materia con la fuerza impulsora.

$$k = \frac{i_L}{nFC} \quad (43)$$

- *Consumo específico de energía*: Cantidad de potencia eléctrica consumida por kg de reactivo.

$$E_s = \frac{\int_0^t U(t) \cdot I(t) dt}{V \cdot C_0 \cdot X(t) \cdot M} \left(\frac{kWh}{kg} \right) \quad (44)$$

- *Superficie específica de electrodo*: Hace referencia al área electródicamente activa, relaciona la superficie de electrodo con el volumen de reactor.

$$a_e = \frac{A_e}{V_R} \quad (45)$$

- *Tiempo de residencia*: Es el tiempo que tarda una porción de fluido en completar un ciclo (27)
- *Velocidad espacial*: número de volúmenes de igual volumen al del reactor que procesa por unidad de tiempo [16].

$$s = \frac{1}{\tau} \left(s^{-1} \right) \quad (46)$$

El reactor electroquímico del presente TFG se va a caracterizar utilizando los siguientes parámetros:

- Grado de conversión
- Coeficiente de transferencia de materia
- Rendimiento farádico
- Rendimiento específico
- Rendimiento farádico
- Consumo específico de energía
- Voltaje de la celda
- Velocidad espacial
- Tiempo de residencia

CAPÍTULO 5. Procedimiento Experimental

5.1 Determinación de los coeficientes de transferencia de materia.

El reactor electroquímico se va a operar siempre por encima de la densidad de corriente límite, por lo que la velocidad de reacción electroquímica va a estar controlada por el transporte de materia como se ha explicado en el apartado 4.1. Y para poder estudiar su comportamiento es importante conocer los coeficientes de transferencia de materia.

La transferencia de materia puede ser entendida como el movimiento de un componente en una mezcla, dentro de una misma fase o de una fase a otra, debido a un desplazamiento del equilibrio. Es muy importante determinar los coeficientes que la gobiernan ya que es frecuente que la velocidad de la reacción dependa total o parcialmente de la transferencia de materia.

El método que se va a utilizar para determinar los coeficientes de transferencia de materia se basa en determinar la intensidad límite a partir de la curva de polarización. La curva se obtiene aumentando de forma progresiva el voltaje y anotando los valores de intensidad obtenidos, dando lugar a una representación que permite obtener la intensidad límite (Figura 9). Al aumentar gradualmente la velocidad de la reacción electroquímica se llega a un punto en el que la velocidad de reacción es superior a la de transporte de materia. En ese momento, limitará el transporte de materia y la intensidad se mantendrá constante aunque varíe el voltaje, como puede observarse en la Figura 9. Se pueden apreciar tres zonas, la primera, lineal, correspondiente a la reacción de óxido-reducción de la especie de interés. La segunda, un *plateau*, obtenido al alcanzar la intensidad límite. Y por último, la tendencia exponencial que corresponde con reacción de oxidación o reducción del medio.

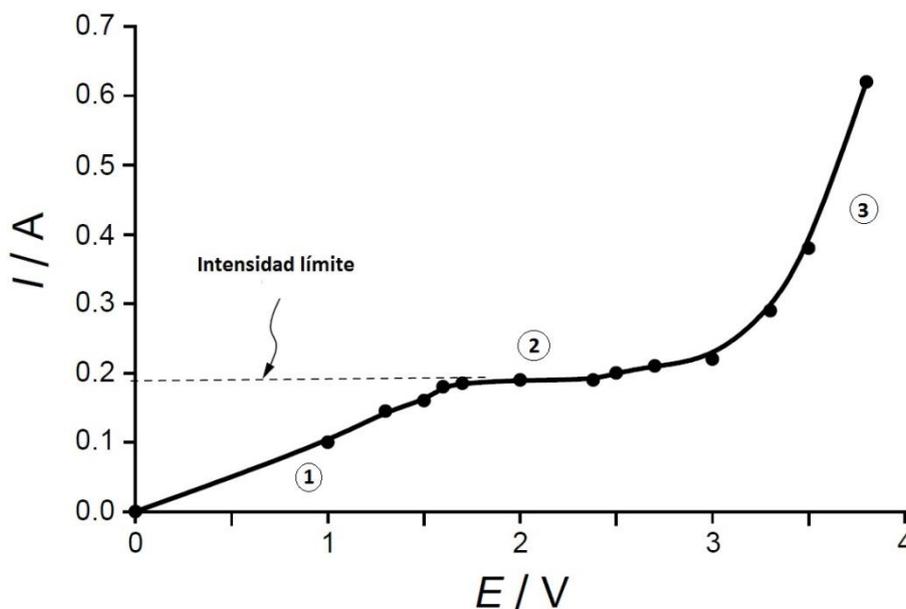


Figura 9. Corriente frente al voltaje

La velocidad de reacción en un proceso electroquímico está relacionada con la densidad de corriente a través de la ley de Faraday, que depende de densidad de corriente aplicada, el número de Faraday y el número de electrones intercambiados.

$$r_1 = \frac{i}{nF} \quad (47)$$

El área de electrodo relaciona la intensidad de corriente aplicada con la densidad de corriente de la forma:

$$i = \frac{I}{Ae} \quad (48)$$

Por otro lado, la velocidad de reacción también se puede definir en función del coeficiente de transferencia de materia k (m s^{-1}), y las concentraciones de soluto sobre la superficie de electrodo C_E (mol m^{-3}) y en el seno de la disolución C_B (mol m^{-3}).

$$r_2 = k(C_B - C_E) \quad (49)$$

Igualando (47) y (49) se obtiene una expresión que relaciona la densidad de corriente aplicada con el coeficiente de transferencia de materia.

$$\frac{i}{nF} = k(C_B - C_E) \quad (50)$$

Como se ha comentado previamente, la densidad de corriente límite se alcanza cuando la velocidad está limitada por la velocidad de transporte de materia desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo. De este modo, al alcanzar la intensidad límite, la concentración en la superficie del electrodo será cero $C_E = 0$:

$$i_L = nFkC_B \quad (51)$$

Por lo tanto, la determinación experimental de la densidad de corriente límite permite calcular los coeficientes de transferencia de materia.

$$k = \frac{i_L}{nFC_B} \quad (52)$$

Para la determinación de los coeficientes de transferencia de materia se trabajó con el sistema $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$. Se trata de un sistema reversible cuya cinética de transferencia de electrones es rápida y permite llegar a unas condiciones en las que controla la transferencia de materia permitiendo determinar el coeficiente de transferencia, k .

Para ello se prepara una disolución 0,05 M $K_4Fe(CN)_6$ (compuesto que se oxida), 0,1 M $K_3Fe(CN)_6$ (compuesto que se reduce) y 0,5 M de Na_2CO_3 que actúa como electrolito soporte además de ajustar el pH a un valor adecuado. Con este sistema, las reacciones que tienen lugar son:



Teniendo en cuenta las concentraciones de los dos reactivos la reacción limitante será la de la oxidación (54) ya que el $Fe(CN)_6^{4-}$ es la especie que se encuentra en menor concentración.

El montaje es el descrito en el *CAPÍTULO 3. Montaje experimental* cubriendo todas las conducciones por las que circula la disolución con papel de aluminio para evitar el contacto con la luz solar, ya que la disolución es sensible a la luz y se degrada.

Como se dispone de una bomba que es capaz de impulsar hasta 100 L/h se decidió realizar ensayos a 15 L/h, 30 L/h, 45 L/h, 60 L/h, 75 L/h y 90 L/h. Para cada caudal se ha trabajado modificando el potencial y anotando la intensidad obtenida.

Se partía de 0 V y se iba incrementado el voltaje en 0,5 V. Al llegar a la región donde se obtenía la intensidad límite, se optó por realizar incrementos de 0,1 V para que se pudiese diferenciar la meseta con claridad. Se repitió dos veces este proceso para cada caudal.

Posteriormente se han representado los valores de intensidad frente al voltaje para poder obtener la intensidad límite. Una vez obtenidos los valores de intensidad límite, se ha calculado la media para cada caudal y utilizando la ecuación (52), se han obtenido los coeficientes de transferencia de materia.

5.2 Ensayo de degradación de Norfloxacinó.

Para analizar la degradación de Norfloxacinó se realizaron ensayos en los que se iba variando la intensidad aplicada.

La disolución problema se prepara añadiendo 2 mg de electrolito soporte (Na_2SO_4), la cantidad a estudiar de norfloxacinó y se añade agua hasta aforar a 1 litro.

Posteriormente se añade la disolución al tanque y se regula el caudal hasta obtener el deseado. Una vez ajustado el caudal, se opera el reactor en modo galvanostático. Se ajusta la intensidad hasta obtener la deseada y se regula para que se mantenga constante durante la duración de la experiencia.

La toma de muestras se realiza a tiempo cero y tras cada hora de experiencia. En cada toma de muestra se mide tanto el pH como la conductividad y se anotan los valores de intensidad y de voltaje.

Posteriormente analizan las muestras obtenidas para obtener el espectro UV/Vis y la DQO.

Los ensayos realizados han sido:

Tabla 2. Ensayos realizados

Ensayo	Caudal (L/h)	Concentración (mg/L)	Intensidad aplicada (A)
1	30	32	2
2	30	32	1
3	30	32	0,5

5.3 Determinación de la concentración de Norfloxacinó y de la DQO.

Para determinar la concentración de norfloxacinó se va a utilizar la espectrometría ultravioleta-visible. Esta técnica se basa en la propiedad de los compuestos orgánicos para absorber luz del espectro visible/UV. El espectrofotómetro realiza un barrido del espectro UV, de 200 a 400nm, y del espectro visible, de 400 a 800 nm.

La concentración se determina midiendo la intensidad del haz de luz antes (I_0) y después de atravesar la muestra (I). A la relación entre ambas intensidades se le denomina transmitancia si se define como (55) o absorbancia si se define como (56).

$$T = I / I_0 \quad (55)$$

$$A = \log(I_0 / I) \quad (56)$$

La relación entre la absorbancia y la concentración fue establecida por *P. Bouguer*, *J.H. Lambert* y *A. Beer* y se denominó Ley de Lambert-Beer (57). La relación establece que la absorbancia es proporcional a la concentración de la muestra c , la absortividad molar ϵ y la longitud de la cubeta L .

$$A = \log_{10}(I_0 / I) = \epsilon \cdot c \cdot L \quad (57)$$

Cada compuesto posee un valor de longitud de onda de máxima absorbancia λ_{\max} . Y con la absorbancia correspondiente a λ_{\max} , que es un valor característico de cada compuesto, se determina la concentración. Para el norfloxacinó el valor de λ_{\max} es de 272 nm. A continuación se muestra la Figura 10, donde se representa el espectro de absorción de una muestra con una concentración de norfloxacinó de 32 mg/L. El pico con mayor absorbancia corresponde con la longitud de onda de máxima absorbancia mientras que el resto de picos se corresponden con los distintos enlaces intramoleculares del norfloxacinó.

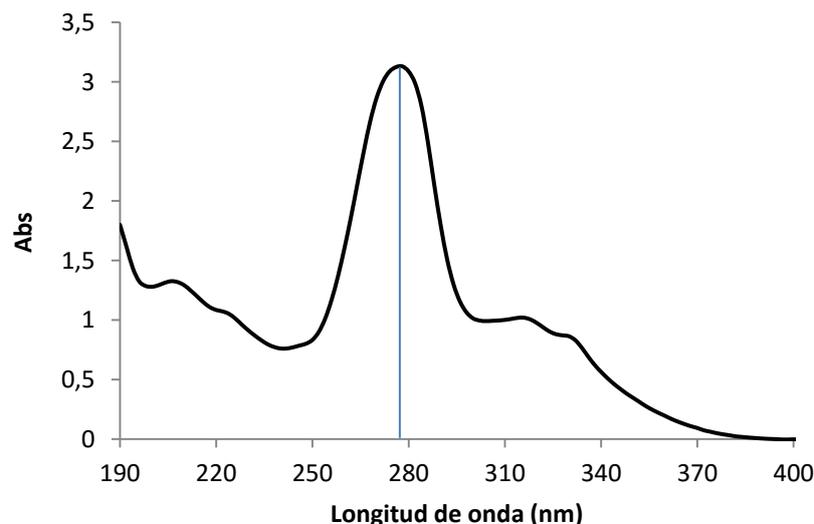


Figura 10. Espectro de absorción de Nor 32 mg/L

En vez de utilizar valores teóricos para determinar la relación se puede realizar una recta de calibrado. Dicha recta relaciona valores conocidos de concentración con su absorbancia. La recta de la Figura 11 es la que se va a utilizar en el presente TFG.

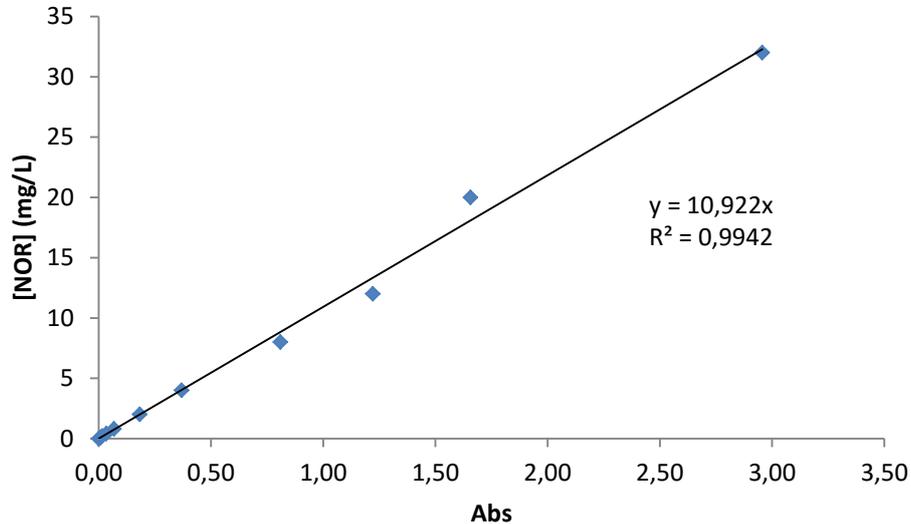
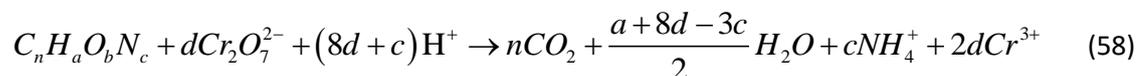


Figura 11. Recta de calibrado [NOR] (272nm)

La demanda química de oxígeno es un test para determinar de forma indirecta la cantidad de compuestos orgánicos presentes en el agua. La DQO hace referencia a la cantidad de oxígeno que es necesaria para oxidar un compuesto orgánico a CO_2 . Para su medición se ha utilizado el método colorimétrico estándar [17].

El método se basa en la capacidad del dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) para absorber luz de longitud de onda de 420 nm. De forma que cuando el dicromato se reduce oxidando un compuesto orgánico, pasa a ion Cr^{3+} (58), que no absorbe luz de longitud de onda 420 nm. La cantidad de dicromato reducido es proporcional a la cantidad necesaria de O_2 para oxidar la muestra.

La reacción del dicromato se puede expresar de forma general como:



Donde:

$$d = \left(\frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2} \right)$$

La preparación de la muestra se lleva a cabo mezclando:

- 2,5 mL de la disolución problema.
- 1,5 mL de una disolución de sulfato de mercurio (II) 20 g/L y dicromato potásico 0,005 mol/L en ácido sulfúrico al 96%.
- 3,5 mL de sulfato de plata 10 g/L en ácido sulfúrico.

Siempre ha de prepararse un blanco, el cual posee agua en vez de la disolución problema, para estandarizar las muestras.

Posteriormente, se introducen las muestras en el termoreactor durante dos horas a 160 °C. Una vez enfriadas las muestras, se analiza la absorbancia con un espectrofotómetro UV/Vis y se obtienen los valores de DQO utilizando la recta de calibrado.

Para determinar la relación entre el dicromato reducido y la cantidad de O₂ necesaria para oxidar el mismo compuesto se ha de obtener una recta de calibrado. Dicha recta se realiza determinando la absorbancia de muestras que poseen una DQO conocida. Para preparar las muestras se utiliza Biftalato de Potasio, partiendo de que una disolución de 0,85 g L⁻¹ que posee una DQO de 1000 mg L⁻¹ de O₂. Tras realizar varias muestras de diferente concentración se obtuvo la recta de calibrado que se usará en este TFG (Figura 12).

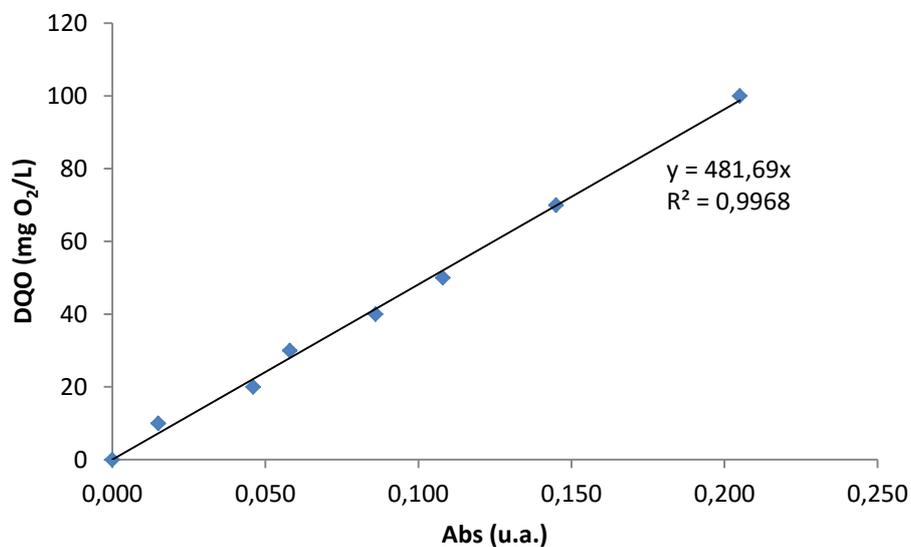
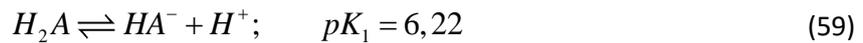


Figura 12. Recta de calibración DQO

5.4 Análisis del pH

El Norfloxacinó, al tratarse de un ácido débil diprótico, puede encontrarse, dependiendo del pH, formando 3 especies diferentes. Para determinar la especie predominante a lo largo de la mineralización se han obtenido los diagramas de formación de especies.

El norfloxacinó posee dos protones, por lo que se formarán las siguientes reacciones en las que el ácido está en equilibrio con su base conjugada:



Las constantes de equilibrio correspondientes a la primera y segunda pérdida de un protón serían de la forma:

$$K_1 = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]} \quad (61)$$

$$K_2 = \frac{[A^{-2}][H^+]}{[HA^-]} \quad (62)$$

A continuación se va a operar para poder obtener una expresión que relacione la especie HA^- con la concentración de protones y las constantes de equilibrio.

$$K_1 K_2 = \frac{[A^{-2}][H^+]^2}{[H_2A]} \quad (63)$$

Despejando de (64) y (62):

$$[H_2A] = \frac{[HA^-][H^+]}{K_1} \quad (64)$$

$$[A^{-2}] = \frac{K_2[HA^-]}{[H^+]} \quad (65)$$

Realizando un balance de materia, la suma de las concentraciones de cada especie debe ser igual a la cantidad inicial añadida.

$$C_0 = [H_2A] + [HA^-] + [A^{-2}] \quad (66)$$

Combinando las expresiones anteriores y operando se obtiene:

$$[HA^-] = \frac{C_0 K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (67)$$

De igual forma que se ha obtenido (67) se pueden obtener las expresiones que relacionan la concentración de protones con las especies restantes:

$$[H_2A] = \frac{C_0[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (68)$$

$$[A^{-2}] = \frac{C_0K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad (69)$$

Dividiendo cada concentración entre la concentración total añadida se puede obtener un diagrama que relaciona el porcentaje de especie con el pH Figura 13.

$$\alpha(\%) = \frac{\text{Especie}}{C_0} \cdot 100 \quad (70)$$

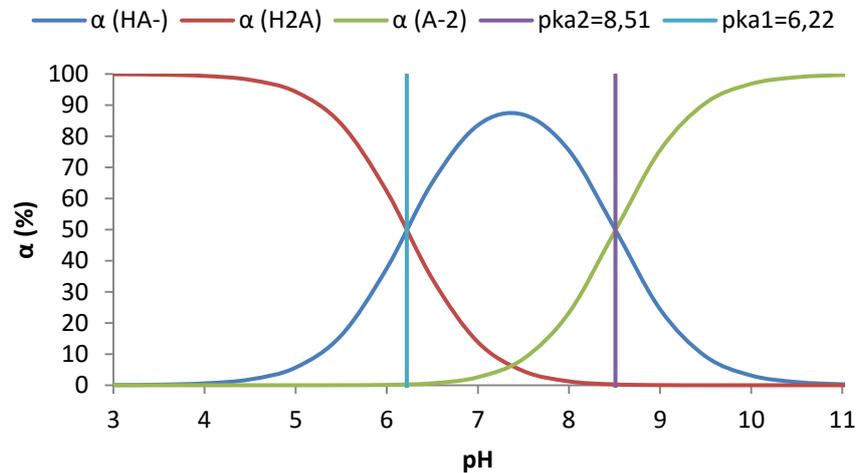


Figura 13. Porcentaje de especie frente a pH

La presencia de H_2A es absoluta hasta llegar a un pH de 4,5, a partir del cual la presencia de HA^- empieza a aumentar. A pH 6,22 las especies H_2A y HA^- se encuentran en la misma proporción, 50%. A partir de pH 6,22 la presencia de H_2A comienza a disminuir hasta desaparecer mientras que la de HA^- comienza a crecer hasta alcanzar su máximo (90%), al mismo pH (7,5) al que comienza a formarse A^{-2} . A partir del pH 7,5 la presencia de HA^- comienza a disminuir mientras que la de A^{-2} comienza a aumentar. La concentración de ambas especies se iguala a pH 8,51 y a partir de ese pH, la presencia de la especie HA^- continua disminuyendo y la de A^{-2} aumentando hasta que, al alcanzar pH 11 la presencia de A^{-2} es del 100%.

Para obtener la distribución de especies también se puede utilizar el gráfico que relaciona el logaritmo de la concentración frente a la evolución de pH Figura 14.

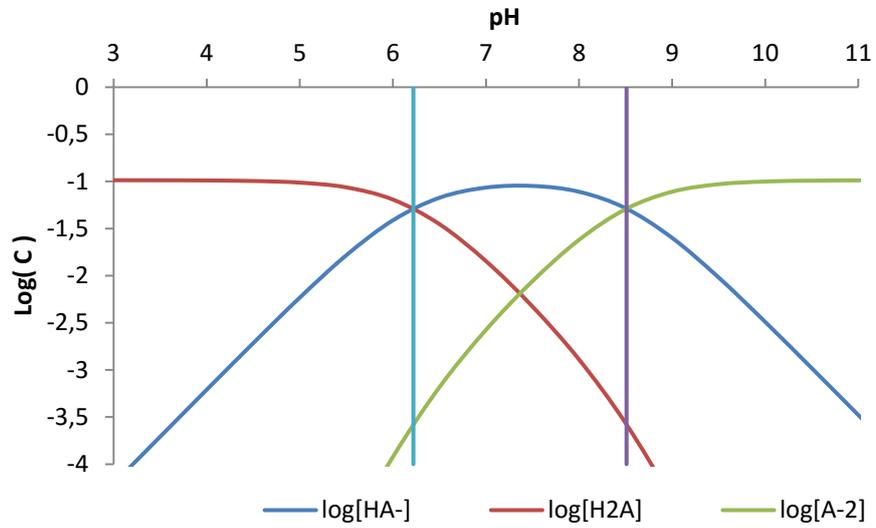


Figura 14. Logaritmo de la concentración frente a pH

CAPÍTULO 6. Resultados y Discusión

6.1 Coeficientes de transferencia de materia

La curva intensidad potencial (Figura 15) permite obtener el valor de la intensidad límite. La intensidad límite se alcanza cuando la intensidad se mantiene constante ante variaciones de voltaje correspondiendo con la aparición de un *plateau* en el gráfico potencial intensidad. En la Figura 15 se puede observar como alrededor de 3 V la intensidad se mantiene constante en 0,19 A para un caudal de 15 L/h.

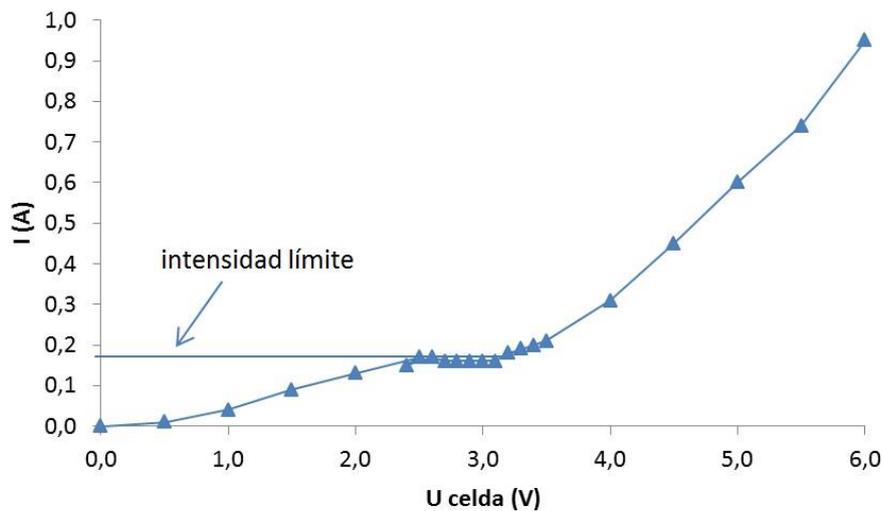


Figura 15. Curva de polarización experimental obtenida a 15 L/h

Operando de la misma forma, se puede obtener el resto de intensidades límite. En la Tabla 3, se pueden observar los valores obtenidos para cada caudal y la media de los dos ensayos (E1 y E2) realizados a un mismo caudal.

Tabla 3. Intensidades límite experimentales

Caudal (L/h)	$I_{lim_{E1}}$ (A)	$I_{lim_{E2}}$ (A)	$I_{lim_{medio}}$ (A)
15,0	0,19	0,18	0,19
30,0	0,20	0,18	0,19
45,0	0,23	0,21	0,22
60,0	0,31	0,31	0,31
75,0	0,43	0,37	0,40
90,0	0,44	0,44	0,44

Como se puede comprobar en la Tabla 3, conforme aumenta el caudal, el valor de intensidad límite aumenta. Al aumentar el caudal dos fenómenos tienen lugar: se produce un aumento de la turbulencia y un aumento de la velocidad de paso.

Para determinar la turbulencia y el régimen en el que se encuentra el sistema para cada caudal, se ha determinado el número de Reynolds:

$$\text{Re} = \frac{v_s \cdot D_h}{\nu} \quad (71)$$

Donde:

- v_s : Es la velocidad del fluido (m/s)
- D_h : Es el diámetro hidráulico, $3,33 \cdot 10^2 \text{ m}$
- ν : Es la viscosidad cinemática del agua (por ser disolución muy diluida), $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

En la Tabla 4 se pueden observar los números de Reynolds calculados.

Tabla 4. Reynolds a diferentes caudales

Caudal (L/h)	Re
15,0	69,17
30,0	138,34
45,0	207,50
60,0	276,67
75,0	345,84
90,0	415,01

La turbulencia es directamente proporcional al coeficiente de transferencia de materia, conforme aumenta la turbulencia, el espesor de la capa límite va disminuyendo mejorando el transporte de materia. Analizando los valores del número Reynolds se puede apreciar que en todo momento el régimen del sistema se encuentra impuesto por el caudal, siendo éste laminar, $\text{Re} < 2000$.

Una vez obtenidos los valores de intensidad límite se pueden calcular los valores de densidad de corriente límite con la relación (48) y los coeficientes de transferencia de materia con la ecuación (52). La Tabla 5 presenta los valores de los coeficientes de transferencia de materia obtenidos para cada caudal (E1 y E2) y los valores medios de cada caudal.

Tabla 5. Coeficientes de transferencia de materia medidos y valor medio

Caudal (L/h)	k_{E1} (m/s)x10 ⁶	k_{E2} (m/s)x10 ⁶	k_{medio} (m/s)x10 ⁶
15,0	3,94	3,73	3,83
30,0	4,15	3,73	3,94
45,0	4,77	4,35	4,56
60,0	6,42	6,42	6,42
75,0	8,91	7,67	8,29
90,0	9,12	9,12	9,12

A partir de la tabla se puede observar que el valor del coeficiente de transferencia de materia aumenta conforme lo hace el caudal debido a la relación entre la intensidad límite y el caudal. Para analizar la tendencia se ha representado el valor de k_{medio} frente al caudal (Figura 16)

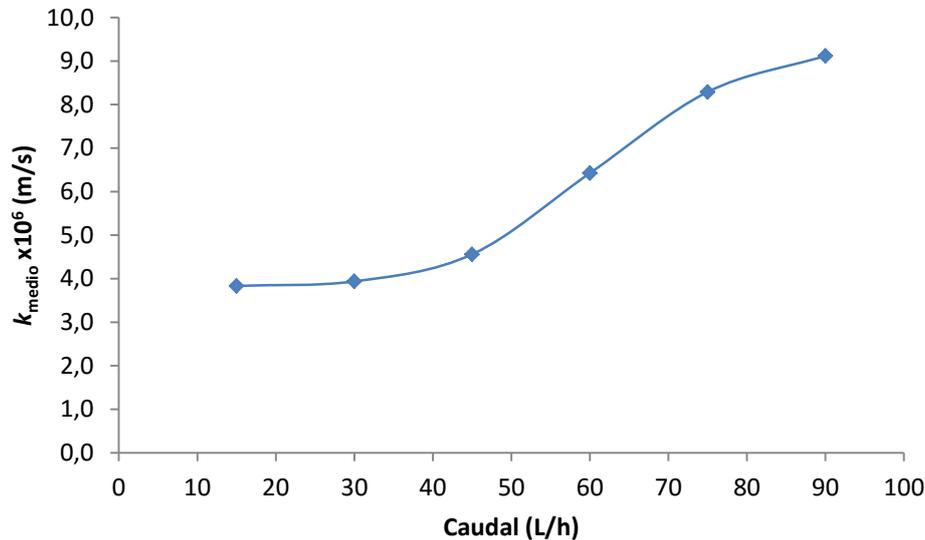


Figura 16. Coeficientes de transferencia de materia

Al representar los valores de la constante de transferencia de materia k frente al caudal se puede observar:

- La constante k permanece casi constante hasta llegar a los 40 L/h.
- A partir de los 40 L/h, el valor de la constante crece rápidamente hasta llegar a los 90 L/h donde parece que el crecimiento se suaviza.

Para poder ajustar los valores de k experimentales a una correlación teórica, se representa el número de Sherwood frente al número de Reynolds, Figura 17. De esta forma se obtendrá el exponente al que está elevado el Reynolds.

El número de Sherwood experimental se puede obtener a partir de las k obtenidas:

$$Sh = \frac{k \cdot D_h}{D_{dif}} \quad (72)$$

Donde:

- D_h : Es el diámetro hidráulico, $3,33 \times 10^2$ m
- D_{dif} : Es el coeficiente de difusión de la disolución de ferrocianuro, $6,63 \times 10^{-10}$ m² / s

Una vez obtenidos los valores del número de Sherwood se representan frente al número de Reynolds.

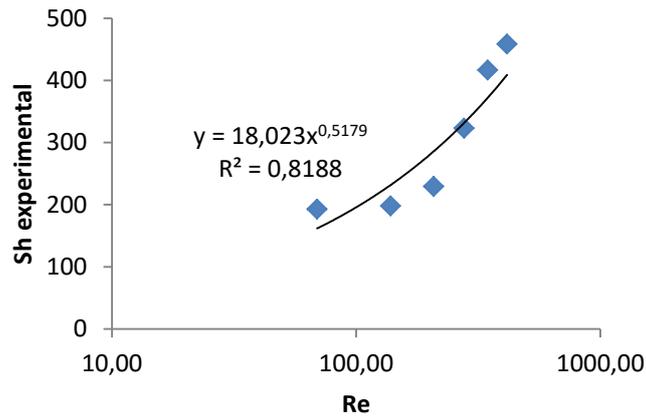


Figura 17. Sherwood frente al Reynolds

A partir del exponente del ajuste de la Figura 17, se puede ajustar a una correlación del tipo capa límite para régimen laminar según [18,19] :

$$Sh = C \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{1/2} \quad (73)$$

Por lo tanto, para obtener el valor de la constante C, se ha partido del número de Schimdt y ajustando matemáticamente se ha obteniendo (75):

$$Sc = \frac{\nu}{D_{dif}} = 1514,10 \quad (74)$$

Donde :

- D_{dif} : Es el coeficiente de difusión de la disolución de ferrocianuro, $6,63 \times 10^{-10} \text{ m}^2 / \text{s}$
- ν : Es la viscosidad cinemática del agua (por ser disolución muy diluida), $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$

$$Sh = 1,82 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{1/2} \quad (75)$$

Se va a comparar la correlación experimental obtenida (75) con las siguientes correlaciones teóricas.

Correlación 1 [20]:

$$Sh = 0,664 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (76)$$

Válida para flujo laminar.

Correlación 2 [18]:

$$Sh = 1,85 \cdot Re^{1/3} \cdot Sc^{1/3} \cdot \left(\frac{D_h}{L}\right)^{1/3} \quad (77)$$

Válida para:

- $75 < Re < 7000$
- $600 < Sc < 12000$
- $0,05 < D_h/L < 20$
- Siendo L la longitud del electrodo, 86 mm.

En la Figura 18 se representan los valores experimentales del número de Sherwood y se comparan con los obtenidos utilizando la correlaci3n experimental obtenida y las correlaciones te3ricas encontradas en bibliografía.

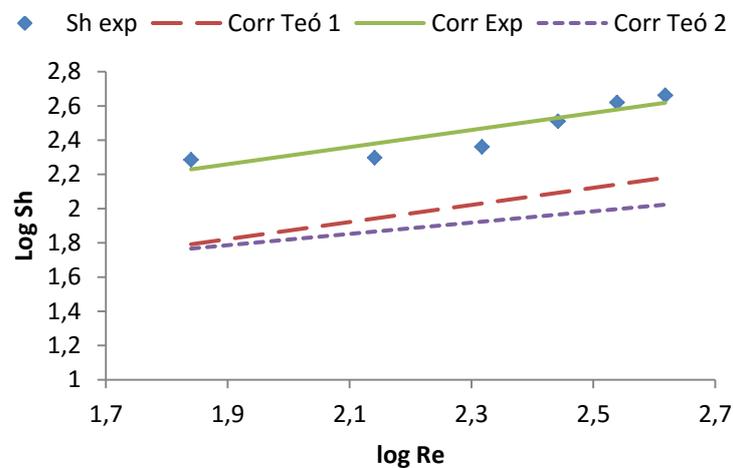


Figura 18. Comparaci3n de distintas correlaciones.

En la Figura 18 se puede observar que la correlaci3n experimental obtenida (75) se ajusta mejor a los valores del número de Sherwood obtenidos a partir de los coeficientes de transferencia de materia k , ya que al compararlos con correlaciones obtenidas de forma te3rica, se observa que éstas se encuentran por debajo de la experimental, lo que quiere decir que los coeficientes de transferencia de materia obtenidos con este reactor son superiores a los que se obtendrían utilizando las correlaciones te3ricas. Esto podría deberse a los difusores de flujo que posee el reactor los cuales podrían estar ejerciendo de promotores de turbulencia.

6.2 Ensayo 32 mg/L de Nor, 30 L/h y 2 A.

En este apartado se van a analizar los resultados obtenidos del ensayo realizado utilizando una disolución con una concentración de 32 mg/L de norfloxacin, un caudal de 30 L/h y aplicando una intensidad de 2 A.

En primer lugar se analizará la evolución del espectro de absorción (Figura 19) y la evolución del pH (Figura 20) con el tiempo.

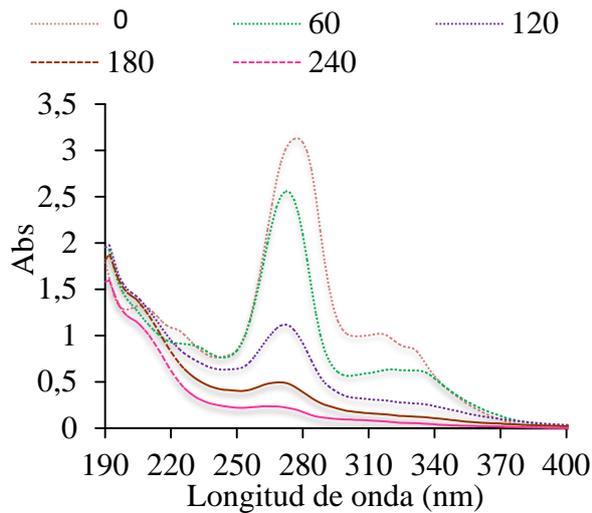


Figura 19. Espectro UV/vis de cada muestra, tiempo en minutos, 2A

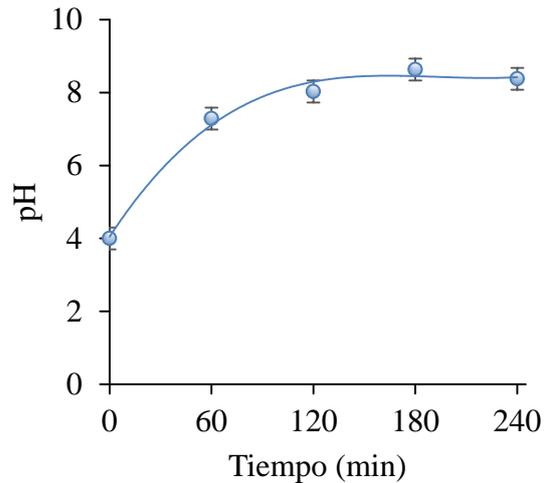


Figura 20. Evolución del pH con el tiempo 2A

Analizando el espectro de absorción (Figura 19), cuando se aplica una intensidad de 2 A, el pico correspondiente a la longitud de onda característica del norfloxacin desciende tras cada análisis hasta quedar prácticamente reducido a cero. La mayor cantidad de norfloxacin degradado se da entre la segunda y tercera hora de reacción. También se puede apreciar el desplazamiento del pico a partir de la primera hora de reacción debido al cambio de pH que se produce.

Como se observa a partir de la Figura 20, el pH rápidamente aumenta durante la primera hora de reacción hasta alcanzar un valor próximo a 8,2 en el que permanece prácticamente constante. Como se ha comentado anteriormente, el norfloxacin posee dos pK_a (6,22 y 8,5) y utilizando los diagramas de formación de especies (Figura 13) se puede deducir que:

- A tiempo cero, el pH se sitúa alrededor de 4,1, por lo que la especie predominante será el norfloxacin totalmente protonado.
- Conforme avanza el tiempo de reacción, el pH se sitúa alrededor de 8,4. El pH se encuentra muy cercano al pH al que se da el equilibrio entre la especie desprotonada y la especie con un solo protón (8,51). La especie con un protón se encuentra en un 56% mientras que la especie desprotonada en un 43,5%.

A partir del análisis del espectro de absorción (Figura 19) y utilizando la recta de calibrado (Figura 11) se han calculado las concentraciones de norfloxacin de cada muestra. Se ha optado por analizar la eliminación de norfloxacin y DQO para poder observar si en alguno de los ensayos se produce formación de compuestos intermedios, los cuales no podrían detectarse si solo se analizara la disminución de concentración de norfloxacin.

A la hora de representar las concentraciones, se ha optado por dividir todos los valores por el inicial para trabajar en tanto por 1, Figura 21. Para el cálculo de la DQO se ha utilizado el método descrito en el apartado 5.3 y, como en la representación de la concentración de norfloxacin, se ha optado por transformar los valores de DQO a tanto por uno (Figura 22).

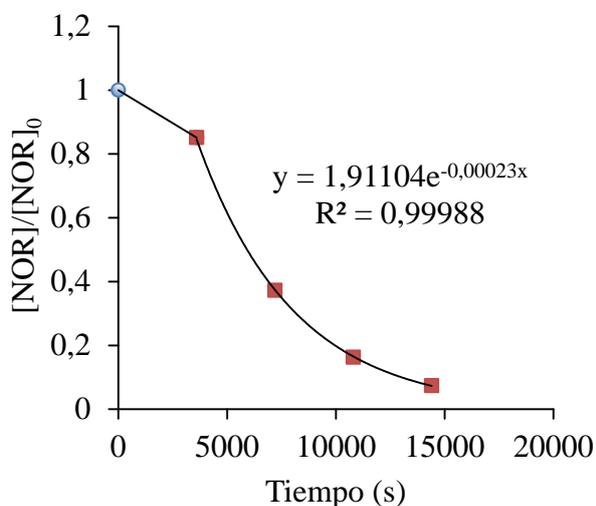


Figura 21. Evolución de C/C_0 frente al t a 2A

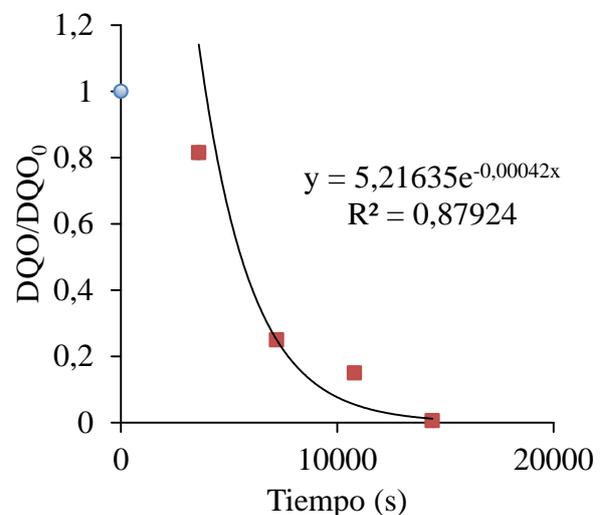


Figura 22. Evolución de DQO/DQO_0 frente al t a 2A

Analizando la Figura 21, el proceso de degradación comienza con una etapa de activación, que se distingue tanto en la disminución de la concentración de norfloxacin como en la de la DQO (Figura 22). Esta etapa, se caracteriza por poseer una conversión limitada y por no seguir una tendencia clara. La etapa de activación finaliza a los 60 minutos de reacción, el mismo tiempo que tarda el pH en estabilizarse alrededor de 8,2.

Una vez concluida la etapa de activación, la reducción de concentración adopta un comportamiento exponencial con un valor de $r^2=0,99$. Dicho comportamiento es el esperado, ya que la intensidad aplicada es superior a la límite calculada, 2 A frente a 0,19A. Por otro lado, el ajuste de la disminución de DQO no es tan bueno ($r^2=0,88$) porque el valor medido tras 4 horas de proceso es muy bajo. Esto puede deberse a que como el valor final de concentración de norfloxacin es muy pequeño, la DQO es muy baja, y el método utilizado para medir la DQO no es tan preciso a concentraciones tan pequeñas.

De las curvas anteriores (Figura 21 y Figura 22) se puede obtener el valor del exponente, tanto para la concentración como DQO, necesarios para poder obtener los coeficientes de transferencia de materia.

$$\varphi_{[Nor]} = 2.267 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

$$\varphi_{DQO} = 4,22 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

Del ajuste experimental obtiene el valor del exponente, necesario para poder calcular el coeficiente de transferencia de materia utilizando la ecuación (32) deducida en el apartado 4.2 , $k = 1,834 \times 10^{-5} m/s$ para la disminución de la concentración de norfloxacin y $3,613 \times 10^{-5} m/s$ para la disminución de DQO. Un valor muy superior al calculado a través del método de la densidad de corriente límite, $k = 3,94 \times 10^{-6} m/s$ (Tabla 5). Esta diferencia se debe a que al sobrepasar la intensidad límite se produce la oxidación y reducción del agua, generando una gran cantidad de hidrogeno y oxígeno gas que aumentan la turbulencia. Este hecho afecta claramente a la conversión del proceso.

La cantidad de reactivo que ha reaccionado se ha evaluado utilizando la conversión por paso y la conversión total. La conversión por paso permite determinar de una forma teórica a partir del coeficiente de transferencia de materia la cantidad de reactivo que reacciona cada vez que entra y sale del reactor, para su cálculo se ha utilizado la ecuación (33). La conversión por paso predicha utilizando el valor del coeficiente de transferencia obtenido por el método de la intensidad límite es bastante inferior al obtenido utilizando el coeficiente obtenido en esta experiencia, 0,005 frente a 0,022 ([Nor]) y 0,042 (DQO).

La conversión total hace referencia a la cantidad de reactivo que ha reaccionado durante el tiempo de ensayo y, para su cálculo, se ha utilizado la definición del grado de conversión (36) tomando el valor inicial y final de la cantidad de reactivo y de DQO respectivamente. La conversión total obtenida es muy elevada tanto para la disminución de la concentración de norfloxacin (0,92) como para la de DQO que es del 100%.

El rendimiento farádico total obtenido a partir de (42) es muy bajo, 0,006 para la disminución de la concentración de norfloxacin y 0,062 para la disminución de DQO. Solo una pequeña porción de la intensidad aplicada ha sido para la mineralización del norfloxacin. El resto, probablemente ha sido empleado para la oxidación/reducción del agua o para formar compuestos intermedios. La diferencia entre el rendimiento de la disminución de la concentración de norfloxacin y la DQO se debe a que la cantidad inicial de DQO es superior a la de norfloxacin por lo que según la ecuación (42), a mayor cantidad de reactivo eliminado, mayor rendimiento.

Para realizar un análisis más pormenorizado se ha representado el rendimiento farádico tras cada hora de reacción tanto para la eliminación de norfloxacin (Figura 23) como de DQO (Figura 24).

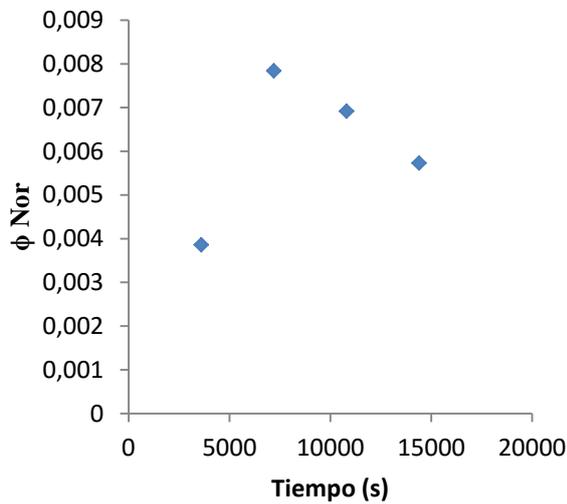


Figura 23. Rendimiento farádico de la mineralización de norfloxacin 2A

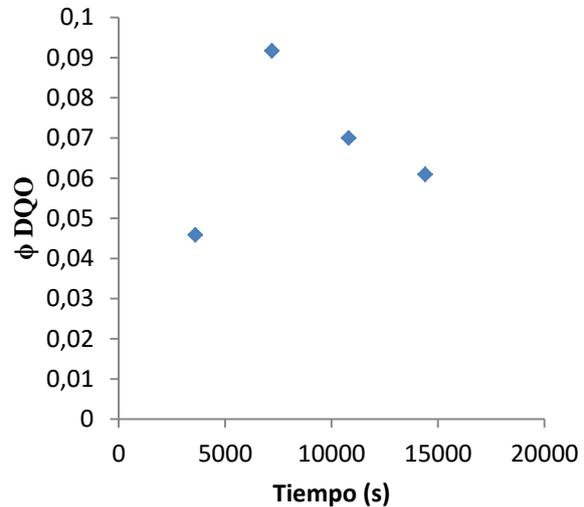


Figura 24. Rendimiento farádico de la disminución de DQO 2A

El rendimiento farádico tras cada hora de reacción depende de la cantidad de reactivo eliminado. Se observa que en la primera hora de reacción, la cual coincide con la etapa de activación, el rendimiento es muy bajo ya que de todas las etapas es en ésta en la que menos contaminante es eliminado. Después de la primera hora, el rendimiento aumenta hasta obtener un 0,78%. En las horas sucesivas el rendimiento disminuye gradualmente coincidiendo con el comportamiento exponencial de la eliminación de residuo, elevada eliminación al comienzo y una baja eliminación a tiempos elevados.

El rendimiento específico calculado a partir de (41) es de 0,008 g/lh tanto para la eliminación de norfloxacin como para la de DQO. El rendimiento es tan bajo debido a que se han empleado 4 horas para degradar una pequeña cantidad de norfloxacin.

El consumo específico de energía obtenido utilizando (44) es de $3,96 \times 10^4$ kWh/kg para la eliminación de norfloxacin y de $3,67 \times 10^4$ kWh/kg para la eliminación de DQO. Los valores obtenidos son muy elevados debido a que la concentración del contaminante tratado era muy reducida y el tiempo de reacción muy elevado.

A continuación se muestran los valores de los parámetros obtenidos del funcionamiento del reactor.

Parámetros obtenidos a partir del ajuste de la disminución de la concentración de norfloxacinó, Figura 21.

$$k_{\text{exp}} = 1,834 \cdot 10^{-5} \left(\frac{m}{s} \right)$$

$$k_{i\text{lim}} = 3,94 \cdot 10^{-6} \left(\frac{m}{s} \right)$$

$$X_{\text{total}} = 0,922$$

$$X_{\text{paso}}(k_{i\text{lim}}) = 0,005$$

$$X_{\text{paso}}(k_{\text{exp}}) = 0,022$$

$$\phi_{\text{farádico}} = 0,006$$

$$\eta = 0,008 \left(\frac{g}{L \cdot h} \right)$$

$$E_s = 3,96 \cdot 10^4 \left(\frac{kW \cdot h}{kg} \right)$$

Parámetros obtenidos a partir del ajuste de la disminución de la DQO, Figura 22.

$$k_{\text{exp}} = 3,613 \cdot 10^{-5} \left(\frac{m}{s} \right)$$

$$k_{i\text{lim}} = 3,94 \cdot 10^{-6} \left(\frac{m}{s} \right)$$

$$X_{\text{total}} = 1$$

$$X_{\text{paso}}(k_{i\text{lim}}) = 0,005$$

$$X_{\text{paso}}(k_{\text{exp}}) = 0,042$$

$$\phi_{\text{farádico}} = 0,062$$

$$\eta = 0,008 \left(\frac{g}{L \cdot h} \right)$$

$$E_s = 3,676 \cdot 10^4 \left(\frac{kW \cdot h}{kg} \right)$$

6.3 Ensayo 32 mg/L de Nor, 30 L/h y 1 A.

A continuación se van a presentar y analizar los resultados obtenidos de utilizar una disolución con una concentración de 32 mg/L de norfloxacin, un caudal de 30 L/h y aplicando una intensidad de 1 A.

Se va a proceder de igual forma que en el apartado anterior, por lo que se va a comenzar analizando el espectro de absorción (Figura 25) y la evolución del pH (Figura 26).

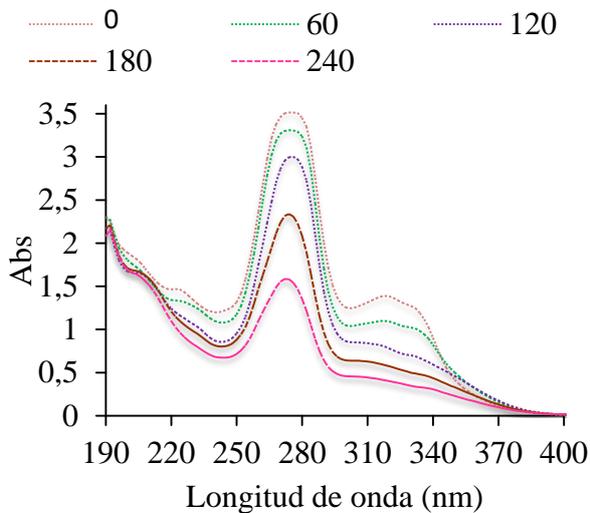


Figura 25. Espectro UV/vis de cada muestra, tiempo en minutos 1A

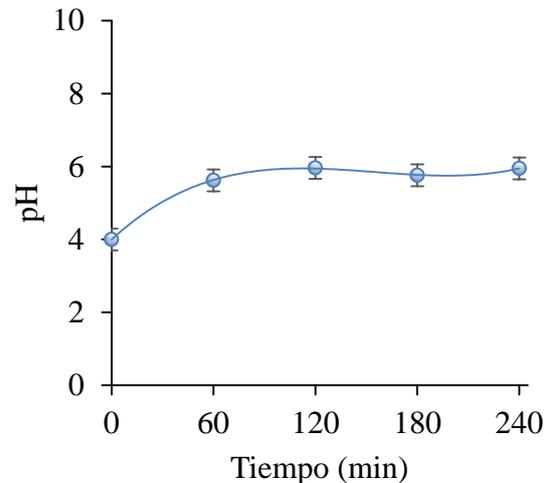


Figura 26. Evolución del pH con el tiempo 1A

Analizando el espectro de absorción (Figura 25) lo primero que se observa es que el barrido de la última muestra presenta el pico característico del norfloxacin y que no hay desplazamiento del mismo debido a que el cambio de pH no es tan notable. Por lo tanto, se puede decir que al aplicar una corriente de 1 A la mineralización es menor que aplicando 2A. La disminución de absorbancia en cada muestra es del mismo orden a excepción del primer salto, que probablemente se deba a la etapa de activación del electrodo.

En este caso el pH (Figura 26) se ha mantenido constante en un valor cercano a 5,8, analizándolo de igual forma que en el ensayo anterior:

- A tiempo cero el pH es de 4 y como sucedía en el ensayo anterior, la especie predominante es la que posee los dos protones sin disociar.
- Tras una hora de reacción el pH se establece en 6. El pH, según el gráfico de formación de especies, se encuentra muy cercano al pH de equilibrio entre la especie completamente protonada y la especie con un protón (6,22). La especie con dos protones se encuentra en un 62,3% y la especie con un solo protón en un 37,5%.

Igual que en el apartado anterior 6.2, se han obtenido los gráficos en tanto por uno de la disminución de la concentración de norfloxacin (Figura 27) y de DQO (Figura 28).

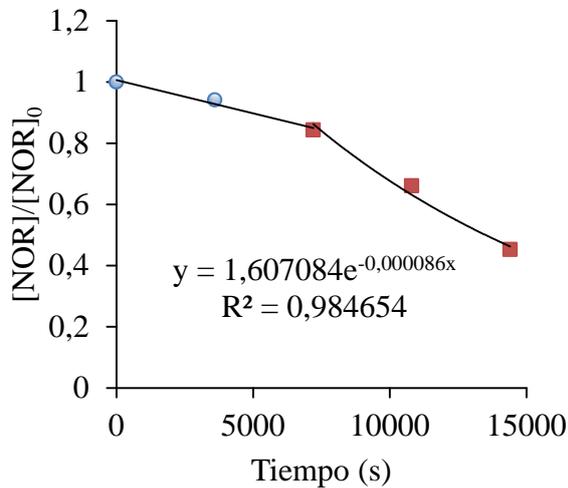


Figura 27. Evolución de la concentración de Nor con el tiempo 1A

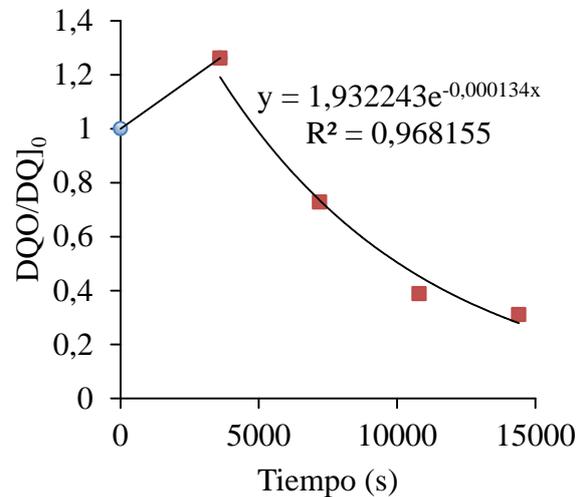


Figura 28. Evolución de la DQO con el tiempo 1A

En la evolución de la concentración de norfloxacin (Figura 27) con el tiempo se observa que, en este caso, el periodo de activación es superior al del ensayo con 2 A. Comparando con la evolución de DQO (Figura 28) se puede observar que tras la primera hora de reacción se produce un aumento de la DQO. Esto puede deberse a la formación de compuestos intermedios que se forman durante la etapa de activación. Posteriormente, la evolución de ambos gráficos adopta un carácter exponencial (valor de r^2 alrededor de 0,97).

De las curvas anteriores (Figura 27 y Figura 28) se puede obtener el valor del exponente tanto para la disminución de concentración de norfloxacin como DQO.

$$\varphi_{[Nor]} = 8,65 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\varphi_{DQO} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Los coeficientes de transferencia de materia obtenidos del ajuste experimental de la concentración ($k = 6,95 \times 10^{-6} \text{ m/s}$) y del de la DQO ($k = 1,08 \times 10^{-5} \text{ m/s}$) son superiores al obtenido a través del método de la densidad de corriente límite ($k = 3,94 \times 10^{-6} \text{ m/s}$). En este caso, la intensidad aplicada es de 1 A, inferior a la intensidad aplicada en el ensayo anterior. Por lo que la diferencia con la intensidad límite es menor y la generación de gases será menor, contribuyendo en menor medida al aumento de turbulencia.

La conversión para esta intensidad es mucho menor que en el caso anterior, 0,55 para la concentración de norfloxacin y 0,69 para la DQO. La conversión por paso también es menor y bastante más cercana a la obtenida mediante el método de la densidad de corriente límite, 0,008 en lugar de 0,005.

Los siguientes gráficos (Figura 29 y Figura 30) muestran la evolución del rendimiento farádico de la eliminación de norfloxacin y DQO.

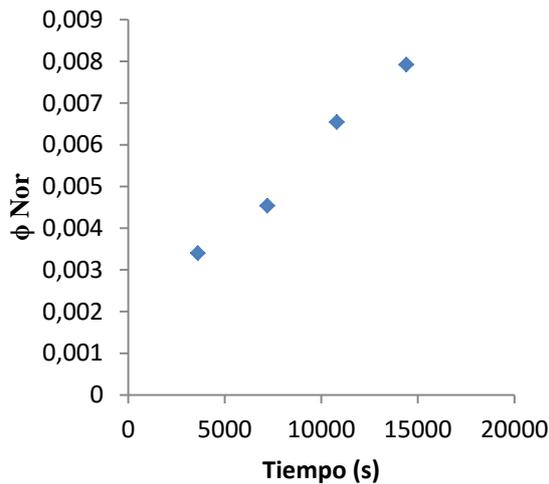


Figura 29. Rendimiento farádico de la mineralización de norfloxacin 1A

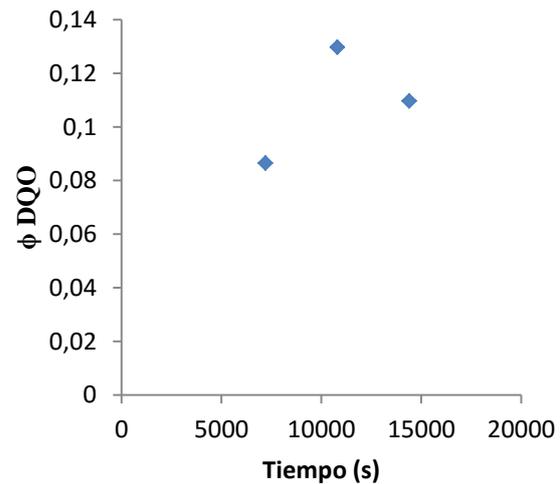


Figura 30. Rendimiento farádico de la disminución de DQO 1A

El rendimiento farádico total, 0,008 para la disminución de la concentración de norfloxacin y 0,011 para la disminución de la DQO, es mayor que en el ensayo anterior. Esto se debe a que la intensidad aplicada es menor pero superior a la intensidad límite, de forma que la contribución de la intensidad a la generación de reacciones secundarias es menor.

El rendimiento farádico tras cada hora de reacción para la eliminación de norfloxacin crece linealmente. Las dos primeras horas, que corresponden con la etapa de activación del electrodo, el rendimiento es menor que en las horas siguientes. Analizando el rendimiento de la eliminación de la DQO se observa que tras la primera hora de experiencia, el rendimiento es negativo. Esto se debe a que en la etapa de activación se han formado compuestos intermedios provocando un aumento en la DQO. A partir de la segunda hora, el rendimiento es superior al rendimiento correspondiente a la etapa de activación.

El rendimiento específico es menor que el obtenido en el ensayo anterior, 0,005 g/Lh para la eliminación de norfloxacin y 0,007 g/Lh para la eliminación de DQO. Al utilizar una menor intensidad, la conversión durante el tiempo de reacción es menor por lo que el valor de rendimiento también disminuirá con respecto al ensayo de 2 A.

En este caso, como se ha empleado una intensidad menor que en el ensayo anterior, el consumo específico de energía desciende a pesar de que la conversión es menor. Se obtiene un valor de $1,99 \times 10^4$ kWh/kg para la eliminación de norfloxacin y $1,44 \times 10^4$ kWh/kg para la degradación de DQO.

A continuación se muestran los parámetros de funcionamiento del reactor obtenidos a partir del ajuste realizado:

Parámetros obtenidos a partir del ajuste de la disminución de la concentración de norfloxacin, Figura 27.

$$k_{\text{exp}} = 6,949 \cdot 10^{-6} \left(\frac{m}{s} \right)$$

$$k_{i\text{lim}} = 3,94 \cdot 10^{-6} \left(\frac{m}{s} \right)$$

$$X_{\text{total}} = 0,55$$

$$X_{\text{paso}}(k_{i\text{lim}}) = 0,005$$

$$X_{\text{paso}}(k_{\text{exp}}) = 0,008$$

$$\phi_{\text{farádico}} = 0,008$$

$$\eta = 0,005 \left(\frac{g}{L \cdot h} \right)$$

$$E_s = 1,993 \cdot 10^4 \left(\frac{kW \cdot h}{kg} \right)$$

Parámetros obtenidos a partir del ajuste de la disminución de la DQO, Figura 28.

$$k_{\text{exp}} = 1,079 \cdot 10^{-5} \left(\frac{m}{s} \right)$$

$$k_{i\text{lim}} = 3,94 \cdot 10^{-6} \left(\frac{m}{s} \right)$$

$$X_{\text{total}} = 0,69$$

$$X_{\text{paso}}(k_{i\text{lim}}) = 0,005$$

$$X_{\text{paso}}(k_{\text{exp}}) = 0,013$$

$$\phi_{\text{farádico}} = 0,011$$

$$\eta = 0,007 \left(\frac{g}{L \cdot h} \right)$$

$$E_s = 1,442 \cdot 10^4 \left(\frac{kW \cdot h}{kg} \right)$$

6.4 Ensayo 32 mg/L, 30 L/h y 0,5 A.

Para analizar los resultados del ensayo se va a proceder de igual forma que en los apartados anteriores.

En primer lugar se va a analizar la evolución del espectro de absorción (Figura 31) y la evolución del pH (Figura 32) con el tiempo.

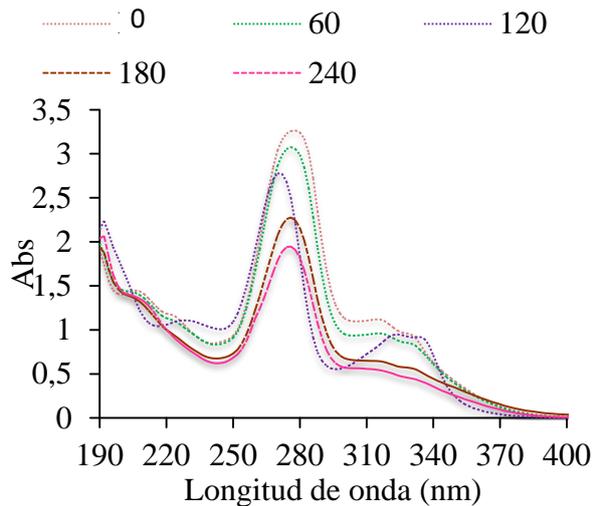


Figura 31. Espectro UV/vis de cada muestra, tiempo en minutos 0,5 A

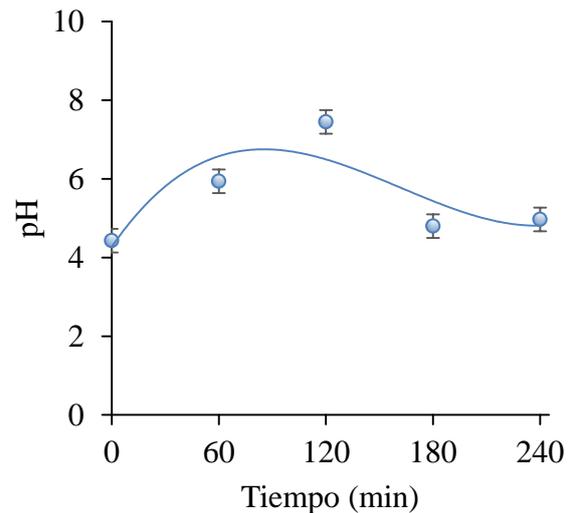


Figura 32. Evolución del pH con el tiempo 0,5 A

Analizando el espectro de absorción (Figura 31) se puede observar que en este caso, aplicando una intensidad de 0,5 A, los saltos tras cada hora de reacción son menores que en los casos anteriores. En el espectro de la muestra de la tercera hora de reacción se puede apreciar un pequeño desplazamiento del pico correspondiente con la longitud de onda máxima del norfloxacin y el desacoplamiento de los picos del espectro alrededor de los 320 nm debido al cambio brusco de pH.

El espectro de la muestra tras cuatro horas de reacción revela una gran cantidad de norfloxacin, siendo el pico a 272 nm bastante pronunciado.

La evolución del pH con el tiempo (Figura 32) es errática, no alcanza un valor estable como pasa con los ensayos anteriores. Se puede observar que el máximo de pH coincide con el desacople de los picos en el espectro de absorción. A partir de ese momento el pH disminuye y vuelve a aumentar. Procediendo de igual forma que se ha analizado la desprotonación del norfloxacin en los casos anteriores se puede deducir que a tiempo cero, con un pH igual a 4, la especie predominante es el norfloxacin totalmente protonado. Conforme avanza el tiempo de reacción el pH oscila entre 6, 7,45 y 5.

- A pH 6 la distribución de especies es de un 62,32% para la especie totalmente protonada, un 37,55% para la especie con un protón y de un 0,12% para la especie desprotonada.

- A pH 7,45 la especie totalmente protonada se encuentra en un 4,56% mientras que la especie con un protón se encuentra en un 86,94% y la especie sin protones en un 8,5%.
- A pH 5 la especie predominante es la que se encuentra totalmente protonada (94,31%) y el resto corresponde a la especie que posee un solo protón.

A continuación se presenta la evolución de la concentración de norfloxacin (Figura 33) y de DQO (Figura 34) en tanto por uno con el tiempo obtenida a partir del espectro de absorción (Figura 31) y los análisis de DQO.

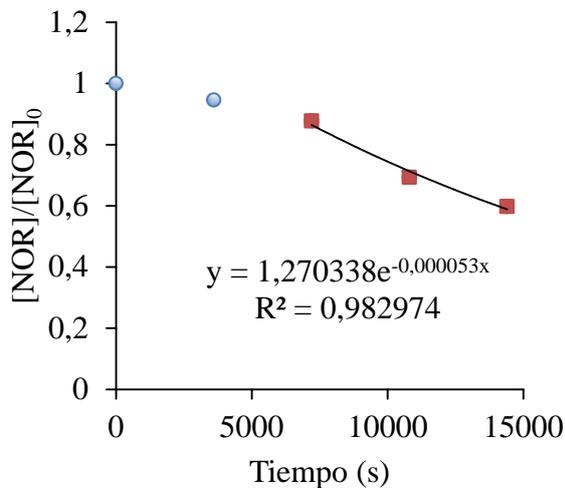


Figura 33. Evolución de la concentración de Nor con el tiempo 0,5A

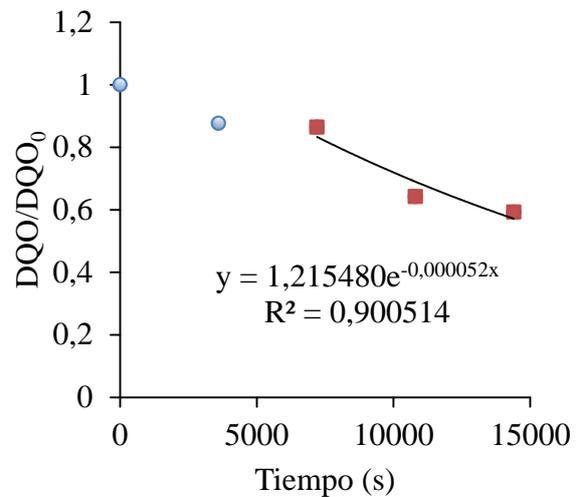


Figura 34. Evolución de la DQO con el tiempo 0,5A

Aplicando 0,5 A, la evolución de la concentración de norfloxacin es bastante similar al de la DQO. Ambos poseen un periodo de activación del electrodo de dos horas y el exponente del ajuste experimental es muy similar.

De las curvas anteriores (Figura 33 y Figura 34) se puede obtener el valor del exponente tanto para la eliminación de norfloxacin como para de la DQO.

$$\varphi_{[Nor]} = 5,34 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

$$\varphi_{DQO} = 5,24 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

Los coeficientes de transferencia de materia obtenidos a partir del ajuste exponencial (32) son más pequeños que los obtenidos en ensayos con mayores intensidades ($k = 4,2 \times 10^{-6} m/s$). En este caso son muy similares al obtenido utilizando el método de la densidad de corriente límite ($k = 3,94 \times 10^{-6} m/s$). Esto quiere decir que, para esta intensidad, la turbulencia viene establecida en mayor medida por el caudal y no por la formación de hidrógeno y oxígeno gas. Aun así, el valor obtenido en este ensayo es superior al coeficiente calculado a partir de la intensidad límite debido a la formación de burbujas.

La conversión es la menor de los tres ensayos, 0,4 tanto para la concentración como para la DQO. Las conversiones por paso son prácticamente iguales a la obtenida utilizando el coeficiente de transporte de materia obtenido utilizando el método de la densidad de corriente límite, 0,005.

Los siguientes gráficos (Figura 35 y Figura 36) muestran la evolución del rendimiento farádico de la eliminación de norfloxacino y DQO.

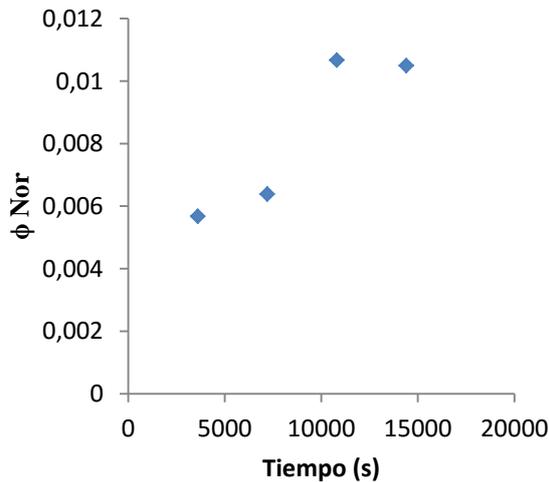


Figura 35. Rendimiento farádico de la mineralización de norfloxacino 0,5A

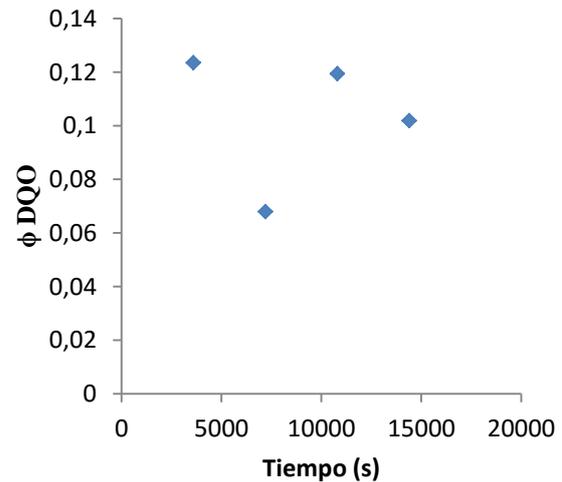


Figura 36. Rendimiento farádico de la disminución de DQO 0,5A

En este caso, para la degradación de norfloxacino (Figura 35), el rendimiento farádico es casi constante en la etapa de activación (0,6%) y constante también en las horas sucesivas con un valor de 1%. Analizando el rendimiento de la degradación de la DQO (Figura 36), en la primera hora de reacción el rendimiento es del mismo orden que tras tres y cuatro horas de reacción (alrededor del 1%).

El rendimiento farádico total es superior a los ensayos anteriores, 0,01 para la disminución de la concentración y 0,1 para la disminución de DQO. Que el rendimiento farádico sea el más elevado se debe a que la intensidad aplicada (0,5A) es la más cercana a la intensidad límite (0,19 A) por lo que las reacciones secundaria se darán en menor medida.

Por el contrario, el rendimiento específico es el más bajo obtenido de todos los ensayos (0,003 g/Lh para norfloxacino y DQO). Para un mismo tiempo de reacción, aplicando 0,5 A, la conversión ha sido la menor obtenida por lo que el rendimiento será también menor a los obtenidos con intensidades mayores.

El consumo específico de energía también ha sido el más bajo obtenido de los ensayos realizados, $9,61 \times 10^3$ kWh/kg tanto para la eliminación de norfloxacino como para la degradación de DQO. Esto se debe a que la intensidad aplicada ha sido la menor de los tres ensayos realizados.

A continuación se muestran los parámetros de funcionamiento del reactor obtenidos a partir del ajuste realizado:

Parámetros obtenidos a partir del ajuste de la disminución de la concentración de norfloxacinó, Figura 33.

$$k_{\text{exp}} = 4,283 \cdot 10^{-6} \left(\frac{m}{s} \right)$$

$$k_{i\text{lim}} = 3,94 \cdot 10^{-6} \left(\frac{m}{s} \right)$$

$$X_{\text{total}} = 0,398$$

$$X_{\text{paso}}(k_{i\text{lim}}) = 0,005$$

$$X_{\text{paso}}(k_{\text{exp}}) = 0,00512$$

$$\phi_{\text{farádico}} = 0,01$$

$$\eta = 0,003 \left(\frac{g}{L \cdot h} \right)$$

$$E_s = 9,613 \cdot 10^3 \left(\frac{kW \cdot h}{kg} \right)$$

Parámetros obtenidos a partir del ajuste de la disminución de la DQO, Figura 34.

$$k_{\text{exp}} = 4,203 \cdot 10^{-6} \left(\frac{m}{s} \right)$$

$$k_{i\text{lim}} = 3,94 \cdot 10^{-6} \left(\frac{m}{s} \right)$$

$$X_{\text{total}} = 0,407$$

$$X_{\text{paso}}(k_{i\text{lim}}) = 0,005$$

$$X_{\text{paso}}(k_{\text{exp}}) = 0,005$$

$$\phi_{\text{farádico}} = 0,104$$

$$\eta = 0,003 \left(\frac{g}{L \cdot h} \right)$$

$$E_s = 9,752 \cdot 10^3 \left(\frac{kW \cdot h}{kg} \right)$$

6.5 Comparaciones 32 mg/L y 30 L/h.

Para comparar como varía la cinética de reacción según la intensidad aplicada se han representado las diferentes cinéticas obtenidas en un mismo gráfico. En la Figura 37 se han representado las cinéticas de eliminación de norfloxacino y en la Figura 38 las de la eliminación de DQO.

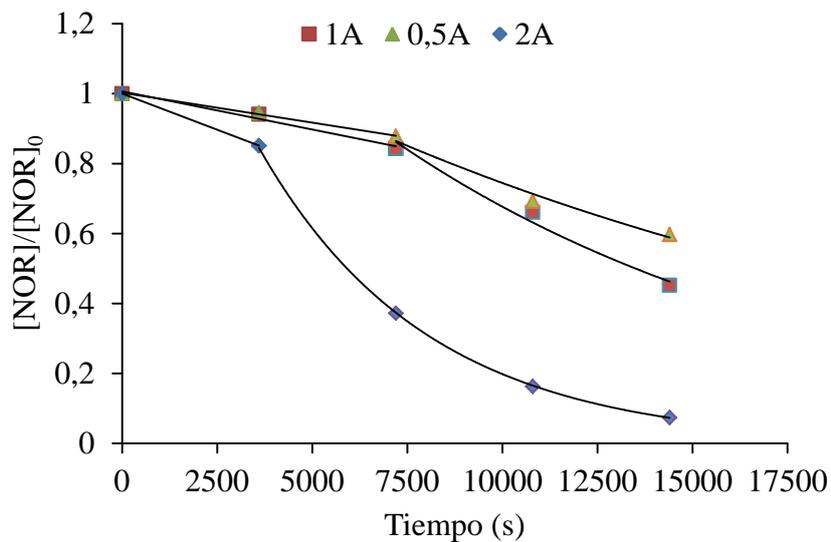


Figura 37. Evolución de la concentración de Nor con el tiempo

Analizando la Figura 37 se observa que a medida que disminuye la intensidad aplicada, la velocidad de reacción disminuye. El ensayo que experimenta una mayor y más rápida eliminación de norfloxacino es el realizado aplicando una intensidad de 2 A, que tras dos horas de reacción alcanza una concentración de norfloxacino (0,37) inferior a los obtenidos tras cuatro horas de reacción aplicando una intensidad de 1 A y 0,5 A, 0,45 y 0,6 respectivamente.

Existe una gran diferencia entre el ensayo realizado aplicando 2 A y los realizados aplicando 1 A y 0,5 A en cuanto a la velocidad de reacción y contaminante eliminado. Aplicando 2 A, la velocidad de reacción es claramente superior al resto alcanzándose un valor final de concentración muy bajo (0,073). En cambio, los ensayos realizados aplicando una intensidad de 1 A y 0,5 A poseen una velocidad de reacción y valores finales de concentración muy similares, 0,45 y 0,6 respectivamente.

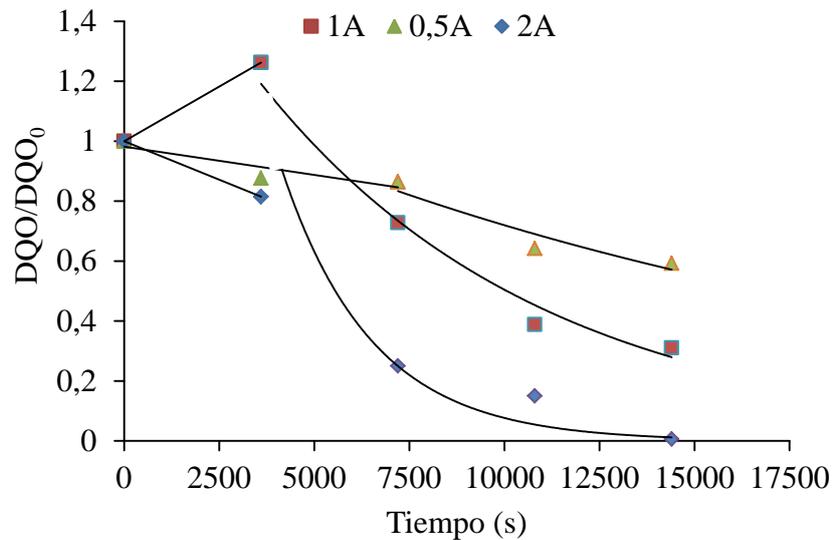


Figura 38. Evolución de la DQO con el tiempo

Analizando las cinéticas de eliminación de la DQO se puede observar que, a diferencia de lo observado en la eliminación de norfloxacin, sí existe diferencia aparente entre los ensayos realizados aplicando distinta intensidad. La mayor eliminación de la DQO se ha realizado aplicando una intensidad de 2 A permitiendo eliminar la totalidad de la DQO. La segunda mayor eliminación, con un 0,69 de la DQO eliminada, tiene lugar cuando se aplica una intensidad de 1 A. También hay que apuntar que en la primera hora de reacción se produce un aumento de la DQO debido, probablemente, a la formación de especies intermedias. Y por último, la menor eliminación de la DQO (0,41) se produce cuando se realiza el ensayo aplicando una intensidad de 0,5 A. Por lo que puede afirmar que se produce el mismo comportamiento que para la eliminación de norfloxacin, mayor eliminación cuanto mayor es la intensidad aplicada.

En los gráficos de eliminación de norfloxacin (Figura 37) y de la DQO (Figura 38) se observa una primera etapa no exponencial, dicha etapa puede tener relación con el pH o tratarse de una etapa de activación. El pH inicial se sitúa en 4 y la duración de la etapa coincide con lo que tarda en estabilizarse el pH y la pendiente también coincide con la diferencia entre el pH inicial y el pH de estabilización. Por otro lado, también se ha observado que el tiempo de la etapa de activación del electrodo aumentaba conforme disminuía la intensidad aplicada.

Durante la etapa de activación las impurezas de grafito son oxidadas a CO_2 dejando una superficie que solo posee carbono con enlace C-sp³ (diamante). Existen estudios que establecen que la forma más expeditiva para activar el electrodo es sumergiéndolo en H_2SO_4 0,5M y aplicando una intensidad de 1,83 mA/cm². Aunque también se ha demostrado que se puede activar el electrodo aplicando una intensidad a la cual se formen radicales hidroxilo, siendo este método el utilizado en este TFG [21,22].

A continuación se presenta un gráfico (Figura 39) que relaciona los valores obtenidos del coeficiente de transferencia de materia con la intensidad aplicada.

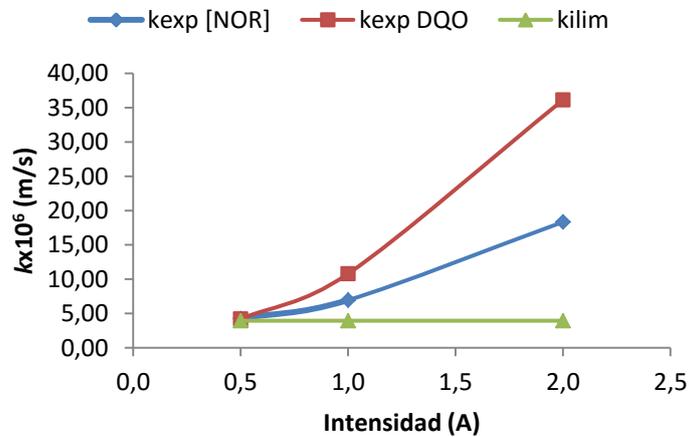


Figura 39. Evolución de k

El valor del coeficiente de transferencia de materia disminuye conforme disminuye la intensidad aplicada, pasando de $1,83 \times 10^{-5}$ m/s a 2A a $4,2 \times 10^{-6}$ m/s a 0,5A para la eliminación de norfloxacino y de $3,61 \times 10^{-5}$ m/s a 2A a $4,2 \times 10^{-6}$ m/s 0,5A para la degradación de DQO. Comparando con el valor obtenido utilizando el método de la densidad de corriente límite ($3,94 \times 10^{-6}$ m/s) se puede ver como los valores obtenidos en las experiencias son superiores. Las intensidades aplicadas son superiores a la intensidad límite (0,19A) por lo que se produce la oxidación y reducción del agua formando O_2 y H_2 , que generan un aumento de la turbulencia. Cuanto mayor sea la intensidad aplicada, mayor será dicha reacción, generando más gas e incidiendo en un mayor grado en la turbulencia del sistema y por ende, en el coeficiente de transferencia de materia.

Como consecuencia de la disminución del coeficiente de transferencia de materia y de la intensidad aplicada, la conversión de cada ensayo disminuye obteniéndose un 92% a 2 A, 55% a 1 A y 40% a 0,5 A para la eliminación de norfloxacino mientras que para la eliminación de DQO se obtiene un 100% a 2 A, un 69% a 1 A y un 40% a 0,5 A. El coeficiente está directamente relacionado con la velocidad de reacción por operar en la región de transferencia de materia, por lo que a mayor coeficiente de transferencia de materia, mayor conversión se obtiene. Por otro lado, a mayor intensidad se produce una mayor cantidad de peróxido de hidrógeno (8) y ácido peroxodisulfúrico (11), los cuales también participan en los procesos de mineralización del contaminante.

El rendimiento farádico, encargado de medir la eficiencia de la corriente para la reacción deseada, aumenta conforme disminuye la intensidad aplicada. En los ensayos realizados siempre se ha operado por encima de la intensidad límite, por lo que cuanto mayor sea la diferencia entre la intensidad aplicada y la intensidad límite, menor será el rendimiento farádico. Aplicando 0,5A se consigue un rendimiento del 1% para la eliminación de norfloxacino y del 10,4% para la eliminación de materia orgánica, mientras que para el ensayo de 2A los rendimientos son del 0,6% y del 4,8% respectivamente.

El rendimiento específico sigue una tendencia opuesta al rendimiento farádico, disminuye conforme disminuye la intensidad aplicada. La conversión influye directamente en este parámetro y, como la conversión disminuye conforme disminuye la intensidad aplicada, el rendimiento específico también. Cuando se aplica una intensidad de 2 A el rendimiento es de 0,008 g/Lh y cuando se aplica una intensidad de 0,5 A, el rendimiento disminuye hasta obtener 0,003 g/Lh.

En la misma línea que el rendimiento específico, el consumo específico de energía también disminuye conforme lo hace la intensidad aplicada. El consumo específico para la eliminación de norfloxacino obtenido cuando se aplica una intensidad de 2A es de $3,96 \times 10^4$ kWh/kg mientras que cuando se aplica una intensidad de 0,5A el consumo obtenido es de $9,63 \times 10^3$ kWh/kg. Sin embargo, a pesar de que el valor de consumo disminuye cuando se aplica una intensidad de 0,5 A, los valores obtenidos son muy elevados. La alta intensidad aplicada durante un largo periodo de tiempo para eliminar reactivos en una concentración muy baja, provoca que el consumo específico se dispare.

El tiempo de residencia obtenido es de 0,4 minutos, por lo que una porción diferencial de fluido introducido tarda 0,4 minutos en salir del reactor.

A partir del tiempo de residencia se puede obtener el tiempo espacial según la ecuación (46), $2,5 \text{ min}^{-1}$. Con esta configuración el reactor es capaz de procesar 2,5 veces su volumen en un minuto.

Para calcular el número de veces que la disolución ha circulado a través del reactor se parte del tiempo de residencia y del tiempo total de reacción (34). Por lo tanto, el número de veces que se ha recirculado la disolución es de 600.

A continuación se va a analizar cómo ha variado la resistencia óhmica total del reactor para cada intensidad aplicada. Los valores obtenidos de voltaje son los recopilados en la Tabla 6.

Tabla 6. Evolución del voltaje de reactor para cada intensidad

Tiempo (s)	E 2A (V)	E 1A (V)	E 0,5A (V)
0	31,1	24,1	13,9
3600	31,1	20,6	12,8
7200	30,2	21,3	13,2
10800	31,1	20,5	13,2
14400	29,8	21,0	13,2

El voltaje del reactor se mantiene constante con el tiempo para cada intensidad. A 2 A el voltaje se mantiene constante alrededor de los 31V, a 1 A sobre 21 V y a 0,5 A sobre los 13,2 V.

La ley de Ohm (14) permite relacionar el voltaje y la intensidad aplicada con la resistencia eléctrica que opone el reactor. Por lo tanto, con los valores de intensidad y voltaje conocidos se puede obtener la resistencia del reactor a cada intensidad.



$$R_{2A} = \frac{31V}{2A} = 15,5\Omega$$

$$R_{1A} = \frac{21V}{1A} = 21\Omega$$

$$R_{0,5A} = \frac{13,2V}{0,5A} = 26,4\Omega$$

Como se puede observar, la resistencia del total del reactor aumenta conforme disminuye la intensidad. Al aplicar una mayor intensidad la conductividad de la disolución aumenta debido a que la generación de gases produce un mayor efecto de mezcla, lo que se traduce en un mayor movimiento de los iones dentro del reactor de forma que la conductividad de la disolución aumenta y la resistencia total del reactor disminuye.

CAPÍTULO 7. Conclusiones

El objetivo del presente TFG es la caracterización de un reactor electroquímico equipado con un ánodo BDD aplicado a la eliminación de un compuesto catalogado como contaminante emergente. Este objetivo global se ha alcanzado a partir de varios objetivos parciales: se ha obtenido una correlación que permite obtener los valores del coeficiente de transferencia de materia y se han calculado los parámetros del reactor a 3 intensidades diferentes fijando un caudal y una concentración inicial.

Una vez analizados todos los resultados se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Se ha conseguido obtener una correlación que permite obtener los valores del coeficiente de transferencia de materia para régimen laminar:

$$Sh = 1,82 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{1/2}$$

- Se ha contrastado que cuando se aplica una intensidad mayor, mayor y más rápida es la eliminación tanto de norfloxacinó como de DQO. Aplicando una intensidad de 2 A se ha conseguido obtener una conversión del 92% para la eliminación de norfloxacinó y de un valor cercano al 100% para la eliminación de DQO.
- Se ha observado que a medida que aumenta la intensidad, el valor de los coeficientes de transferencia de materia aumentan con respecto al valor obtenido a través del método de las intensidades de corriente debido al incremento de formación de gases que aumenta la turbulencia del sistema.
- El rendimiento farádico obtenido es muy bajo en todos los ensayos realizados, el más destacable es el obtenido cuando se operaba a una intensidad de 0,5 A: un 1% para la disminución de norfloxacinó y 10,4% para la reducción de DQO.
- El rendimiento específico calculado, al igual que el rendimiento farádico, es muy pequeño. El más destacable de las experiencias realizadas es el obtenido aplicando 2 A, 0,008 g/Lh.
- El consumo específico determinado es muy elevado en los tres casos, siendo el más bajo el obtenido aplicando una intensidad de 0,5 A, $9,63 \times 10^3$ kWh/kg.

Finalmente, tras el análisis de los resultados, se puede afirmar que el reactor es capaz de eliminar el contaminante emergente escogido con el inconveniente de que el consumo energético es muy elevado. Para poder determinar la configuración más económica haría falta realizar más ensayos modificando la velocidad espacial, para determinar si recirculando la disolución un mayor número de veces se obtienen mejores resultados. Y una vez obtenidos los resultados, elaborar un estudio para determinar si es más económico aplicar una densidad de corriente elevada durante un corto periodo de tiempo o aplicar una densidad de corriente menor durante un periodo más largo de tiempo.



CAPÍTULO 8. Bibliografía

- [1] R. Naidu, V.A. Arias Espana, Y. Liu, J. Jit, Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management, *Chemosphere*. 154 (2016) 350–357. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.03.068.
- [2] A. Kapałka, G. Fóti, C. Comninellis, Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem*. 38 (2008) 7–16. doi:10.1007/s10800-007-9365-6.
- [3] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M.A. Rodrigo, C. Comninellis, Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) D79. doi:10.1149/1.1553790.
- [4] M.A.Q. Alfaro, S. Ferro, C.A. Martínez-Huitle, Y.M. Vong, Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 227–236. doi:10.1590/S0103-50532006000200003.
- [5] M. Panizza, G. Cerisola, Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6541–6569. doi:10.1021/cr9001319.
- [6] B.P.. Pleskov, Y. V.; Krotova, M.D.; Bouilov, L.L.; Spitsyn, No Title, *Electroanal. Chem.* 19 (1987) 228.
- [7] S. Ferro, A. De Battisti, I. Duo, C. Comninellis, W. Haenni, A. Perret, Chlorine Evolution at Highly Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2614. doi:10.1149/1.1393578.
- [8] Fvasconcellos, Wikimedia Commons, (n.d.).
- [9] M.S.& Dohme, Tablets Noroxin (Norfloxacin), US Food Drug Adm. (n.d.).
- [10] M.J. (ed. . O'Neil, *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2006.
- [11] A.M.-D.A.R.F.-A. Gloria Teijon, Lucila Candela, Karim Tamoh, Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain), (n.d.).
- [12] R.N. Hull, S. Kleywegt, J. Schroeder, Risk-based screening of selected contaminants in the Great Lakes Basin, *J. Great Lakes Res.* 41 (2015) 238–245. doi:10.1016/j.jglr.2014.11.013.
- [13] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res.* 72 (2014) 3–27. doi:10.1016/j.watres.2014.08.053.
- [14] E. Estévez, M. Del, C. Cabrera, A. Molina-Díaz, J. Robles-Molina, P. Palacios-Díaz, Screening of emerging contaminants and priority substances (2008/105/EC) in reclaimed water for irrigation and groundwater in a volcanic aquifer (Gran Canaria, Canary Islands, Spain), (2012). doi:10.1016/j.scitotenv.2012.06.031.
- [15] J.E. Renew, C.H. Huang, Simultaneous determination of fluoroquinolone, sulfonamide, and trimethoprim antibiotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography-electrospray mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* (2004). doi:10.1016/j.chroma.2004.05.056.



- [16] UPM, Cap.2.-Reactores simples MODELOS DE REACTORES SIMPLES, (n.d.).
- [17] A.. Fallis, Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater 1998., J. Chem. Inf. Model. 53 (2013) 1689–1699. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [18] J.R. Selman, C.W. Tobias, Mass-Transfer Measurements by the Limiting-Current Technique, Adv. Chem. Eng. 10 (1978) 211–318. doi:10.1016/S0065-2377(08)60134-9.
- [19] E.L. Cussler, Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 1997. doi:10.1017/CBO9780511805134.010.
- [20] A.T. Bell, J. Bridgwater, L.G. Leal, M. Morbidelli, S.I. Sandler, M.L. Schuler, et al., Principles of Chemical Separations with Environmental Applications, (n.d.).
- [21] A. Medel, E. Bustos, L.M. Apátiga, Y. Meas, Surface Activation of C-sp 3 in Boron-Doped Diamond Electrode, (n.d.). doi:10.1007/s12678-013-0158-x.
- [22] G.R. Salazar-Banda, A.E. De Carvalho, L.S. Andrade, @bullet Romeu, C. Rocha-Filho, L.A. Avaca, On the activation and physical degradation of boron-doped diamond surfaces brought on by cathodic pretreatments, (n.d.). doi:10.1007/s10800-010-0139-1.
- [23] J. Atkins, Peter & de Paula, Physical Chemistry 9th Edition, 2006.





PRESUPUESTO



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Aplicación de un reactor electroquímico



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



Presupuesto

Consideraciones previas.....	1
Justificación de precios. Unidades de obra	3
Presupuesto.....	8
Resumen del Presupuesto.....	10



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Aplicación de un reactor electroquímico



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



Consideraciones previas.

Para la realización del presupuesto se han tenido en cuenta las siguientes cuestiones:

- El consumo de luz, gas, limpieza, etc se incluye en el apartado de “Gastos Generales”.
- Como se trata de un trabajo de fin de grado se considera que no existe beneficio industrial.
- Se consideran nulos los costes indirectos.
- Los precios no incluyen IVA (21%) puesto que el IVA se calcula a partir del Presupuesto de Ejecución por contrata.
- Para calcular el coste de algunos equipos no se ha considerado el precio de compra, por no haberse adquirido específicamente para este TFG, se ha utilizado un valor amortizado. Para calcular la amortización se ha considerado una vida útil de 10 años y que cada año posee 250 días laborables. El valor residual es de 0 euros y para efectos de cálculo la pérdida de valor es lineal. Se ha añadido un asterisco (*) en la descripción del producto para señalar a que equipos se les ha aplicado un valor amortizado.
- El software se ha amortizado considerando considerado una vida útil de 10 años y que cada año posee 250 días laborables. El valor residual es de 0 euros y para efectos de cálculo la pérdida de valor es lineal.





01.03
000003

u Degradación de Norfloxacinó

Elementos necesarios para llevar a cabo los ensayos de degradación de Norfloxacinó

10,000	u	Pastilla de Norfloxacinó 400mg	0,80	8,00	
15,000	u	Botella de LDPE de 100 mL	1,02	15,30	
				Clase Material	23,30
				Med. aux. y Resto obra	
				Total partida	23,30

Asciende el precio total a la expresada cantidad de: VEINTITRES EUROS CON TREINTA CÉNTIMOS

01.04
000004

u Análisis de la Demanda química de oxígeno y UV/Vis

Elementos necesarios para realizar un análisis de DQO y obtener el espectro UV/vis de las muestras.

1,000	u	Plata Sulfato solución 10 g/l en Ácido sulfúrico 1L	73,07	73,07	
1,000	u	Potasio Dicromato 0,005 mol/l con 20 g/l de Mercurio(II) Sulfato 1L	25,14	25,14	
8,000	u	Viales para DQO	12,71	101,68	
2,000	u	Cubeta de cuarzo 1mm	45,90	91,80	
17,000	d	Termoreactor para DQO*	0,29	4,93	
17,000	d	Espectrofotómetro UV/Vis*	4,18	71,06	
				Clase Maquinaria	75,99
				Clase Material	291,69
				Med. aux. y Resto obra	
				Total partida	367,68

Asciende el precio total a la expresada cantidad de: TRESCIENTOS SESENTA Y SIETE EUROS CON SESENTA Y OCHO CÉNTIMOS



Capítulo: 02

Materiales auxiliares

02.01
000001

Vidrio de laboratorio

Material de vidrio utilizado durante el TFG

4,000	u	Vaso de precipitados	1,96	7,84
3,000	u	Matraz aforado 50 mL	2,29	6,87
2,000	u	Matraz aforado 1L	12,92	25,84
1,000	u	Pipeta pasteur 150mm	11,66	11,66
2,000	u	Pipeta graduada	2,29	4,58
1,000	u	Imán agitador	3,51	3,51

Clase Material 60,30
Med. aux. y Resto obra

Total partida 60,30

Asciende el precio total a la expresada cantidad de: SESENTA EUROS CON TREINTA CÉNTIMOS

02.02
000002

Equipos aux

Equipos auxiliares utilizados durante el TFG

30,000	d	pHmetro*	0,15	4,50
1,000	u	Electrodo pH	59,44	59,44
30,000	d	Agitador magnético*	0,10	3,00
30,000	d	Balanza electrónica de precisión 200 gr*	0,23	6,90

Clase Maquinaria 73,84
Med. aux. y Resto obra

Total partida 73,84

Asciende el precio total a la expresada cantidad de: SETENTA Y TRES EUROS CON OCHENTA Y CUATRO CÉNTIMOS

02.03
000003

Software

Software utilizado para analizar los datos experimentales

180,000	d	Paquete Office	0,03	5,40
60,000	d	PTC MathCad Prime	0,66	39,60
1,000	mes	AutoCAD 2016	250,00	250,00

Clase Material 295,00
Med. aux. y Resto obra

Total partida 295,00

Asciende el precio total a la expresada cantidad de: DOSCIENTOS NOVENTA Y CINCO EUROS



Capítulo: 03 Gestión de residuos

03.01
000004

Gestión de residuos de DQO

Desglose del precio de la gestión de residuos de la demanda química de oxígeno

0,800	kg	Servicio de gestión de residuos DQO Grupo III	1,40	1,12	
1,000	u	Bidón de residuos 5L	6,91	6,91	
					Clase Material 6,91
					Clase Subcontrata 1,12
					Med. aux. y Resto obra
					Total partida 8,03

Asciende el precio total a la expresada cantidad de: OCHO EUROS CON TRES CÉNTIMOS

03.02
000005

Gestión de residuos con cianuro

Desglose del precio de la gestión de residuos de ferro/ferricianuro.

1,000	kg	Servicio de gestión de residuos de cianuro Grupo VII	4,20	4,20	
1,000	u	Bidón de residuos 5L	6,91	6,91	
					Clase Material 6,91
					Clase Subcontrata 4,20
					Med. aux. y Resto obra
					Total partida 11,11

Asciende el precio total a la expresada cantidad de: ONCE EUROS CON ONCE CÉNTIMOS



Capítulo: 04

02.03

000003

Mano de obra

Mano de obra

Desglose de la mano de obra empleada

10 h	Tutor	50,00	500,00
10 h	Cotutor	50,00	500,00
300 h	Graduado en Ingeniería Química	300,00	9000,00

Clase Mano de obra 10000,00

Med. aux. y Resto obra

Total partida 10000,00

Ascende el precio total a la expresada cantidad de: DIEZ MIL EUROS



Presupuesto

Número	Cantidad	Ud	Descripción	Precio	Subtotal	Importe
Capítulo: 01 Ensayos experimentales						
01.01 000001	1,00	u	Montaje del reactor Despiece de los elementos necesarios para montar el reactor experimental.	2.275,51	2.275,51	
01.02 000002	1,00	u	Determinación de los coeficientes de transferencia de materia Elementos necesarios para llevar a cabo la obtención de los coeficientes de transferencia de materia.	63,1	63,1	
01.03 000003	1,00	u	Degradación de Norfloxacin Elementos necesarios para llevar a cabo los ensayos de degradación de Norfloxacin	23,3	23,3	
01.04 000004	1,00	u	Análisis de la Demanda química de oxígeno y UV/Vis Elementos necesarios para realizar un análisis de DQO y obtener el espectro UV/vis de las muestras.	367,68	367,68	
Total capítulo: 01						2.729,59
Capítulo: 02 Materiales auxiliares						
02.01 000001	1,00		Vidrio de laboratorio Material de vidrio utilizado durante el TFG	60,3	60,3	
02.02 000002	1,00		Equipos aux Equipos auxiliares utilizados durante el TFG	73,84	73,84	
02.03 000003	1,00		Software Software utilizado para analizar los datos experimentales	295	295	
Total capítulo: 02						429,14



Capítulo: 03 Gestión de residuos

03.01 000004	1,00	Gestión de residuos de DQO Desglose del precio de la gestión de residuos de la demanda química de oxígeno	8,03	8,03
03.02 000005	1,00	Gestión de residuos con cianuro Desglose del precio de la gestión de residuos de ferro/ferricianuro.	11,11	11,11
Total capítulo: 03				19,14

Capítulo: 04 Mano de obra

04.01 000005	1,00	Mano de obra Desglose de la mano de obra empleada	10000,00	10000,00
Total capítulo: 04				10.000,00
Total presupuesto				13.177,87



Resumen del Presupuesto

Código	Descripción	Subtotal	Importe
Capítulo: 01	Ensayos experimentales	2.729,59	
Capítulo: 02	Materiales auxiliares	429,14	
Capítulo: 03	Gestión de residuos	19,14	
Capítulo: 04	Mano de obra	10.000,00	

Suma Ejecución Material **13.177,87**

Asciende el presupuesto de Ejecución Material a la expresada cantidad de: TRECE MIL CIENTO SETENTA Y SIETE EUROS CON OCHENTA Y SIETE CÉNTIMOS

Total Presupuesto de Ejecución Material **13.177,87**

13 % Gastos Generales 1.713,12
0 % Beneficio Industrial

Suma de Gastos Generales y Beneficio Industrial 1.713,12

Total Presupuesto de Ejecución por contrata **14.890,99**

21 % I.V.A. 3.127,11

Total Presupuesto base por Licitación **18.018,10**

Asciende el presupuesto de Ejecución por Contrata a la expresada cantidad de DIECIOCHO MIL DIECIOCHO EUROS CON DIEZ CÉNTIMOS

30 de Junio de 2016

LA PROPIEDAD

LA DIRECCIÓN TÉCNICA

LA CONSTRUCTORA

Fdo.:

Fdo.:

Fdo.:





UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Aplicación de un reactor electroquímico



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



PLANOS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Aplicación de un reactor electroquímico



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



Planos

DESCRIPCIÓN	1
PLANO 1. Cuerpo central del reactor	2
PLANO 2. Placa exterior.....	3
PLANO 3. Cámara del ánodo	4
PLANO 4. Cámara del cátodo	5
PLANO 5. Ánodo y colector de corriente	6
PLANO 6. Montaje del reactor	7



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Aplicación de un reactor electroquímico



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



DESCRIPCIÓN

PLANO 1. Cuerpo central del reactor

Este plano representa la parte central del reactor fabricada en PVC. Es la parte que posee tanto la entrada como la salida de caudal y además posee distribuidores de flujo para evitar la aparición de caminos preferentes.

PLANO 2. Placa exterior

Placa de acero AISI 316 que se utiliza para juntar y presionar la parte central del reactor junto con las cámaras de los electrodos para mantener el sello estanco.

PLANO 3. Cámara del ánodo

Cámara fabricada en PVC donde se aloja el ánodo y el colector de corriente.

PLANO 4. Cámara del cátodo

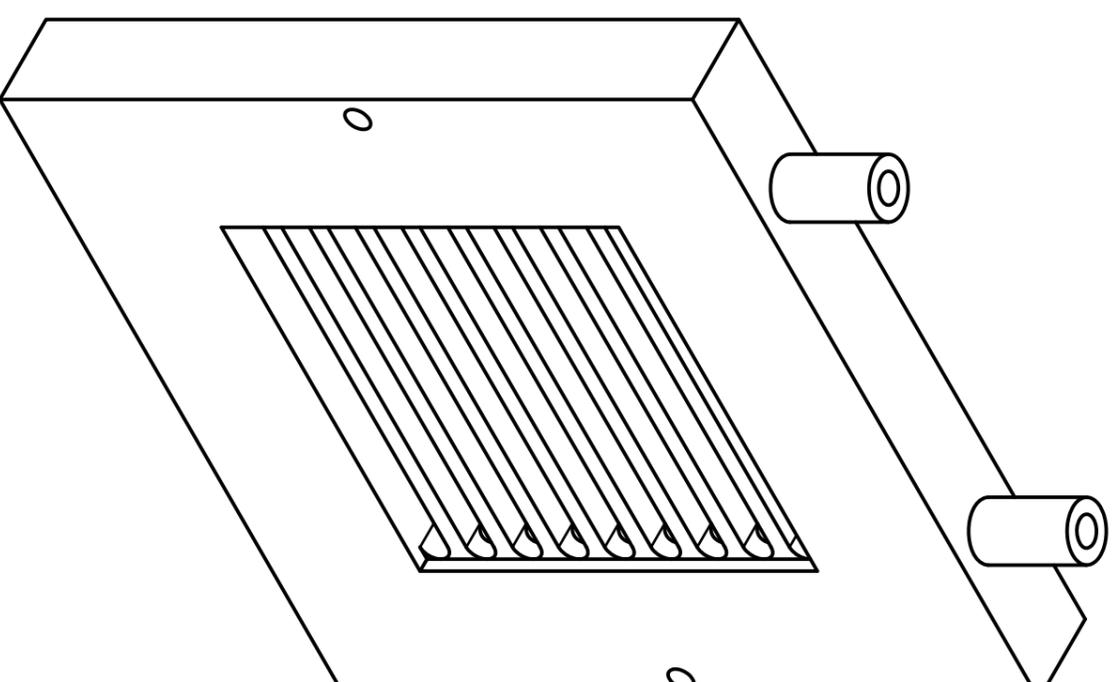
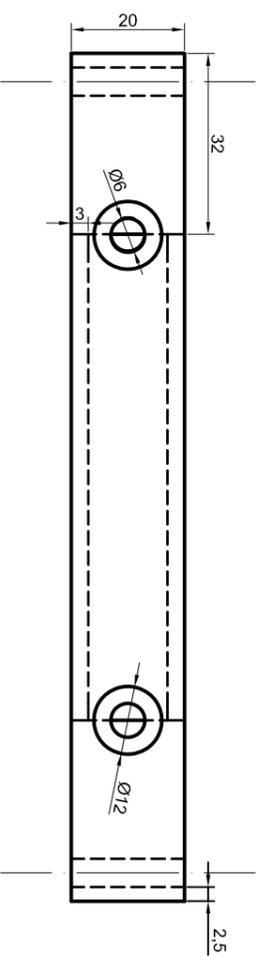
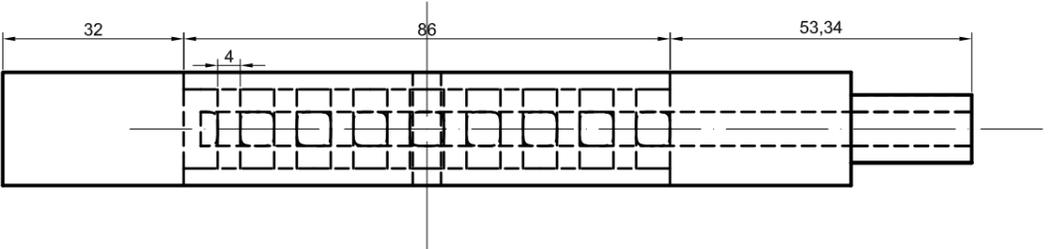
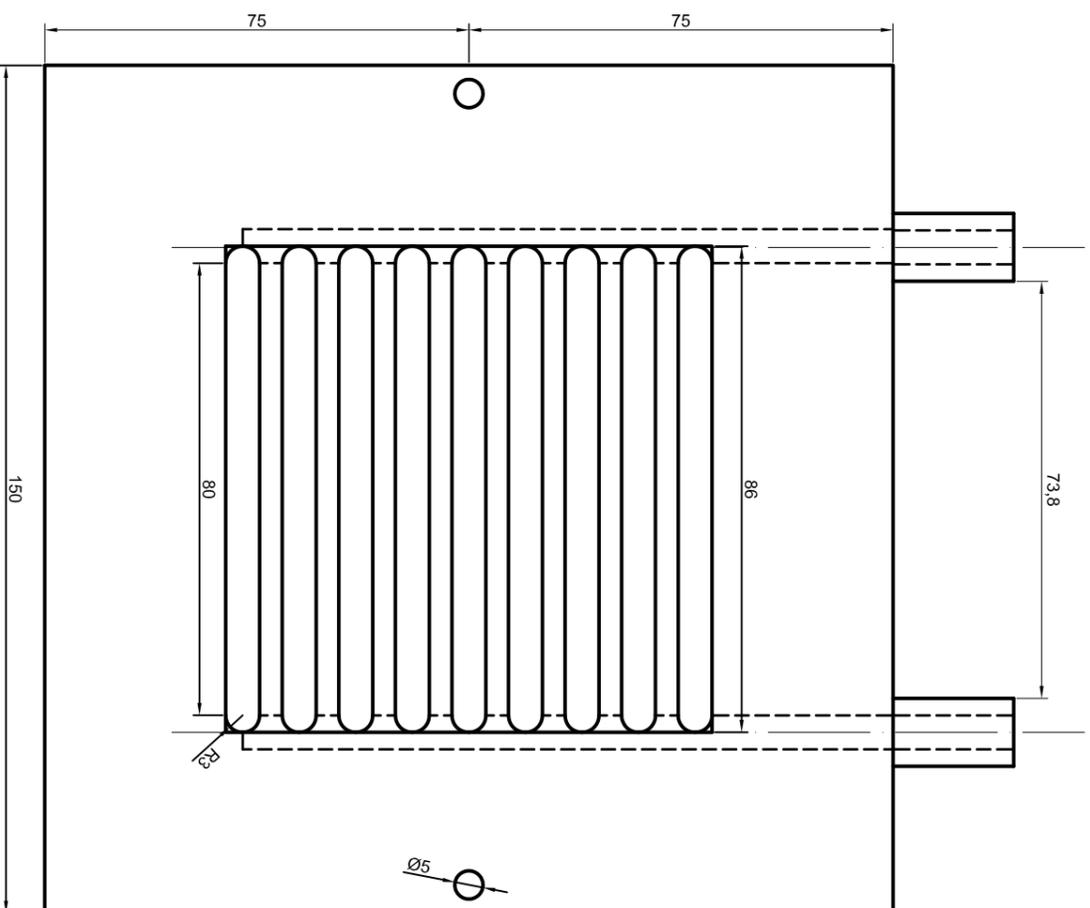
Cámara fabricada en PVC donde se aloja el colector de corriente que a su vez actúa como cátodo.

PLANO 5. Ánodo y colector de corriente

Ánodo BDD y los colectores de corriente, uno es el colector del corriente del ánodo y el otro actúa tanto como cátodo como colector de corriente.

PLANO 6. Montaje del reactor

En este plano se muestra la disposición de las distintas partes empleadas en el montaje del reactor. La orientación de la vista en perspectiva es la que se ha utilizado durante toda la parte experimental del presente TFG.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR DE
INGENIEROS
INDUSTRIALES
DE VALÈNCIA

TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERIA QUIMICA

Proyecto:

Aplicación de un reactor electroquímico provisto de electrodos de diamante dopados con Boro a la eliminación de contaminantes emergentes.

Plano:

Cuerpo central del reactor

Autor:

Alejandro Marsden Vega

Fecha:

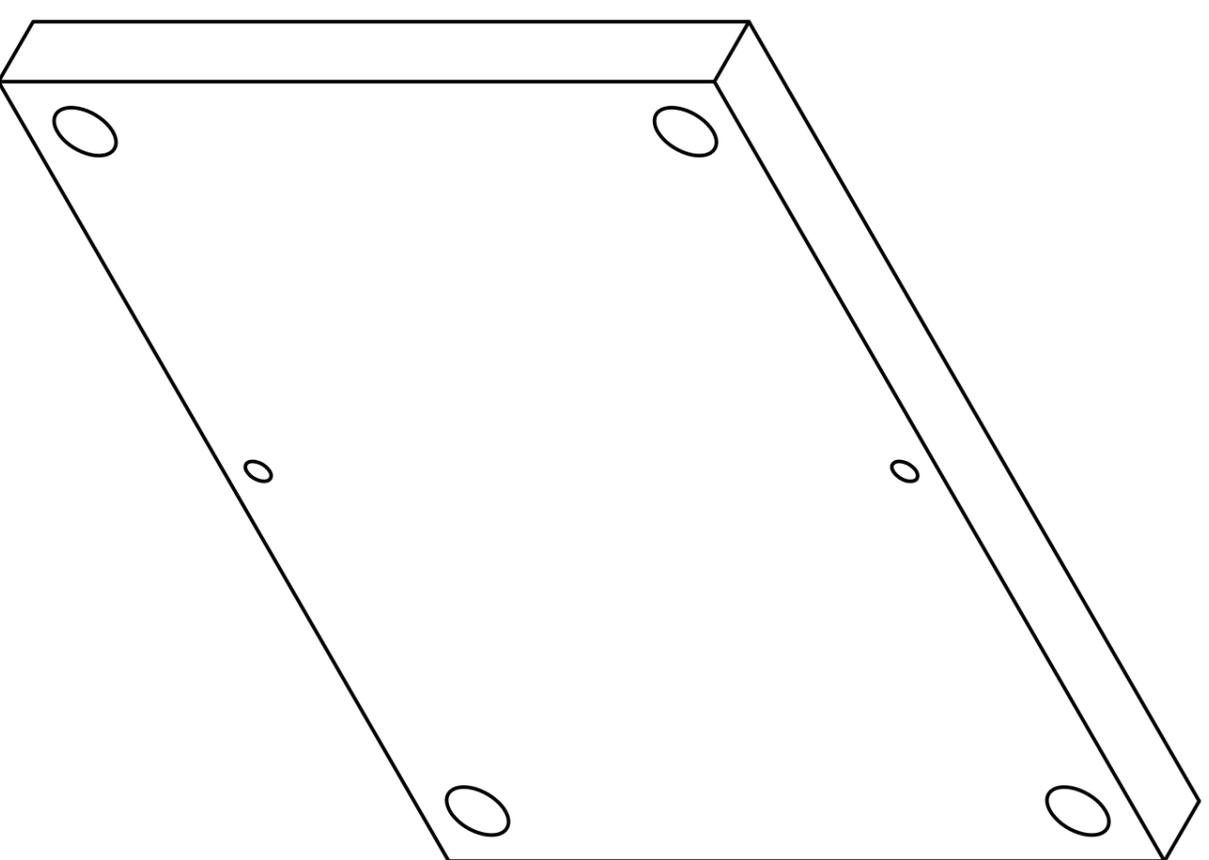
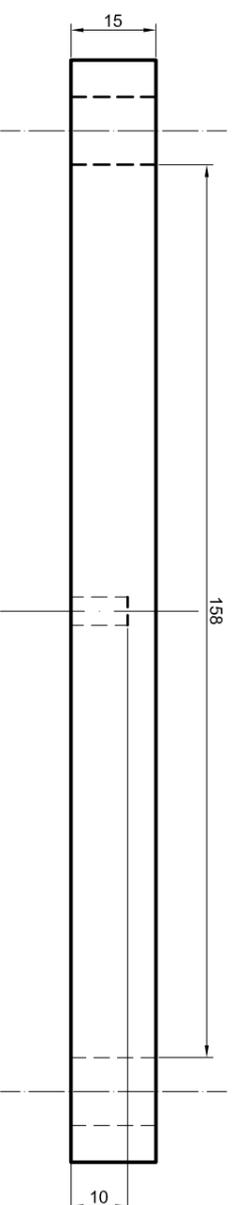
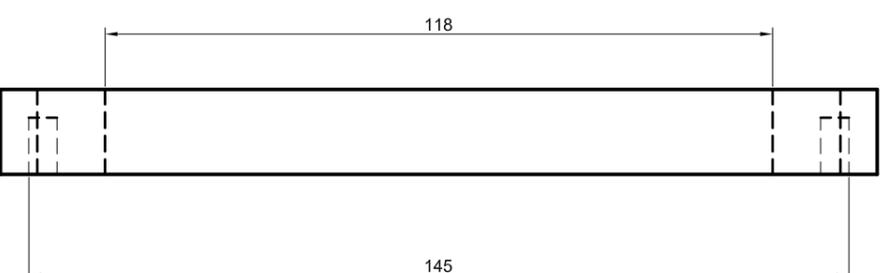
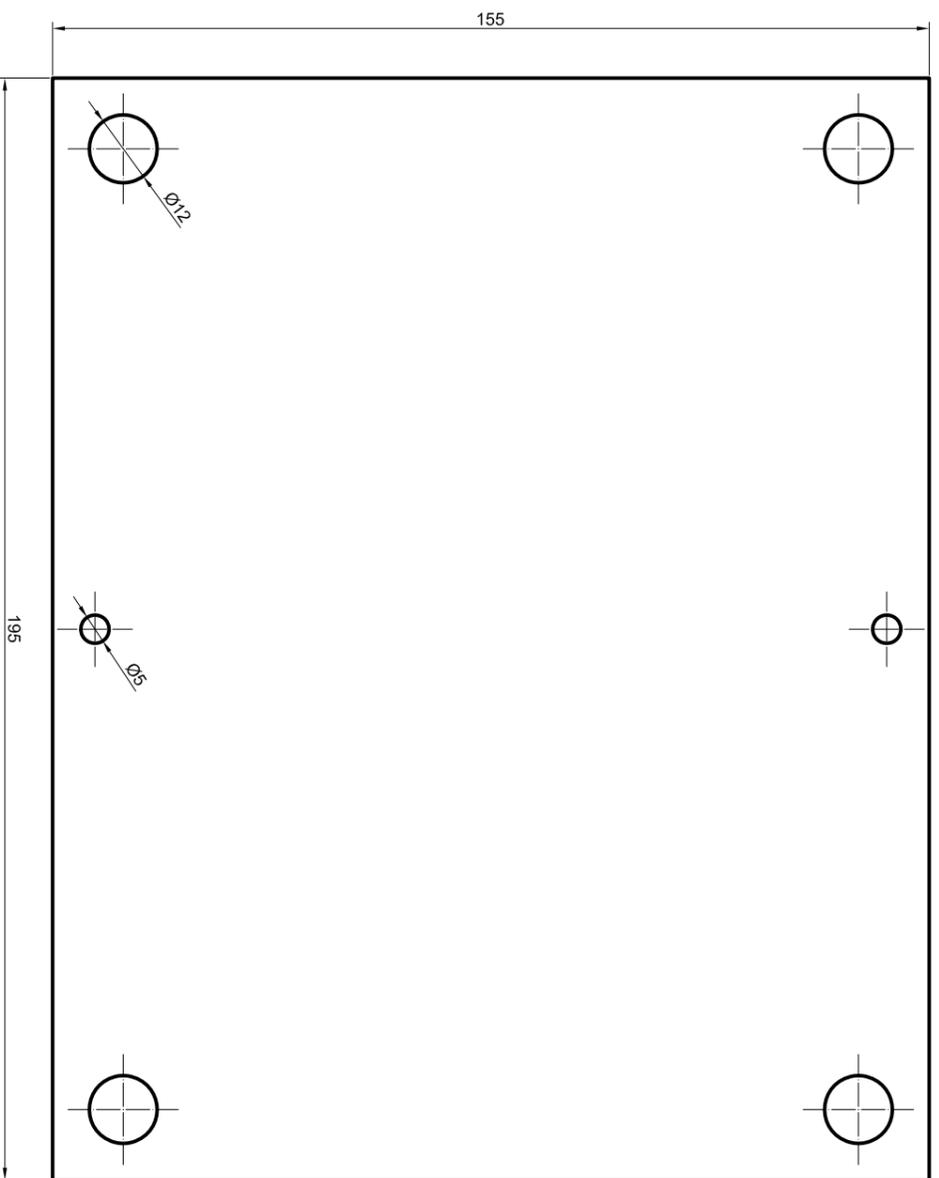
Junio 2016

Escala:

1:1,25

Nº Plano:

1



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR DE
INGENIEROS
INDUSTRIALES
DE VALÈNCIA

TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Proyecto: Aplicación de un reactor electroquímico provisto de electrodos de diamante dopados con Boro a la eliminación de contaminantes emergentes.

Plano: Placa exterior

Autor:

Alejandro Marsden Vega

Fecha:

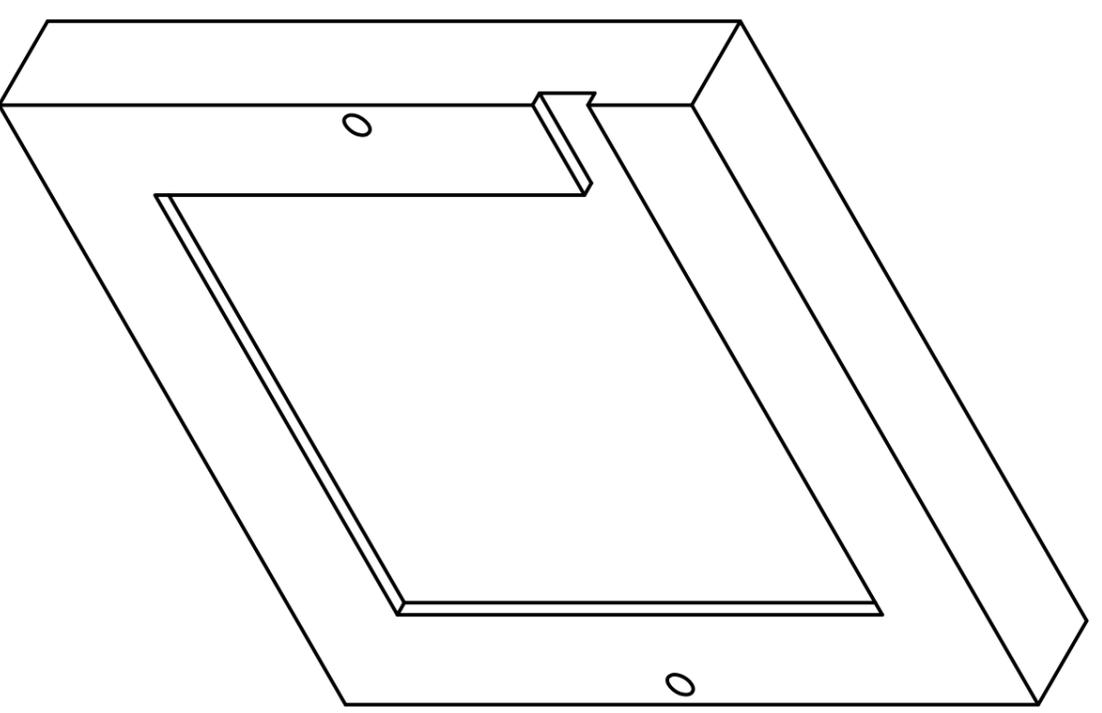
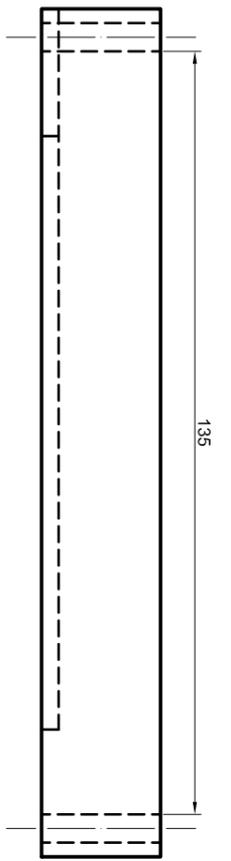
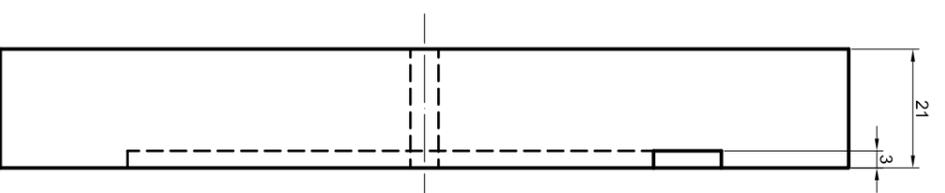
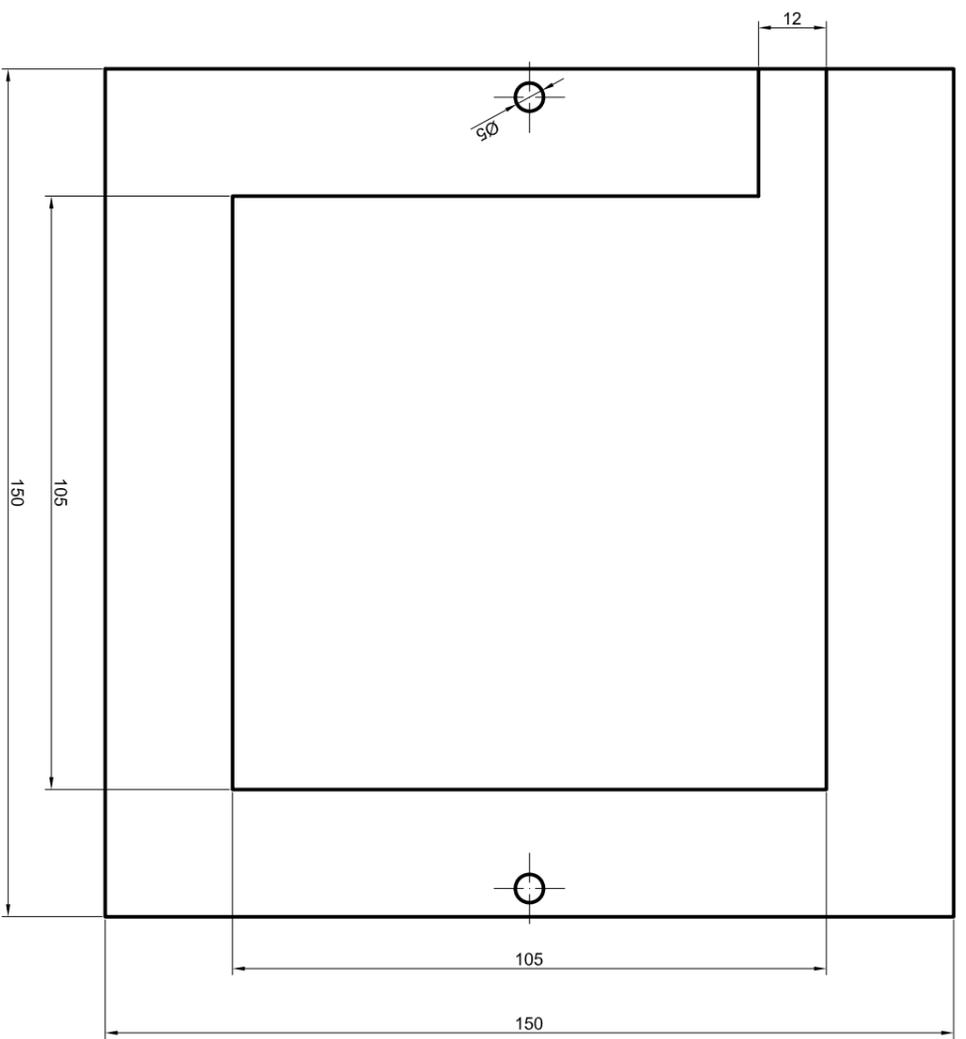
Junio 2016

Escala:

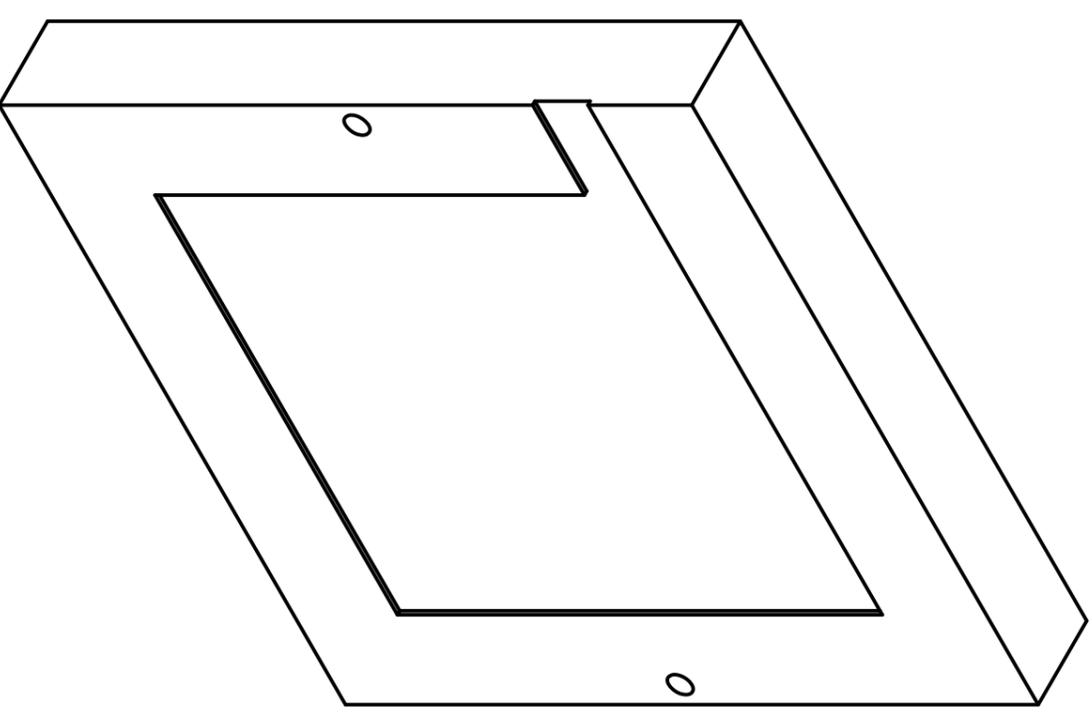
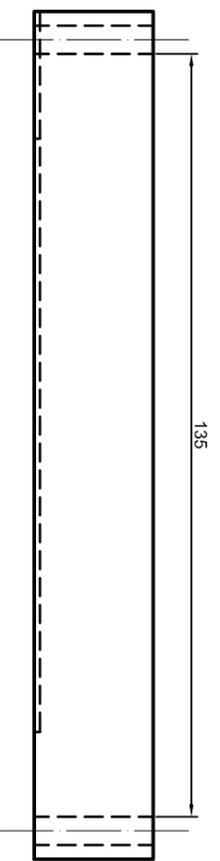
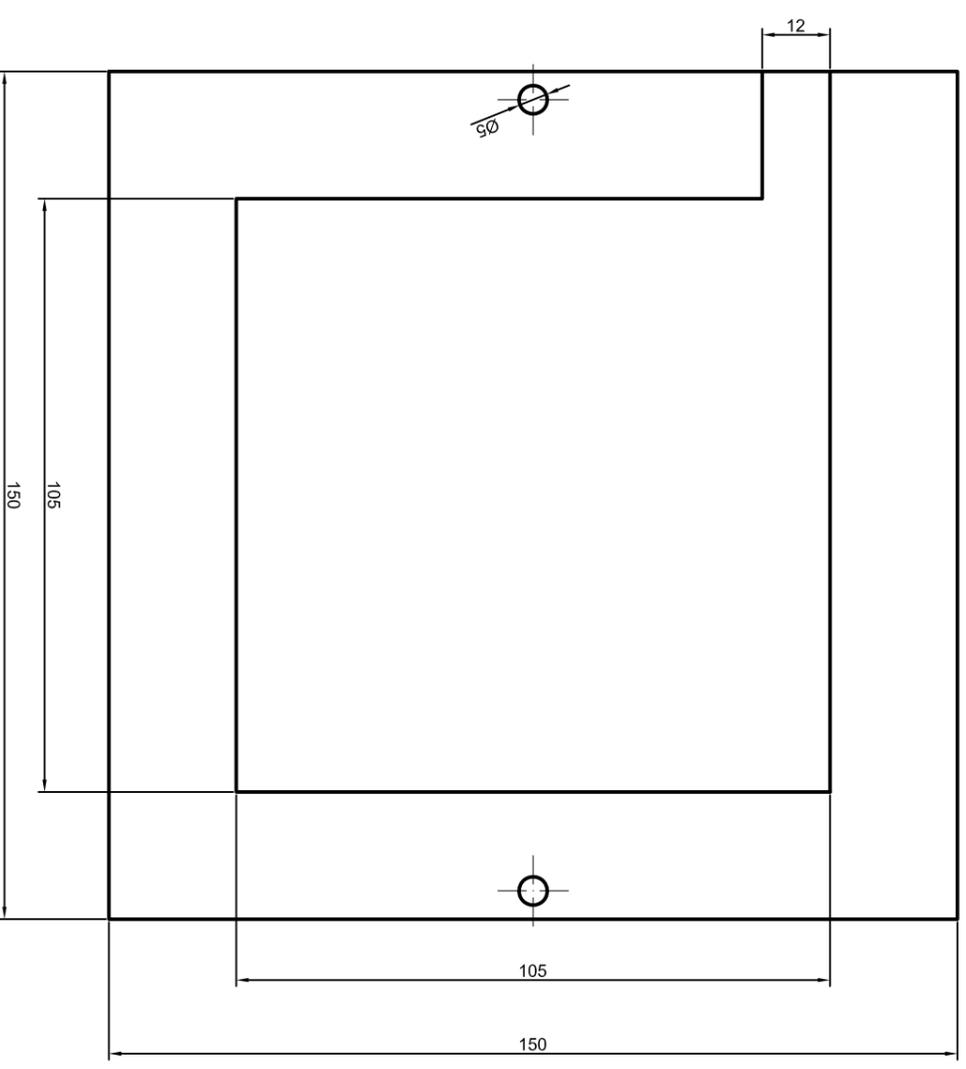
1:1,25

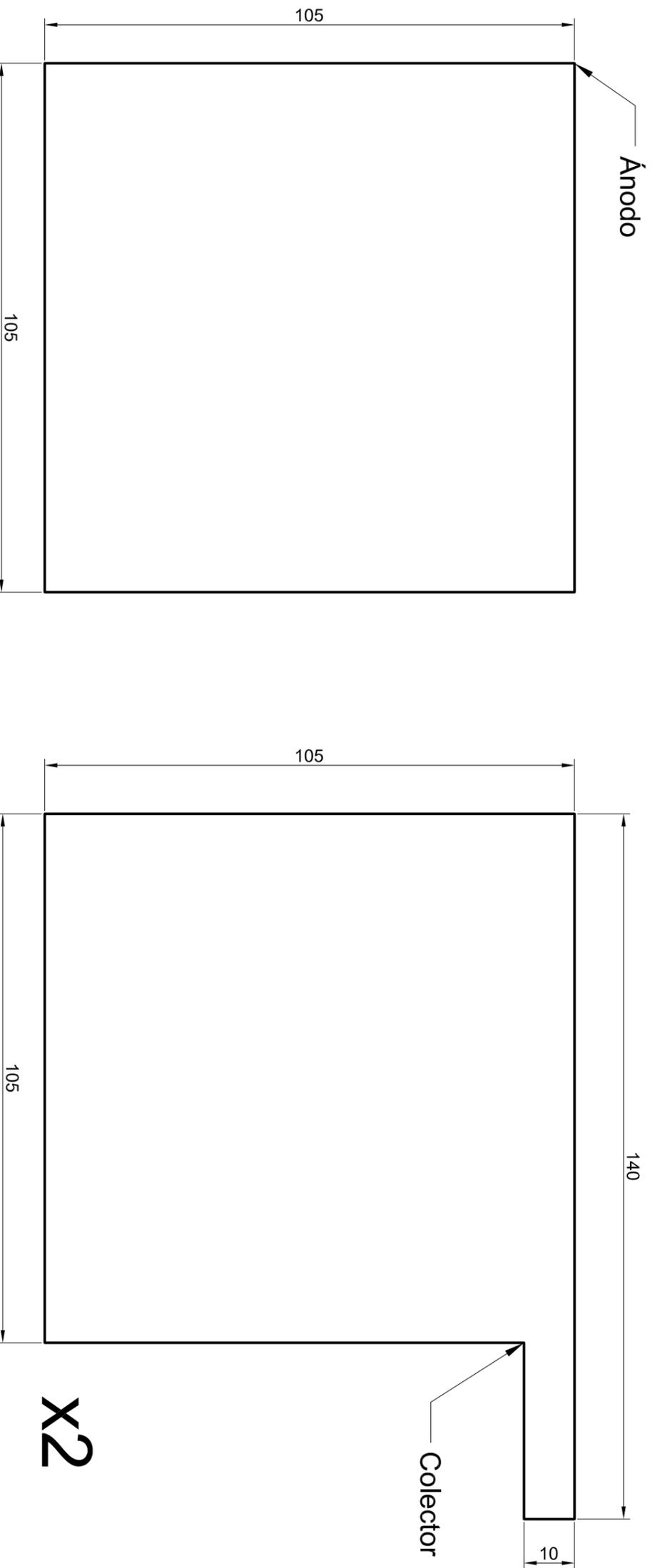
Nº Plano:

2



 <p>UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA</p>  <p>ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES VALENCIA</p>	<p>TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA</p> <p>Proyecto: Aplicación de un reactor electroquímico provisto de electrodos de diamante dopados con Boro a la eliminación de contaminantes emergentes.</p>	<p>Plano: Cámara del ánodo</p> <p>Autor: Alejandro Marsden Vega</p>	<p>Fecha: Junio 2016</p> <p>Escala: 1:1,25</p> <p>Nº Plano: 3</p>
--	--	---	---





UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR
DE INGENIEROS
INDUSTRIALES
DE VALÈNCIA

TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Proyecto:

Aplicación de un reactor electroquímico provisto de electrodos de diamante dopados con Boro a la eliminación de contaminantes emergentes.

Plano:

Ánodo y colector de corriente

Autor:

Alejandro Marsden Vega

Fecha:

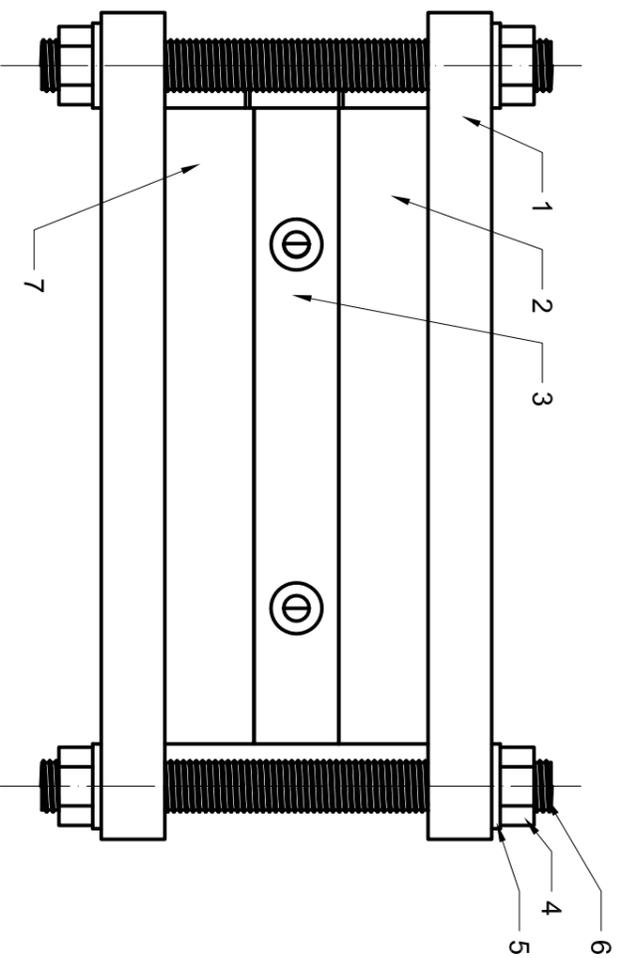
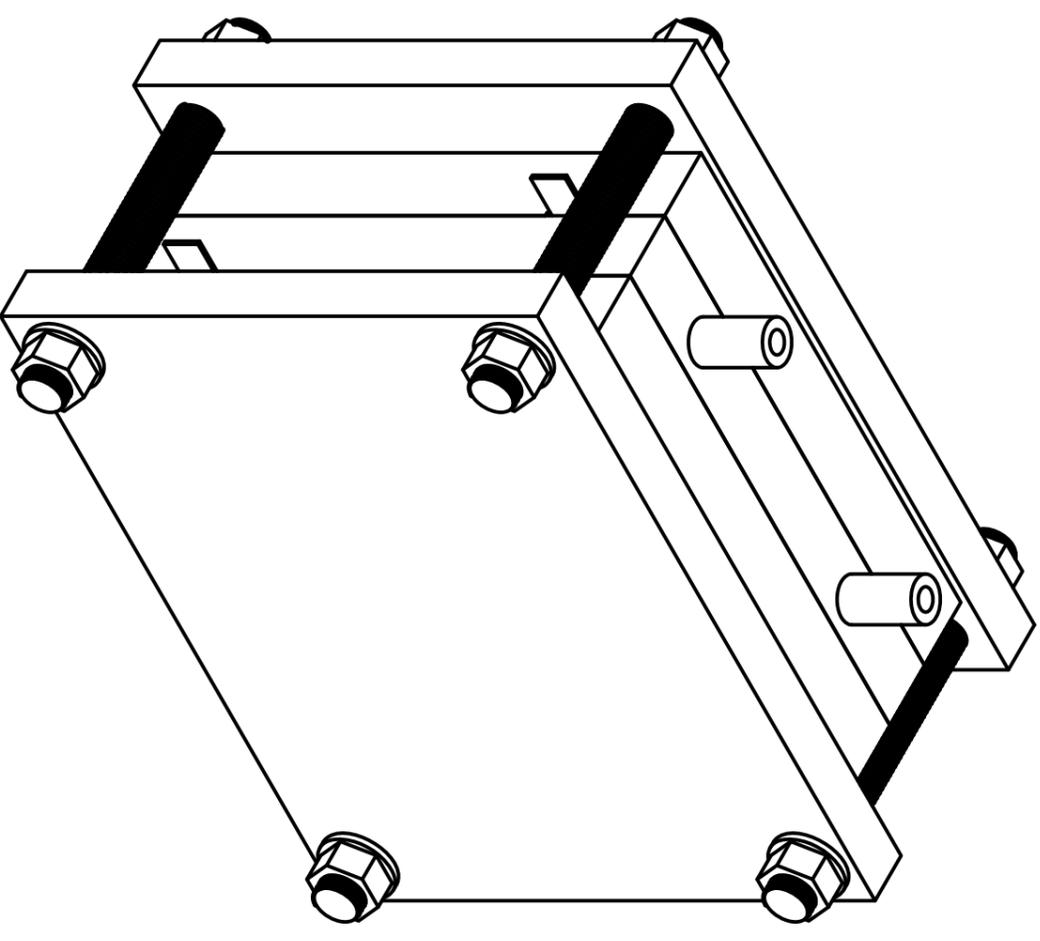
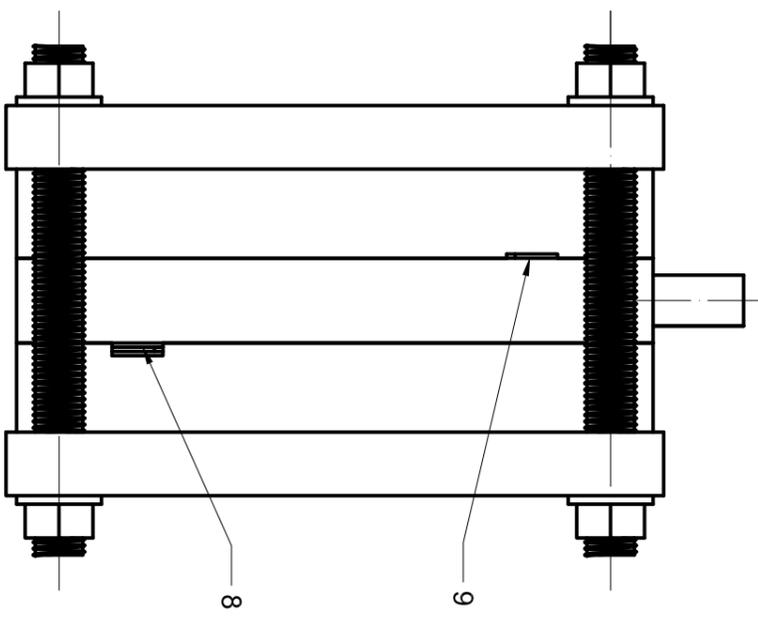
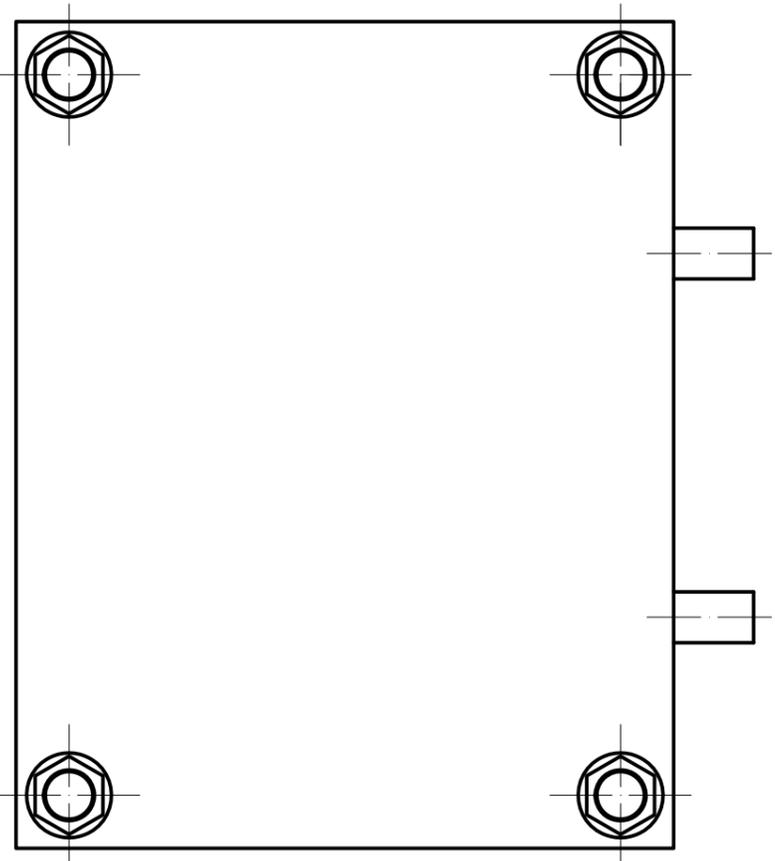
Junio 2016

Escala:

1:1

Nº Plano:

5



9	Colector de corriente cátodo	1	Acero AISI 316
8	Colector de corriente ánodo	1	Acero AISI 316
7	Cámara del ánodo	1	PVC
6	Varilla roscada M12	4	Acero AISI 316
5	Arandela	8	Acero AISI 316
4	Tuerca	8	Acero AISI 316
3	Cuerpo del reactor	1	PVC
2	Cámara del cátodo	1	PVC
1	Plancha exterior	2	Acero AISI 316
Marca	Denominación	Nº Piezas	Material

TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERIA QUIMICA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR DE
INGENIEROS
INDUSTRIALES
DE VALÈNCIA

Proyecto:

Aplicación de un reactor electroquímico provisto de electrodos de diamante dopados con Boro a la eliminación de contaminantes emergentes.

Plano: Montaje del reactor

Autor:

Alejandro Marsden Vega

Fecha:

Junio 2016

Escala:

1:1,7

Nº Plano:

6