



Máster en seguridad industrial y medio ambiente

Estudio de la eliminación de norfloxacino mediante un reactor electroquímico provisto de electrodos de diamante dopado con boro en configuración bipolar

Inés Roca Laborda

Tutores:

Dr. Valentín Pérez Herranz

Dra. Monserrat García Gabaldón

Resumen

En este trabajo se ha estudiado la eliminación de norfloxacin con un reactor electroquímico provisto de ánodos de diamante dopado con boro (BDD) en configuración bipolar. La importancia de este proceso se debe a que el norfloxacin es un contaminante orgánico persistente que se acumula en el agua; es un antibiótico de uso humano y animal que se excreta a través de la orina, contaminando así las aguas residuales urbanas y exponiendo a humanos y fauna a su efecto innecesariamente.

Se ha analizado tanto la eliminación de norfloxacin como la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (TOC), también se ha calculado en cada caso tanto el rendimiento faradaico como la energía consumida por gramo de sustancia. Esto se ha realizado teniendo en cuenta diferentes factores: el tiempo de polarización, la intensidad aplicada, la concentración de electrolito y el caudal. Se ha podido observar que se obtienen mejores resultados al aumentar el tiempo de polarización, la intensidad, el caudal y/o la concentración de electrolito. Sin embargo, aumentar mucho la intensidad puede ser desfavorable, ya que disminuye el rendimiento faradaico.

Palabras clave: norfloxacin, electrodo de diamante dopado con boro, mineralización electroquímica, contaminantes orgánicos.

In this work the elimination of norfloxacin with an electrochemical reactor equipped with boron doped diamond anodes (BDD) in bipolar configuration has been studied. The importance of this process is that norfloxacin is a persistent organic pollutant that accumulates in water; is an antibiotic of human and animal use that is excreted through the urine, thus contaminating urban waste water and exposing humans and fauna to its effect unnecessarily.

Both the elimination of norfloxacin, the chemical oxygen demand (COD) and the total organic carbon (TOC) have been analyzed, in each case both the faradaic yield and the energy consumed per gram of substance have been calculated. This has been done taking into account different factors: the polarization time, the applied intensity, the electrolyte concentration and the flow rate. It has been observed that better results are obtained by increasing the polarization time, intensity, flow rate and/or electrolyte concentration. However, increasing the intensity a lot may be unfavorable, as it decreases the faradaic yield.

Key words: norfloxacin, Boron-doped diamond electrode, electrochemical mineralization, organic pollutants.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Contaminantes emergentes	1
1.1.1. Tipos de contaminantes emergentes en el agua.....	1
1.2. Tratamientos de eliminación de contaminantes emergentes.....	6
1.2.1. Tratamiento fisicoquímico.....	6
1.2.2. Tratamientos biológicos	8
1.2.3. Procesos de oxidación avanzada (AOPs)	10
1.3. Método electroquímico	11
1.3.1. Mecanismo de la mineralización electroquímica	11
1.3.2. Ánodos de diamante dopado con boro (BDD)	11
1.4. Norfloxacinó	12
2. Objetivos	15
3. Sección Experimental.....	16
3.1. Materiales y equipos utilizados.....	16
3.1.1. Equipos utilizados	16
3.1.2. Reactivos	21
3.2. Procedimiento experimental	21
3.2.1. Determinación de la concentración de norfloxacinó	22
3.2.2. Determinación de la concentración de la demanda química de oxígeno..	23
4. Resultados y Discusión	24
4.1. Efecto del cambio de polarización.....	24
4.2. Efecto de la intensidad aplicada.....	30
4.2.1. 2 g/L de Na ₂ SO ₄	30
4.2.2. 8 g/L de Na ₂ SO ₄	34
4.3. Efecto de la concentración de electrolito	40
4.4. Efecto del caudal.....	46
5. Conclusiones	51
6. Referencias bibliográficas	52

1. Introducción

1.1. Contaminantes emergentes

El término de contaminantes emergentes se utiliza para referirse a compuestos de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos; no obstante, están siendo ampliamente detectados y tienen el potencial de acarrear un gran impacto ecológico, así como efectos adversos sobre la salud de los seres vivos. La característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan estar constantemente en el medio ambiente para causar efectos negativos, ya que sus altas tasas de transformación/eliminación se pueden compensar por su introducción continua en el medio ambiente. Estos compuestos entran en el medio ambiente a través de fuentes y vías tales como aguas residuales de tipo doméstico e industrial, de los residuos de las plantas de tratamiento de los efluentes hospitalarios, etc., las cuales contienen un gran número de componentes orgánicos específicos y contaminantes emergentes que se producen a diferentes concentraciones en las aguas superficiales. Las plantas de tratamiento convencionales de aguas residuales no están diseñadas para eliminar estos compuestos orgánicos. [1]–[5]

Los contaminantes emergentes comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de aseo y cuidado personal, agentes tensioactivos, plastificantes y aditivos industriales, que no están incluidos en el monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas. [6]

1.1.1. Tipos de contaminantes emergentes en el agua

Pesticidas o plaguicidas

Los pesticidas son sustancias o mezclas de sustancias destinadas a prevenir, destruir, repeler o mitigar las plagas. Se han estudiado durante décadas y se tiene un razonable conocimiento sobre su presencia y destino en el medio acuático. La preocupación entorno a estos productos se centra en los metabolitos de los mismos, productos de degradación, que se ha visto que pueden ser más tóxicos que los compuestos a partir de los que se generan. Hay estudios que han demostrado que los metabolitos de plaguicidas a menudo se detectan en aguas subterráneas en concentraciones más altas en comparación con los compuestos precursores. [6]

En Reino Unido se reportaron concentraciones de metabolitos medidos en las aguas subterráneas. Estos metabolitos se originaron a partir de compuestos no autorizados en el Reino Unido como DDT, heptacloro y atrazina. Estas tres sustancias forman parte de la lista de las doce sustancias tóxicas más utilizadas en el mundo. Estas sustancias orgánicas están prohibidas ya que son persistentes, bioacumulativas y poseen características de toxicidad capaces de ocasionar efectos adversos en el medio ambiente y la salud de los seres vivos.

En 1978, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció una clasificación de los plaguicidas, basada en su peligrosidad o grado de toxicidad aguda, definida ésta

como la capacidad del plaguicida de producir un daño agudo a la salud a través de una o múltiples exposiciones, en un periodo de tiempo relativamente corto.

También se pueden clasificar en función de su vida media como permanentes (vida media de varios meses), persistentes (vida media de 1 a 18 meses), moderadamente persistentes (vida media de semanas) y no persistentes (vida media de hasta 12 días).

Son diversos los tipos de plaguicidas que, en periodos prolongados, desde múltiples fuentes y a dosis bajas, penetran al organismo por las principales fuentes de exposición en la población que son los alimentos de origen vegetal (frutas, verduras, cereales, legumbres) o animal (carne bovina, porcina y sus derivados, pescado, productos lácteos, huevo, etc.), y en menor grado el agua, el aire, la tierra, la fauna y la flora contaminados.

Por lo tanto, algunos de los plaguicidas son relevantes por el daño que causan a la salud, por su gran demanda de uso y por considerarse como contaminantes emergentes en aguas residuales.

Productos farmacéuticos

Las principales vías de entrada de productos farmacéuticos en el medio ambiente son a través de la excreción humana, la eliminación de los productos no utilizados y por el uso agrícola. Una amplia gama de productos farmacéuticos se ha detectado en aguas superficiales y subterráneas, asociada con la eliminación de las aguas residuales. Estos residuos farmacéuticos son transportados al ciclo del agua por diferentes rutas: las plantas de tratamiento de aguas residuales actúan como una puerta de entrada de estos productos a los cuerpos de agua porque muchos de estos compuestos no son realmente retenidos en sus procesos y, además, porque muchos residuos farmacéuticos veterinarios son descargados directamente al ecosistema.

Lo que ha despertado una mayor preocupación con respecto a estos fármacos ha sido el hallazgo de algunos de ellos (como el ibuprofeno, el diclofenaco, etc.) en aguas potables.

Según las propiedades físico-químicas de los fármacos, sus metabolitos, productos de degradación, y las características de los suelos, estas sustancias pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica.

A escala mundial los fármacos más usados son:

Analgésicos. Son uno de los fármacos de mayor consumo mundial y son considerados los de mayor automedicación. Por lo tanto, es importante conocer las rutas metabólicas de cada uno de los compuestos para determinar o descartar el origen de su toxicidad.

Antihipertensivos. Son usados frecuentemente ya que la hipertensión arterial es la enfermedad cardiovascular más común en el mundo. Constituyen un grupo muy amplio y dentro de ellos destacan el calcio-antagonista, los inhibidores de la enzima convertidora de angiotensina y los betabloqueadores, entre otros.

Antibióticos. Son fármacos de amplio uso en el mundo; su efecto contra microorganismos patógenos en animales y humanos, así como su uso para la preservación de alimentos, han incrementado su producción y consumo, permitiendo grandes descargas sobre los cuerpos de agua con manifestaciones de resistencia microbiana. Hay evidencia de la presencia de residuos de antibióticos en el medio ambiente y de su implicación en los mecanismos de defensa propios de los organismos vivos. El compuesto que se ha estudiado en el presente trabajo final de máster, forma parte del grupo de los antibióticos.

Los disruptores endocrinos no se eliminan con facilidad en las plantas de tratamiento de aguas residuales, y terminan en aguas superficiales y aguas para el consumo humano, exponiendo de forma crónica a la especie humana a sus efectos tóxicos.

Drogas ilícitas

Las drogas ilícitas y sus metabolitos son un gran grupo de contaminantes emergentes. Entran a la red de aguas residuales como drogas inalteradas y/o sus metabolitos activos por excreción humana, saliva y sudor, después del consumo ilegal o por la eliminación accidental o deliberada de los laboratorios clandestinos de drogas. Tanto las drogas ilícitas como sus metabolitos, son muy recalcitrantes (son aquellos que por tener una estructura muy estable químicamente resisten el ataque de los microorganismos o de cualquier mecanismo de degradación que sea biológico) a la eliminación con tratamientos convencionales fisicoquímicos y biológicos; por tanto, es necesario utilizar procesos de oxidación avanzada, ozonización, ósmosis inversa, etc.; sin embargo, la mayoría de los tratamientos no se llevan a cabo debido a sus altos costes, lo que significa que tanto las drogas como sus metabolitos son liberados a las aguas superficiales e incluso al agua potable.

La determinación de su concentración en el medio ambiente es una herramienta indirecta para estimar los niveles de consumo en la comunidad y evaluar el potencial impacto ecotoxicológico. Aunque las concentraciones de las diferentes drogas y sus metabolitos en las aguas superficiales se encuentran en el rango de nanogramos por litro, sus posibles efectos sobre la fauna y la salud humana no se pueden descartar.

Hormonas esteroides

Son encontradas en las aguas, ya que naturalmente el hombre las contiene; se producen en células específicas de los testículos, la corteza adrenal, ovarios y placenta. También existen hormonas sintéticas de amplio uso, entre las que se incluyen las píldoras anticonceptivas.

Tanto los estrógenos como los andrógenos se introducen al medio ambiente a través de los efluentes de aguas residuales de las plantas de tratamiento, donde no son eliminados completamente, y actúan como disruptores endocrinos.

Los estrógenos son un grupo de compuestos esteroides, llamados así por su importancia en el ciclo del celo y en la función primaria de la hormona sexual femenina, siendo un compuesto muy abundante y excretado constantemente por las mujeres por lo que cabe pensar que tendrá mucha ocurrencia en las aguas superficiales y subterráneas

Drogas lícitas

La cafeína, la nicotina y el metabolito de la nicotina han sido ampliamente detectados en el agua subterránea impactada por aguas residuales.

Las fuentes comunes de cafeína incluyen tanques sépticos, así como el tratamiento de aguas residuales de descarga a las aguas superficiales y subterráneas de la superficie de intercambio de agua en los sistemas acuíferos aluviales.

Cuidado personal

Los productos de cuidado personal son productos para uso directo sobre el cuerpo humano. En general estos productos están dirigidos a alterar el olor, el aspecto, el tacto, y no deben mostrar actividad bioquímica significativa. Muchos de estos productos son utilizados como ingredientes activos o preservativos en cosméticos, productos de baño o fragancias. Los productos de cuidado personal que forman parte de los contaminantes emergentes son: perfumes, fragancias, policíclicos y macrocíclicos; agentes de protección solar; benzofenona, metilbenzilidenecambor; repelentes de insectos: N,N-dietiltoluamida.

Los productos de cuidado personal se diferencian de los farmacéuticos en que se pueden introducir grandes cantidades directamente en el medio ambiente; por ejemplo, estos productos pueden ser liberados dentro de las aguas recreacionales o volatilizados en el aire. Estos productos pueden afectar a los organismos acuáticos y a los humanos en ciertas concentraciones.

Surfactantes

Comprende residuos de agentes tensioactivos, entre los cuales se incluyen dos grandes tipos de tensioactivos aromáticos, tales como: tensioactivos aniónicos del tipo sulfonato alquilbenceno lineal (LAS) y no aniónicos del tipo alquilfenilpolietoxilado (APEO). Estos se usan como detergentes, agentes adherentes, dispersantes, emulsificantes, solubilizantes y agentes espumantes. Asimismo, son importantes en aplicaciones industriales, como son: papel y celulosa, textiles, recubrimientos, pesticidas agrícolas, aceites combustibles y lubricantes, metales y plásticos.

Los APEO pasan al medio ambiente directamente de las plantas de tratamientos de aguas residuales, donde son parcialmente degradados aeróbicamente y parcialmente absorbidos por los lodos residuales. Los APEO presentan mayor toxicidad que los propios agentes tensioactivos que les dan origen; sus productos de degradación, principalmente nonil y octil fenoles, adsorben fácilmente los sólidos suspendidos, imitando hormonas naturales por interacción con el receptor de estrógenos, posiblemente unido a un recuento decreciente de esperma masculino y efectos cancerígenos.

Productos para tratamiento de aguas

Los procesos químicos de desinfección en el tratamiento para agua potable conducen a la formación de subproductos de desinfección que son indeseables, debido al potencial de toxicidad crónica.

Se pone en evidencia la importancia de la desinfección por productos en comparación con el riesgo de enfermedades transmitidas después del tratamiento, ya que,

aunque la desinfección reduce el riesgo de infección patógena, puede representar una amenaza para la salud humana, debido a los residuos de desinfectantes y sus subproductos (DSP), los cuales se forman principalmente cuando los desinfectantes reaccionan con la materia orgánica, de origen natural, y los contaminantes antropogénicos, tales como bromuro y yoduro, quedando presentes en el agua. Además, con el fin de asegurar la desinfección lo mejor posible, muchos proveedores han introducido múltiples metodologías, en las que combinan desinfectantes de uso común (cloro, ozono, dióxido de cloro y cloraminas) en las plantas de tratamiento, donde cada combinación puede interactuar con la materia orgánica disuelta para producir sus propios DSP en el agua.

Algunos estudios epidemiológicos sugieren que puede existir una asociación entre la exposición a los DSP y mayor riesgo de resultados adversos del desarrollo, incluyendo bajo peso al nacer, retraso del crecimiento intrauterino, defectos congénitos tales como tubo neural, cardiovascular y aborto espontáneo.

Aditivos industriales y subproductos

Hay una amplia gama de compuestos industriales que pueden ser liberados al medio ambiente. Muchos de estos causan problemas en la salud, tales como los disolventes clorados, hidrocarburos de petróleo, incluidos los hidrocarburos poliaromáticos y el combustible oxigenado de éter de metilo butilo terciario, y los plastificantes/bisfenoles resinas, adipatos y ftalatos. La mayoría de estos compuestos industriales se clasifican como contaminantes prioritarios y algunos productos de degradación son considerados como contaminantes emergentes. Algunos de estos productos son: 1,4-dioxano, un estabilizador usado con 1,1,1-tricloroetano, que es muy soluble en el agua subterránea, resistente a los procesos de biodegradación de origen natural, no se unen fácilmente a los suelos; los benzotriazoles, que son persistentes en el medio acuoso.

Retardantes de llama/fuego

La prevención de incendios en la industria ha aumentado gracias a la aplicación de retardantes de llama químicos en muchos productos industriales, utilizados en los últimos años. Aunque aportan ventajas en prevenir incendios, salvar vidas, prevenir daños, o reducir el coste económico por incendios, los retardantes de llama, así como muchos otros productos químicos, no son eliminados totalmente en las plantas de tratamiento, por lo tanto, contribuyen a la contaminación emergente en el agua.

Estos compuestos se asocian con ciertos efectos en la salud, tales como la toxicidad sobre el comportamiento neurológico, disruptor endocrino y, posiblemente cáncer.

Los aditivos alimentarios

Los aditivos alimentarios que se han detectado en las aguas subterráneas son el acesulfamo, edulcorantes, sacarina y sucralosa, así como otros agentes de conservación, tales como parabenos. Este grupo de compuestos no ha sido ampliamente estudiado en las aguas subterráneas

1.2. Tratamientos de eliminación de contaminantes emergentes

Los tratamientos de aguas residuales empleando métodos convencionales no son del todo satisfactorios, habiéndose detectado que muchos compuestos persisten sin alteración alguna aún después de aplicar tratamientos terciarios. Por esta razón es importante identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías para el tratamiento de aguas con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de contaminantes emergentes a bajo coste económico, energético y ambiental.

Además, debemos de ser conscientes de que los contaminantes disruptores endocrinos, productos farmacéuticos y de cuidado personal poseen una amplia gama de propiedades químicas y, por lo tanto, el éxito de su eliminación varía mucho en función de sus propiedades particulares.

Por lo tanto, los métodos de tratamiento para la eliminación de contaminantes emergentes se pueden clasificar en tres categorías: fisicoquímicos, biológicos y procesos de oxidación avanzada [6].

1.2.1. Tratamiento fisicoquímico

1.2.1.1. Coagulación y floculación

Dentro de los tratamientos fisicoquímicos para eliminar contaminantes emergentes se encuentran procesos tradicionales de tratamiento de aguas tales como la coagulación y la floculación.

La coagulación es la desestabilización de partículas coloidales causadas por la adición de un reactivo químico llamado coagulante el cual, neutralizando sus cargas electrostáticas, hace que las partículas tiendan a unirse entre sí.

La floculación es la aglomeración de partículas desestabilizadas en microfloculos y después en los floculos más grandes que tienden a depositarse en el fondo de los recipientes construidos para este fin, denominados sedimentadores.

El proceso de floculación es precedido por la coagulación, por eso se suele hablar de los procesos de coagulación-floculación.

Sin embargo, estos procesos son incapaces de eliminar compuestos de rotura de endocrinas, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal por sí solos.

1.2.1.2. Ultrafiltración

Los procesos de separación fisicoquímicos que emplean membranas son tecnologías cuyo uso se está incrementando en el campo de los tratamientos de agua y aguas residuales que producen agua clara disponible para diferentes aplicaciones. Sin embargo, la ultrafiltración (UF) individual algunas veces es inefectiva para la eliminación de la mayoría de los contaminantes emergentes debido a la capacidad de retención limitada de las membranas de ultrafiltración y también debido al ensuciamiento de la membrana.

Por lo tanto, los procesos de filtración con membranas deben combinarse con pretratamientos o postratamientos para producir un permeado que pueda reutilizarse, tales

como etapas de coagulación o adsorción, que permitan eliminaciones adicionales de compuestos orgánicos que juegan un papel importante en el fenómeno de ensuciamiento.

Específicamente el carbón activado de potencia (PAC) y el carbón activado granular (GAC) en combinación con la ultrafiltración son tecnologías prometedoras para el tratamiento de agua. Los beneficios de la combinación PAC/UF se deben a la capacidad de adsorción del PAC y a la habilidad de la membrana de ultrafiltración para retener compuestos y partículas de alto peso molecular (incluyendo las partículas de PAC). Por lo tanto, la combinación PAC/UF permite la eliminación de compuestos de masa molar baja que no serían eliminados por la membrana de ultrafiltración sola.

1.2.1.3. Nanofiltración y ósmosis inversa

La nanofiltración es el proceso mediante el cual se hace pasar un fluido a través de una membrana semipermeable a una determinada presión de forma que se produce una separación basada en el tamaño de las moléculas que pueden atravesar dicha membrana (entre 0.001 y 0.01 μm). Se obtienen dos corrientes del fluido de entrada: el permeado, que es el fluido que ha pasado a través de la membrana y al cual se le han retirado los componentes cuyo peso molecular es mayor que el tamaño de poro de la membrana, y el concentrado, que es el que corresponde al fluido que no ha atravesado la membrana y que concentra los componentes de la corriente principal.

La eliminación de compuestos farmacéuticos por nanofiltración ocurre por combinación de tres mecanismos: adsorción, tamizado y repulsión electrostática. La eficiencia de eliminación puede ser muy diferente y varía de compuesto a compuesto.

La nanofiltración ha demostrado ser una alternativa prometedora para eliminar productos farmacéuticos.

La ósmosis inversa es una tecnología de purificación del agua que utiliza una membrana semipermeable para eliminar iones, moléculas, y partículas más grandes del agua. Para lograr la ósmosis inversa se aplica una presión para vencer la presión osmótica. La ósmosis inversa puede eliminar muchos tipos de elementos suspendidos en el agua, incluyendo bacterias, y está siendo utilizada tanto en procesos industriales como para la producción de agua potable. El resultado es que la disolución es retenida del lado presurizado de la membrana y el solvente puro puede pasar al otro lado. Para lograr la "selectividad", esta membrana no debe dejar pasar iones o moléculas grandes a través de sus poros, pero debe dejar pasar libremente componentes más pequeños de la solución (como las moléculas solventes).

En comparación, la nanofiltración es menos efectiva que la ósmosis inversa, ya que en esta última se puede tener una eliminación casi completa de contaminantes, pero su alto consumo energético la hace desfavorable.

1.2.1.4. Empleo de adsorbentes

La adsorción es un proceso donde un sólido se utiliza para quitar una sustancia soluble del agua. En este proceso, la sustancia más utilizada es el carbón activo como sólido. El carbón activo se produce específicamente para alcanzar una superficie interna muy grande. Esta superficie interna grande hace que el carbón tenga una adsorción ideal.

Los procesos de adsorción no generan subproductos no deseables al agua potable; sin embargo, se requieren altas tasas de consumo de adsorbente en el caso de usar carbón activo para adsorber contaminantes orgánicos polares.

1.2.2. Tratamientos biológicos

1.2.2.1. Fangos activos

Tratamientos como fangos activos y filtros de goteo biológico pueden convertir rápidamente compuestos orgánicos acuosos en biomasa que luego se puede separar de la fase acuosa por sedimentación.

La depuración biológica por fangos activos es un proceso biológico empleado en el tratamiento convencional de aguas residuales, que consiste en el desarrollo de un cultivo bacteriano disperso en forma de flóculo en un depósito agitado, aireado y alimentado con el agua residual, que es capaz de metabolizar como nutrientes los contaminantes biológicos presentes en esa agua.

Este proceso de depuración se lleva a cabo por los microorganismos, que se desarrollan sobre la materia orgánica, y con la presencia requerida de nutrientes. Este proceso biológico requiere de una cantidad determinada de materia orgánica, ya que cantidades excesivas de la misma, de metales pesados y/o sales pueden inhibirlo o destruirlo; y cantidades reducidas de nutrientes pueden no ser suficientes para mantener el proceso.

Un proceso biológico de fangos activos se desarrolla habitualmente en dos cámaras separadas:

- Un reactor biológico, tanque agitado, aireado y alimentado con el agua residual, en el que se produce la parte biológica del proceso;
- y un decantador secundario, tanque en el que sedimenta el fango producido, que es recirculado a la cabecera del tratamiento, y purgado para su eliminación de la cantidad producida en exceso.

Aun así, no todos los compuestos, tales como esteroides o estrógenos, son completamente degradados o convertidos en biomasa. En general, los tratamientos biológicos solo eliminan una parte del amplio rango de contaminantes emergentes, particularmente los polares.

Además, como problema adicional, se puede añadir la gestión de los fangos. Si el fango que se genera se utiliza para hacer fertilizante, los contaminantes que se está intentando evitar que entren al medio ambiente entrarán igualmente.

1.2.2.2. Reactores biológicos con membranas (MBR)

La tecnología de biorreactores con membrana se considera como el desarrollo más prometedor en el tratamiento microbiológico de aguas residuales.

Los reactores biológicos de membrana suponen un adelanto a los sistemas tradicionales, incorporando en una única etapa las operaciones de aireación, decantación secundaria y filtración.

Su funcionamiento se basa en que el agua del reactor biológico es filtrada pasando a través de las paredes de una membrana de ultrafiltración, debido a una pequeña depresión producida por una bomba centrífuga. El agua filtrada es extraída del sistema mientras el fango y los compuestos de tamaño superior al poro de la membrana quedan retenidos y permanecen o retornan al reactor biológico.

Este ciclo se alterna con un corto contralavado, en el que se invierte el sentido del flujo para forzar el paso del agua filtrada desde el interior al exterior de la membrana para limpiarla. Periódicamente, en función del grado de ensuciamiento, se realizan limpiezas químicas en profundidad de las membranas mediante su inmersión en una solución de limpieza.

Los MBR están compuestos por dos partes principales:

- Reactor biológico: responsable de la degradación de los compuestos presentes en el agua residual.
- Módulo de membranas: encargado de llevar a cabo la separación física del licor de mezcla.

Además, estos sistemas pueden adoptar dos configuraciones básicas:

- Membranas sumergidas o sistema sumergido: Las membranas se sitúan dentro del propio reactor biológico, eliminando las necesidades de bombeo y aprovechando la agitación mecánica de la aireación.
- Membranas externas o sistema de bucle externo: El contenido del reactor biológico se bombea al módulo de membranas. Las ventajas de este modelo residen en que el propio módulo de membranas sirve de contenedor de limpieza para las mismas y se evita su manipulación.

La elección de un sistema u otro depende de cada caso, la ubicación concreta y las instalaciones existentes.

Esta tecnología puede ser clave en el reciclaje directo e indirecto de aguas residuales, debido a dos de sus características: la baja carga de fangos en términos de DBO, de forma que las bacterias quedan forzadas a mineralizar pobremente compuestos orgánicos degradables y la larga vida de los fangos que da a las bacterias tiempo para adaptarse a sustancias resistentes al tratamiento.

1.2.3. Procesos de oxidación avanzada (AOPs)

Entre los procesos que se han empleado para eliminar diversos tipos de contaminantes emergentes también se encuentran los procesos de oxidación avanzada, los cuales generan in situ oxidantes químicos altamente reactivos y no selectivos (es decir, H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, O_3) en cantidades suficientes para ser capaces de oxidar la mayoría de compuestos químicos complejos presentes en aguas residuales. Entre estos procesos se incluyen la cavitación (generada tanto por medios de irradiación ultrasónica como por medio de constricciones del fluido empleando válvulas, orificios o venturís, entre otros), la ozonización, la oxidación fotocatalítica (usando radiación UV o luz solar en la presencia de catalizadores semiconductores) y reacción de Fenton (usando reacciones entre iones Fe y peróxido de hidrógeno).

La ozonización es ampliamente utilizada en el tratamiento de aguas potables, y se ha propuesto en repetidas ocasiones para eliminar compuestos orgánicos en el tratamiento de aguas residuales. La molécula de ozono puede reaccionar con muchos compuestos orgánicos: particularmente aquellos insaturados o que contienen anillos aromáticos o heteroátomos también son capaces de descomponerse en agua para formar radicales hidroxilo. Además, se reduce el carbono orgánico total (TOC), olor, color, sabor y turbidez de las aguas.

La molécula de ozono es una forma alotrópica triatómica del oxígeno termodinámicamente inestable, descomponiéndose espontáneamente a oxígeno. Es un oxidante fuerte, el segundo después de los radicales hidroxilo libres, y es capaz de participar en numerosas reacciones químicas con sustancias inorgánicas y orgánicas. Las reacciones con ozono se pueden producir por dos mecanismos: las reacciones directas son muy selectivas, atacando a dobles enlaces y algunos grupos funcionales; y las reacciones indirectas que son consecuencia de la acción de los radicales hidroxilos resultantes de la descomposición del ozono en el agua.

La ozonización se puede efectuar de forma no catalítica o catalítica. En el primer caso, la ozonización se realiza en medio alcalino para aumentar la velocidad de descomposición del ozono, incrementando así la velocidad de generación de radicales hidroxilo. La generación de radicales hidroxilo puede aumentarse con la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ampliando la concentración de los mismos en el agua. En el segundo caso, la actividad catalítica está directamente relacionada con la capacidad de descomposición de ozono disuelto y la consiguiente generación de radicales hidroxilo, aunque el mecanismo implicado en la ozonización catalítica es aún motivo de discusión. Los principales catalizadores que se utilizan en ozonización son los óxidos de metales de transición (manganeso, titanio, aluminio), metales u óxidos soportados (cobre u óxido de titanio sobre alúmina), carbón activo (GAC) y sistemas mesoporosos, como los silicatos.

La fotocatalisis heterogénea utiliza fotocatalisis nanoestructurada para maximizar la adsorción de fotones y reactivos. Este proceso tiene ventajas tales como el bajo precio y la estabilidad química de la mayoría de los fotocatalizadores utilizados (TiO_2 , organometálicos). Sin embargo, su aplicación al tratamiento de grandes volúmenes de agua es difícil, debido al coste de la radiación artificial a través de lámparas UV eléctricas.

Además, los procesos mencionados anteriormente no tienen todavía el rendimiento deseado, por lo que, es necesario buscar nuevos procesos que proporcionen el rendimiento de eliminación de contaminantes que se desea. Estos procesos pueden ser los procesos electroquímicos.

1.3. Método electroquímico

El método electroquímico para la mineralización de contaminantes orgánicos es una tecnología reciente y ha atraído mucha atención. Esta tecnología es interesante para el tratamiento de aguas residuales diluidas ($COD < 5 \text{ g L}^{-1}$) y compite con el proceso de oxidación química utilizando oxidantes fuertes. La principal ventaja de esta tecnología es que no se utilizan productos químicos; solamente se utiliza energía eléctrica.

1.3.1. Mecanismo de la mineralización electroquímica

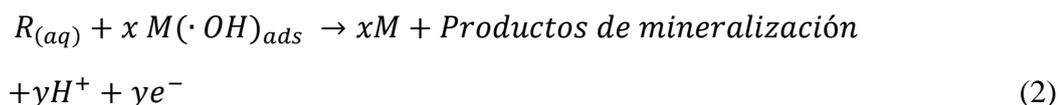
En las reacciones de mineralización electroquímica, el oxígeno es transferido del agua al contaminante orgánico usando energía eléctrica. Estas reacciones se pueden llamar también reacción de transferencia electroquímica de oxígeno (EOTR por sus siglas en inglés).

El agua suele ser la fuente de los átomos de oxígeno para la completa oxidación.

De acuerdo al mecanismo general aceptado de la mineralización electroquímica, el agua es descargada primeramente en los sitios activos del ánodo (M) produciendo radicales hidroxilo adsorbidos



Estos radicales hidroxilo generados eléctricamente están involucrados en la mineralización de contaminantes orgánicos (R) presentes en disoluciones acuosas



donde x e y son coeficientes estequiométricos.

Esta reacción (2) está en competencia con la reacción secundaria de la descarga anódica de estos radicales a dióxígeno (3).



1.3.2. Ánodos de diamante dopado con boro (BDD)

El diamante conductivo es un material novedoso con muy buenas propiedades para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos. Tiene una buena estabilidad química y electroquímica y genera una gran cantidad de radicales hidroxilo. La producción de grandes cantidades de radicales hidroxilo hace que se pueda considerar la electro-oxidación con BDD un proceso de oxidación avanzada. El uso de oxidación por BDD permite obtener altas eficiencias de corriente, lo que disminuye fuertemente los costes del tratamiento electroquímico. Con este tipo de ánodos llega a la

casi completa mineralización de los compuestos orgánicos contenidos en las aguas de desecho o a la conversión de los compuestos orgánicos tóxicos en compuestos biocompatibles [3], [4].

El ánodo basado en diamante dopado con boro (BDD por sus siglas en inglés) es un ánodo típico de gran poder oxidativo. La interacción BDD-radical hidroxilo es tan débil (no hay orbitales libres p o d en el BDD) que el $\cdot\text{OH}$ incluso se puede considerar casi libre. Estos radicales hidroxilo casi libres son muy reactivos y pueden dar lugar a la mineralización de compuestos orgánicos.

Los ánodos de BDD tienen un gran sobrepotencial para la reacción de evolución del oxígeno comparados con los de platino. Este gran sobrepotencial de la evolución del oxígeno en los electrodos BDD está relacionado con la débil interacción BDD-radical hidroxilo, lo que da lugar a la formación de H_2O_2 cerca de la superficie del electrodo, que es posteriormente oxidada en el ánodo de BDD (5).



1.4. Norfloxacin

El norfloxacin es un agente quimioterapéutico sintético antibacteriano utilizado para tratar infecciones del tracto urinario, infecciones ginecológicas, inflamación de la glándula prostática, gonorrea e infección de la vejiga en humanos. También se utiliza en animales. Su masa molecular es 319.331 g/mol.

Historia

Los primeros miembros de la clase antibacteriana de las quinolonas fueron fármacos de potencia relativamente baja como el ácido nalidíxico, cuya estructura se muestra en la Figura 1, utilizado principalmente en el tratamiento de infecciones del tracto urinario debido a su excreción renal y propensión a concentrarse en la orina.

En 1979, la publicación de una patente presentada por la parte farmacéutica de Kyorin Seiyaku Kabushiki Kaisha reveló el descubrimiento del norfloxacin y la demostración de que ciertas modificaciones estructurales incluyendo la fijación de un átomo de flúor al anillo de quinolona conduce a una potencia antibacteriana muy mejorada. La estructura molecular del norfloxacin se muestra en la Figura 2.

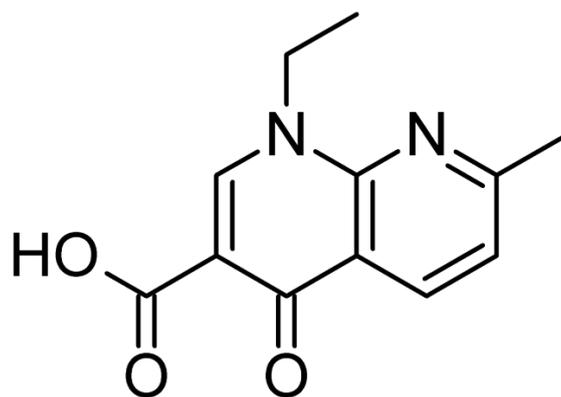


Figura 1. Estructura del ácido nalidíxico

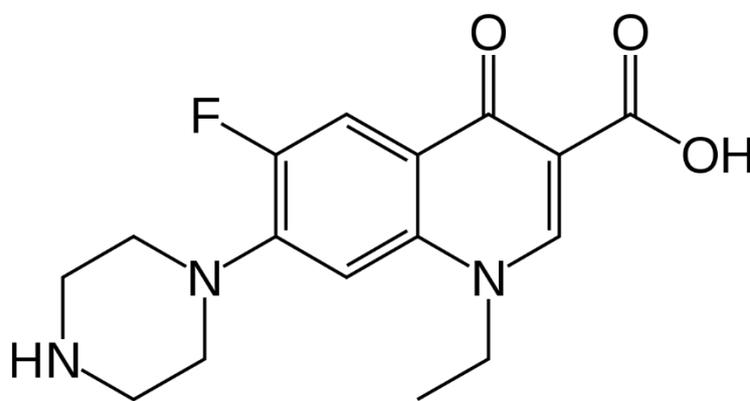


Figura 2. Estructura del norfloxacino

A pesar del aumento sustancial de la actividad antibacteriana del norfloxacino en relación con las primeras fluoroquinolonas, no se convirtió en un antibiótico ampliamente utilizado. Otras compañías iniciaron programas de descubrimiento de fluoroquinolonas después de la publicación de la patente del norfloxacino. La farmacéutica Bayer descubrió que la adición de un solo átomo de carbono a la estructura del norfloxacino proporcionaba una mejora de 4 a 10 veces en la actividad. El ciprofloxacino llegó al mercado apenas un año después que el norfloxacino y alcanzó ventas de 1500 millones de euros en su apogeo.

Kyorin concedió a Merck & Company, Inc. una licencia exclusiva (en algunos países, incluyendo Estados Unidos), para importar y distribuir el norfloxacino bajo la marca Noroxin. La administración de alimentos y fármacos de los Estados Unidos (FDA) aprobó Noroxin para su distribución en los Estados Unidos el 31 de octubre de 1986.

Dónde encontrarlo

Las fluoroquinolonas pueden llegar al medio ambiente a través de una variedad de caminos tanto humanos como veterinarios, principalmente por excreción humana en aguas residuales o por dispersión de estiércol en suelos agrícolas. Las fluoroquinolonas se excretan principalmente sin cambios. Los fangos recuperados de las actividades de reciclado de aguas residuales pueden aplicarse directamente a la tierra como fertilizante, por lo que la presencia de fluoroquinolonas se ha evidenciado en muestras de tierra donde se habían aplicado fangos de aguas residuales. Los fangos de aguas residuales de

diferentes plantas de tratamiento de aguas residuales en Suiza contienen ciprofloxacino y norfloxacino en el rango de 1.4-2.4 mg/Kg de materia seca [1].

Se cree que una cantidad significativa de fluoroquinolonas sin cambios puede ser introducida en el medio ambiente a través de las aguas residuales de los entornos clínicos. En aguas residuales de un hospital de Suiza, los niveles de ciprofloxacino y norfloxacino fueron 17.2-29.4 $\mu\text{g/L}$ y 2.6-7.9 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, durante un período de muestreo de 24 horas [1].

Otros posibles escenarios de contaminación ambiental con antibióticos son los vertederos de residuos hospitalarios/municipales o la eliminación de desechos desde plantas de producción farmacéutica. Esto no es un problema con los vertederos modernos, que están equipados con barreras protectoras y sistemas de recolección de lixiviado; sin embargo, existen riesgos potenciales con vertederos antiguos que no poseen las instalaciones actuales.

Los residuos de drogas en el lixiviado pueden llegar a aguas superficiales y subterráneas poco profundas durante la eliminación de residuos de drogas en vertederos sin revestimiento. La mayoría de los desechos animales llegan al suelo como estiércol y, como resultado, los medicamentos animales metabolizados o no metabolizados contenidos en los desechos líquidos o sólidos de los animales pueden terminar en el suelo y posteriormente transportarse a las aguas superficiales y subterráneas.

En la piscicultura intensiva, las infecciones se tratan con agentes microbianos, que suelen ser en forma de aditivos para piensos, y se colocan directamente en el agua; esto conduce a su entrada directa en el medio acuático, provocando una acumulación de residuos de antibióticos en el agua y sedimentos. Además, la acumulación de antibióticos en la fauna no se puede descartar.

Tratamiento del norfloxacino

Como se ha ido viendo a lo largo de toda la introducción, los tratamientos tradicionales no son capaces de eliminar el norfloxacino, por lo que, en el presente trabajo final de máster se propone el uso de un reactor electroquímico provisto de ánodos BDD para la eliminación de norfloxacino a partir de una disolución de 100 ppm de norfloxacino en agua destilada.

2. Objetivos

El principal propósito de este trabajo es llevar a cabo la eliminación de norfloxacinó con un reactor electroquímico provisto de ánodos BDD en configuración bipolar.

Para ello, se ha estudiado la evolución de la concentración de norfloxacinó con el tiempo teniendo en cuenta el tiempo de polarización de los electrodos, la intensidad aplicada, la concentración de electrolito soporte y el caudal. Teniendo en cuenta que durante la oxidación se producen sustancias intermedias, se ha estudiado también la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (TOC).

Además, se ha calculado el rendimiento faradaico y la energía consumida por gramo de sustancia para así poder determinar qué condiciones son las más adecuadas para la eliminación del norfloxacinó.

3. Sección Experimental

3.1. Materiales y equipos utilizados

3.1.1. Equipos utilizados

- pHmetro micropH 2000 de Crison (Figura 3)
- Fuente DC power supply IMHY 3003D de Lendher x2 (Figura 4)
- Fuente Evolution R 30 de Jeulin x2 (Figura 5)
- Reactor BDD con polarización y 3 electrodos de diamante con un área total de 126 cm² (Figura 6)
- Tanque con recirculación (Figura 7)
- pHmetro Basic 20 de Crison (Figura 8)
- Espectrofotómetro UV/Vis UV 4 de ThermoSpectronic (Figura 9)
- Digestor ECO 8 de Velp Scientifica (Figura 10)
- Total organic carbón analizar TOC-L de Shimadzu (Figura 11)



Figura 3. pHmetro micropH 2000 de Crison



Figura 4. Fuente DC power supply IMHY 3003D de Lendher x2

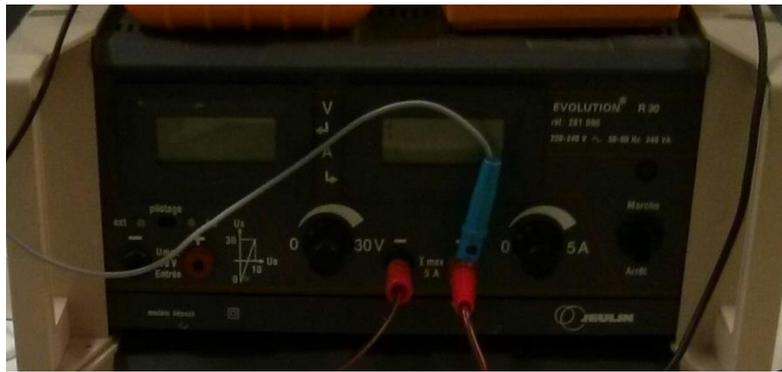


Figura 5. Fuente Evolution R 30 de Jeulin x2



Figura 6. Reactor BDD con polarización y 3 electrodos de diamante con área total de 126 cm²

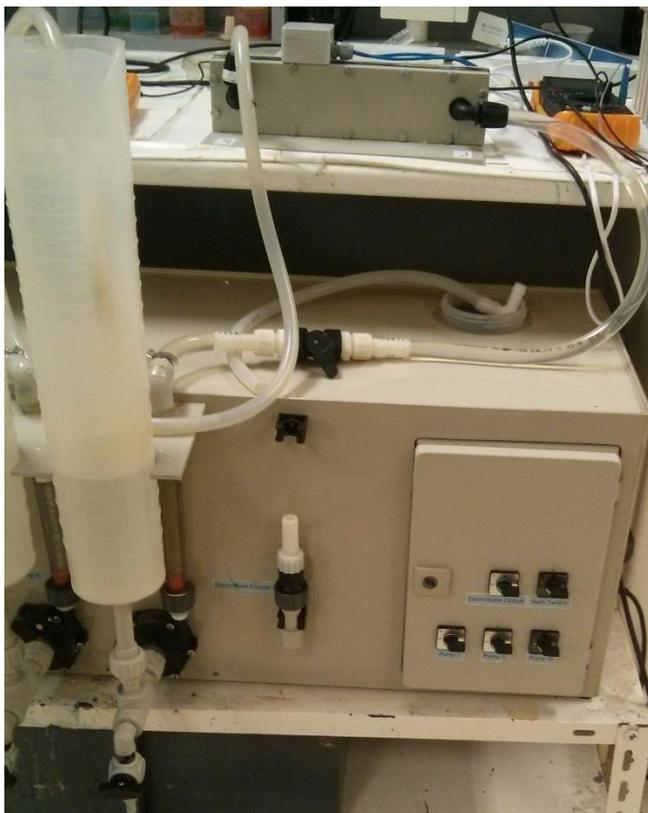


Figura 7. Tanque con recirculación



Figura 8. pHmetro Basic 20 de Crison



Figura 9. Espectrofotómetro UV/Vis UV 4 de ThermoSpectronic



Figura 10. Digestor ECO 8 de Velp Scientifica



Figura 11. Total organic carbon analyzer TOC-L de Shimadzu

3.1.2. Reactivos

Para preparar la disolución de ácido sulfúrico 0.5M se ha utilizado ácido sulfúrico al 99% de J.T.Baker. Se han pipeteado 27.76 mL de ácido sulfúrico concentrado y se han llevado a 1 L con agua destilada. La disolución de ácido sulfúrico se ha utilizado para limpiar el reactor, por lo que una misma preparación ha servido para varias veces. Se ha preparado nueva disolución cuando se ha visto que la disolución salía sucia.

Para preparar las disoluciones de norfloxacin se han utilizado norfloxacin en pastilla, 400 mg, de Cinfa y sulfato sódico anhidro puro de Panreac. Para preparar la disolución de norfloxacin se ha machacado una pastilla de 400 mg de norfloxacin y se ha disuelto en agua destilada (realmente la mayoría se dispersa). Se ha disminuido el pH hasta aproximadamente 4 para una mejor disolución (con la disolución preparada anteriormente de ácido sulfúrico) y se ha filtrado para eliminar el sólido que queda. La disolución que queda se ha llevado a 500 mL y se ha obtenido una concentración de 800 ppm de norfloxacin. De esta disolución se han pipeteado 125 mL y se han llevado a un matraz de 1 L, se ha pesado la cantidad deseada de sulfato sódico en función del experimento, se ha disuelto y se ha añadido al matraz, posteriormente se ha aforado con agua destilada. Esta disolución contiene 100 ppm de norfloxacin. Esta es la disolución de estudio que se ha introducido en el reactor. Cada vez que se deseaba realizar un nuevo experimento había que hacer una nueva disolución. La disolución concentrada daba para hacer 3 disoluciones diluidas, por lo que cada tres experimentos había que hacer nueva disolución concentrada.

Para medida de la demanda química de oxígeno (DQO) se ha utilizado una disolución digestora de sulfato de mercurio para COD de Panreac y una disolución catalítica de sulfato de plata 10 g/L en ácido sulfúrico para análisis volumétrico de Panreac.

3.2. Procedimiento experimental

Inicialmente, se coloca la disolución de ácido sulfúrico en el tanque y se enciende la bomba y la fuente de alimentación. Se selecciona el potencial máximo y la intensidad a 0.5 A para limpiar el reactor y se deja así 20 minutos. A continuación, se para la bomba y la fuente, se vacía el ácido sulfúrico y se pone agua destilada para recoger los restos que puedan haber quedado de ácido. Se enciende de nuevo la bomba y se deja funcionando durante 5 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, se vacía el agua, se pone la disolución diluida de norfloxacin, se enciende la bomba y se deja un par de minutos que se mezcle bien.

En un vaso de precipitados grande se toman unos 300 mL y se introducen 2 veces en el reactor para eliminar al máximo posible el volumen muerto. A continuación, se toma un volumen suficiente para poder coger una muestra, este dato será el volumen a tiempo 0. Después, se enciende el polarizador y se coloca en la posición deseada. De nuevo en la fuente de alimentación se selecciona el potencial en su valor máximo y la intensidad se colocará en una posición u otra dependiendo del experimento que se realice. El experimento se ha realizado durante 240 minutos y se han tomado muestras a los 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 y 240 minutos. Se ha medido el pH de las muestras y se han diluido cuando ha sido necesario, con el objeto de su posterior medida.

Cuando la intensidad fue demasiado alta, se han colocado dos fuentes conectadas en serie o se ha cambiado de fuente de alimentación. Una vez acabado el experimento, se han pasado las muestras diluidas por el espectrofotómetro UV/Vis para medir la absorbancia tomando como blanco una disolución que únicamente contiene la concentración de sulfato sódico que se le ha añadido a la disolución de norfloxacin.

Posteriormente, se ha realizado la DQO de las muestras tomadas en el experimento. Una vez se ha tenido disponible el equipo para la medida del TOC, también se ha analizado.

3.2.1. Determinación de la concentración de norfloxacin

Para determinar la concentración de Norfloxacin de las muestras extraídas del reactor, se han preparado disoluciones patrón para crear una curva de calibración. Los patrones elaborados fueron de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40 y 50 ppm, y el espectro obtenido en el espectrofotómetro UV/Vis se puede ver en la figura 12.

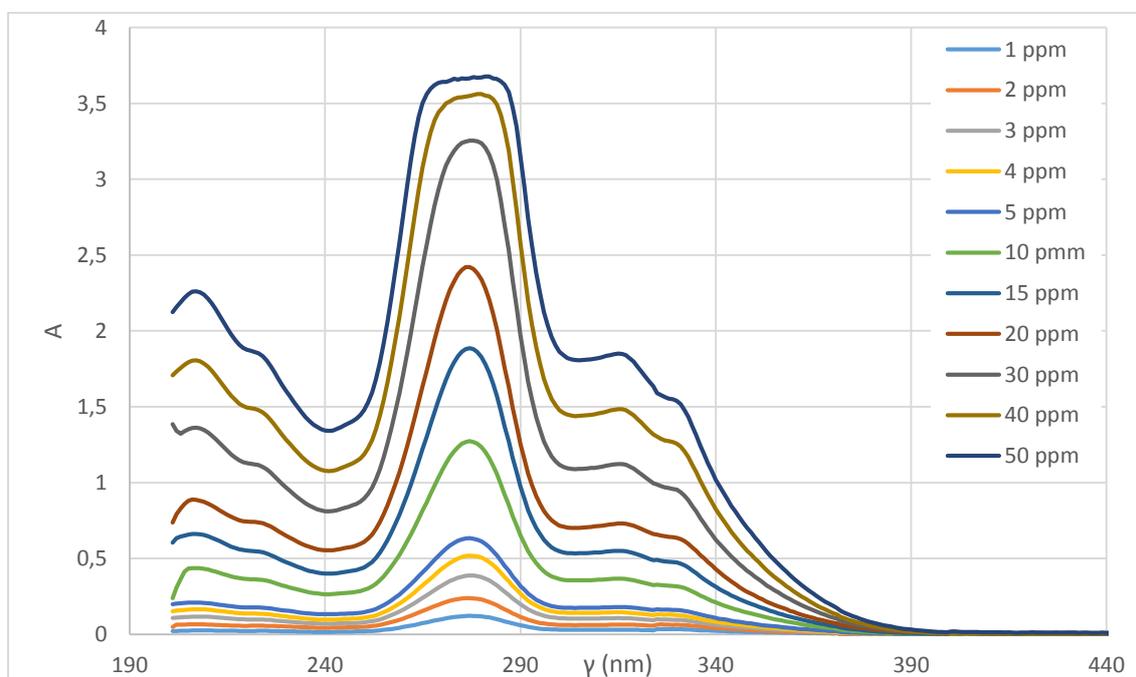


Figura 12. Espectros de absorbancia de las disoluciones patrón

En el espectro de la figura anterior, se pueden observar tres picos a 206, 277 y 315 nm y un hombro a 329 nm. El pico de 206 nm está muy cerca del principio del espectro y puede que no siempre se mida correctamente. El pico a 277 nm se satura a concentraciones altas, por lo que no es válido a dichas concentraciones. Entre los dos que quedan, el pico más definido es el de 315 nm y por lo tanto, es el que se ha escogido para el cálculo de la concentración de norfloxacin, cuya recta de calibrado se muestra en la figura 13.

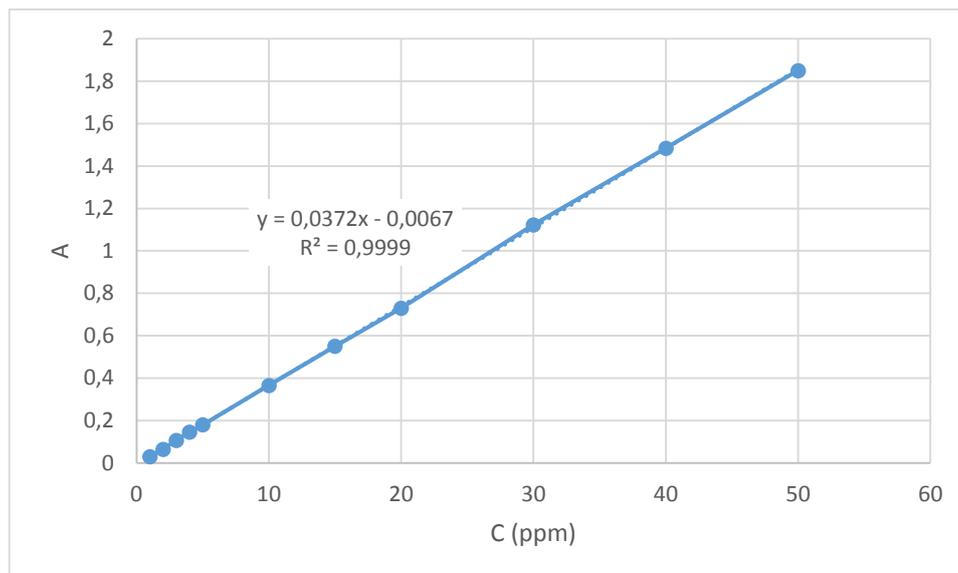


Figura 13. Recta de calibrado utilizada para el cálculo de la concentración de norfloxacin

3.2.2. Determinación de la concentración de la demanda química de oxígeno

Para evaluar la DQO de las muestras extraídas del reactor, se han pipeteado 2.5 mL de cada disolución problema y se han llevado a un tubo para su digestión. A continuación, se han añadido 1.5 mL de disolución digestora y 3.5 mL de disolución catalítica. Se han tapado los tubos de ensayo, tal como se ve en la figura 14, y se han agitado. Seguidamente, se han colocado en el digestor y se ha programado el mismo a 150°C y 120 minutos. Transcurrido el tiempo, se han retirado los tubos del digestor y dejado enfriar, una vez fríos se ha medido la absorbancia en el espectrofotómetro UV/Vis tomando como blanco el agua destilada.

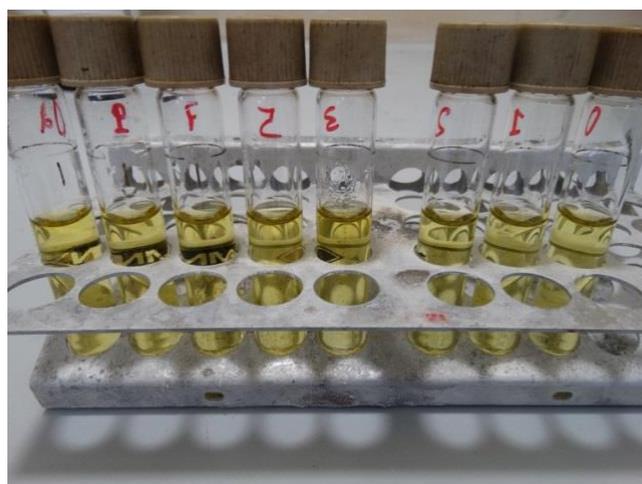


Figura 14. DQO lista para meter en el digestor

4. Resultados y Discusión

4.1. Efecto del cambio de polarización

En la figura 15 se muestran las curvas correspondientes a la evolución de la concentración de norfloxacin normalizada frente al tiempo para experimentos realizados con una concentración de electrolito soporte de 2 g/L de Na_2SO_4 , una intensidad de 0.5 A y un caudal de 60 L/h. Se puede observar que la eliminación de norfloxacin es más rápida con un tiempo de polarización de 120 minutos y que el cambio de polarización a tiempos pequeños no afecta a la eliminación de norfloxacin.

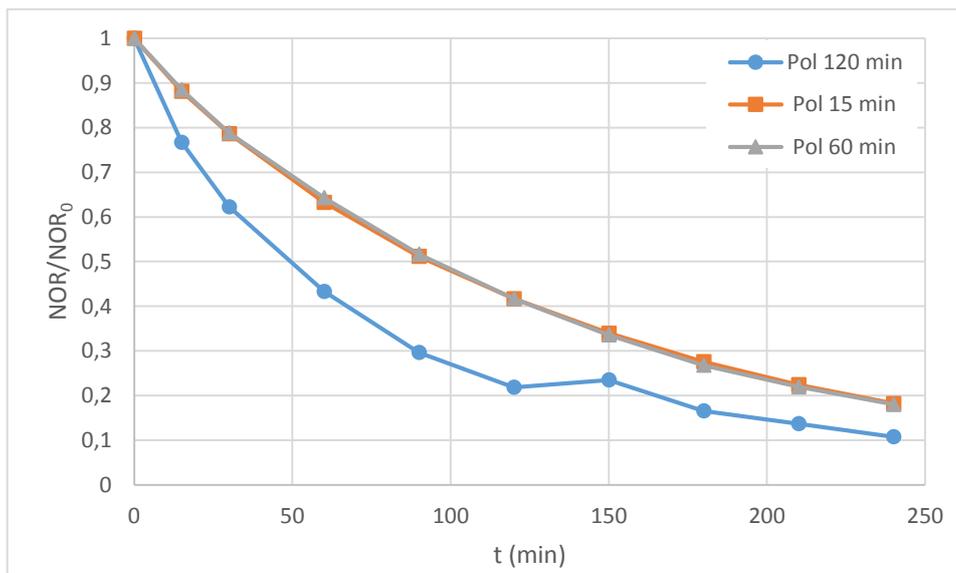


Figura 15. Efecto del cambio de polarización en el norfloxacin a 2 g/L de Na_2SO_4 y 0.5 A

En la figura 16 se muestran las curvas de la evolución de la DQO normalizada frente al tiempo para experimentos realizados con una concentración de electrolito de 2 g/L de Na_2SO_4 , una intensidad de 0.5 A y un caudal de 60 L/h. Se puede ver que la DQO disminuye más cuanto menor es el tiempo de polarización.

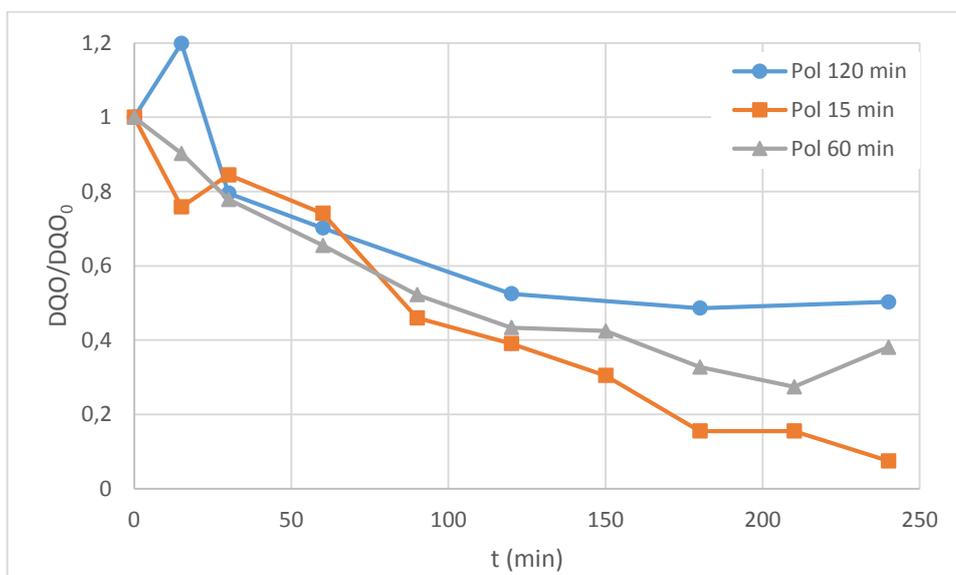


Figura 16. Efecto del cambio de polarización en la DQO a 2 g/L Na_2SO_4 y 0.5 A

En la figura 17 se observa la representación gráfica del cálculo del tiempo crítico para el norfloxacin para un tiempo de polarización de 15 minutos y en la figura 18 la del cálculo del tiempo crítico para la DQO para un tiempo de polarización de 60 minutos.

El tiempo crítico es el tiempo en el que la intensidad iguala a la intensidad límite y a partir del cual la intensidad está por debajo de la intensidad límite por lo que es el punto en el que la parte lineal y la parte exponencial se cruzan. Se puede obtener teóricamente igualando las ecuaciones 6 y 7 y despejando.

$$C_E(t) = C_E(0) - \frac{I}{nFV_S} t \quad (6)$$

$$C_E(t) = C_E(0) e^{-\frac{t}{\tau_S} \left(1 - e^{-\frac{kA_e}{Q_v}}\right)} \quad (7)$$

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de materia, teniendo en cuenta la ecuación 7 y la ecuación del ajuste exponencial:

$$\frac{1}{\tau_S} \left(1 - e^{-\frac{kA_e}{Q_v}}\right) = 0.007 \quad (8)$$

Despejando la ecuación 8, teniendo en cuenta que se desconoce el valor de A_e , se obtiene el producto del coeficiente de transferencia de materia (k) por A_e , el cual sirve para poder realizar una comparación:

$$kA_e = -\ln\left(1 - 0.007 \frac{V_S}{Q_v}\right) \cdot Q_v \quad (9)$$

Para hacer el cálculo del tiempo crítico (t_c) se han igualado las dos ecuaciones de los ajustes y se ha despejado la x. El valor de las pendientes permite realizar una comparación de la velocidad de reacción cuando se está por debajo de la intensidad límite. Los resultados para cada intensidad junto a la pendiente de las rectas se pueden ver en la tabla 1.

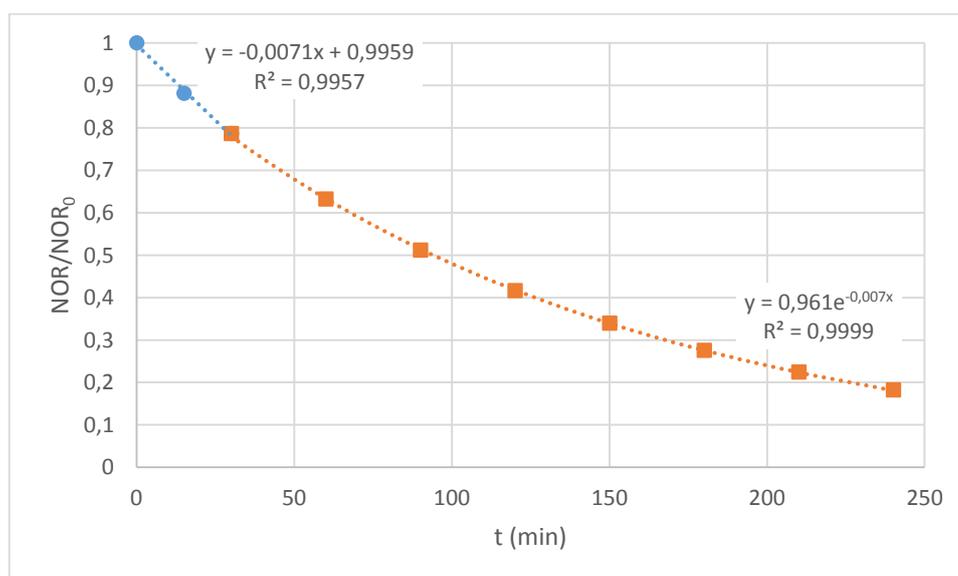


Figura 17. Cálculo del tiempo crítico para el norfloxacin a polarización 15 min

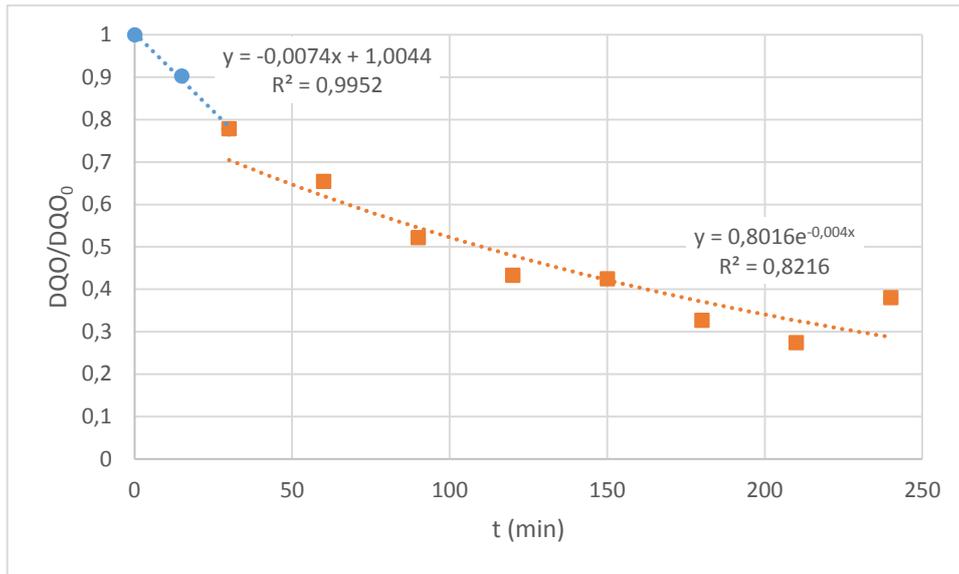


Figura 18. Cálculo del tiempo crítico para la DQO a polarización 60 min

Tabla 1. Tiempo crítico para el estudio del tiempo de polarización a 2 g/L de Na_2SO_4 y 0.5 A

	t_c (min)	pendiente	kA_e
NOR 120 min	38.35	-0.0126	$7.98 \cdot 10^{-3}$
NOR 15 min	32.32	-0.0071	$6.96 \cdot 10^{-3}$
NOR 60 min	24.51	-0.0071	$6.96 \cdot 10^{-3}$
DQO 120 min	72.22	-0.005	$1.99 \cdot 10^{-3}$
DQO 15 min	62.91	-0.0033	0.012
DQO 60 min	45.39	-0.0074	$3.99 \cdot 10^{-3}$

Se puede observar que los coeficientes de materia para el norfloxacinó son similares, lo cual tiene sentido ya que la intensidad es la misma en todos los casos. Para la DQO, los coeficientes de materia no son tan similares, pero esto puede ser debido al error del método. La reacción que ocurre más rápidamente es la de polarización a 120 minutos; que no tenga el menor tiempo crítico puede ser debido errores en los ajustes, ya que se puede ver que tiene una pendiente más inclinada en la parte lineal y una kA_e mayor en la parte exponencial.

En la figura 19 se puede observar el rendimiento eléctrico para la eliminación del norfloxacinó. La reacción anódica que tiene lugar para la oxidación del norfloxacinó es la siguiente [7]:



El rendimiento se ha calculado utilizando la ecuación 11.

$$\Phi = \frac{V \cdot (C_0 - C) \cdot n \cdot F}{I \cdot t \cdot M_r} \quad (11)$$

Donde:

V es el volumen de disolución, 1 litro.

C_0 es la concentración inicial de norfloxacinó o la DQO o el TOC iniciales en su caso.

C es la concentración de norfloxacinó a un tiempo dado o la DQO o el TOC en su caso.

n es el número de electrones (66 en el caso del norfloxacinó, 4 en el caso de la DQO o el TOC)

F es la constante de Faraday

I es la intensidad aplicada

t es el tiempo

M_r es la masa molecular (319.33 g/mol la del norfloxacinó, 32 g/mol la de la DQO y 44 g/mol la del TOC).

Se puede ver que el rendimiento para la reacción con cambio de polarización cada 120 minutos inicialmente es mucho mayor que para los otros dos casos, y va disminuyendo hasta que el rendimiento para el cambio de polarización cada 15 minutos queda por encima. El de 60 minutos siempre es menor que los otros dos. A partir de los 150 minutos los 3 son muy parecidos.

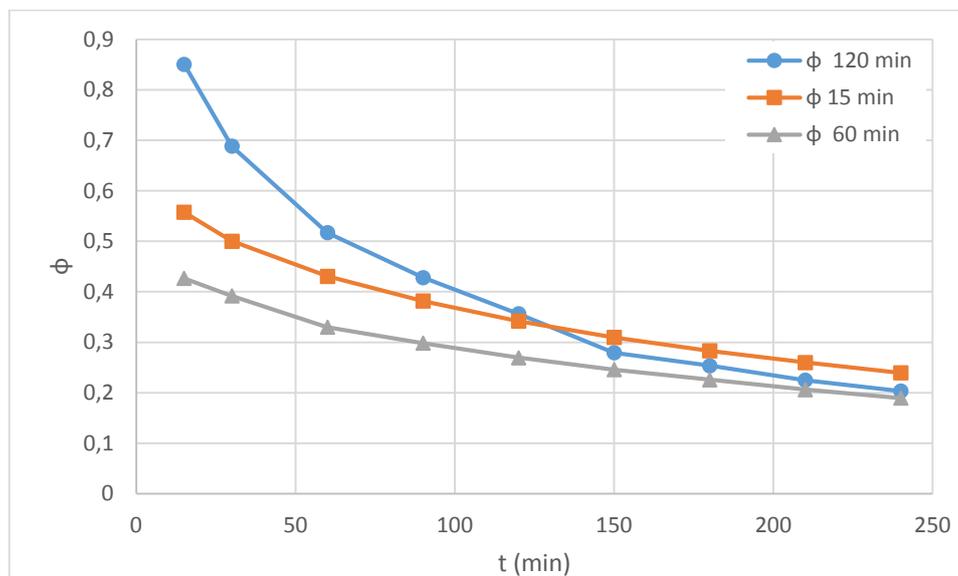


Figura 19. Rendimiento eléctrico para el norfloxacinó a 2 g/L Na_2SO_4 y 0.5 A

Se observa que el rendimiento es siempre menor que 1. Esto es debido a que tienen lugar otros procesos como las siguientes reacciones secundarias:



A intensidades bajas, estas reacciones, sobretodo la 13, se pueden dar antes que la generación de radicales hidroxilo.

En la figura 20 se muestra el rendimiento eléctrico para la evolución de la DQO. Se puede observar que hay un mayor rendimiento para la DQO a todos los tiempos para el cambio de polarización a 15 minutos.

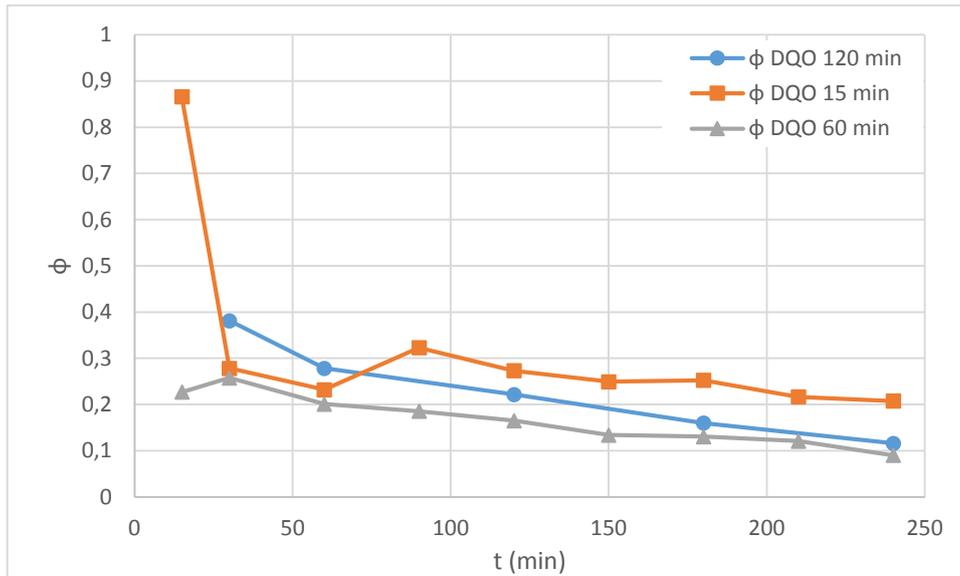


Figura 20. Rendimiento eléctrico para la DQO a 2 g/L de Na_2SO_4 y 0.5 A

En la figura 21 se puede comprobar la cantidad de energía consumida por gramo de norfloxacino oxidado en función del tiempo calculada mediante la siguiente fórmula:

$$E_S = \frac{I \cdot \int U \cdot dt}{V \cdot (C_0 - C)} \quad (14)$$

Donde:

I es la intensidad aplicada.

$\int U \cdot dt$ es la integral del potencial de celda respecto del tiempo que se ha obtenido mediante el método de trapecios.

V es el volumen de disolución, 1 litro.

C_0 es la concentración inicial de norfloxacino, la DQO inicial o el TOC inicial.

C es la concentración de norfloxacino, la de O_2 para la DQO o la de CO_2 para el TOC.

Se puede observar que inicialmente el consumo energético a polarización 120 minutos es menor que los otros, pero, a grandes tiempos, el de polarización 15 minutos es menor. En todos los casos aumenta con el tiempo debido a las reacciones secundarias.

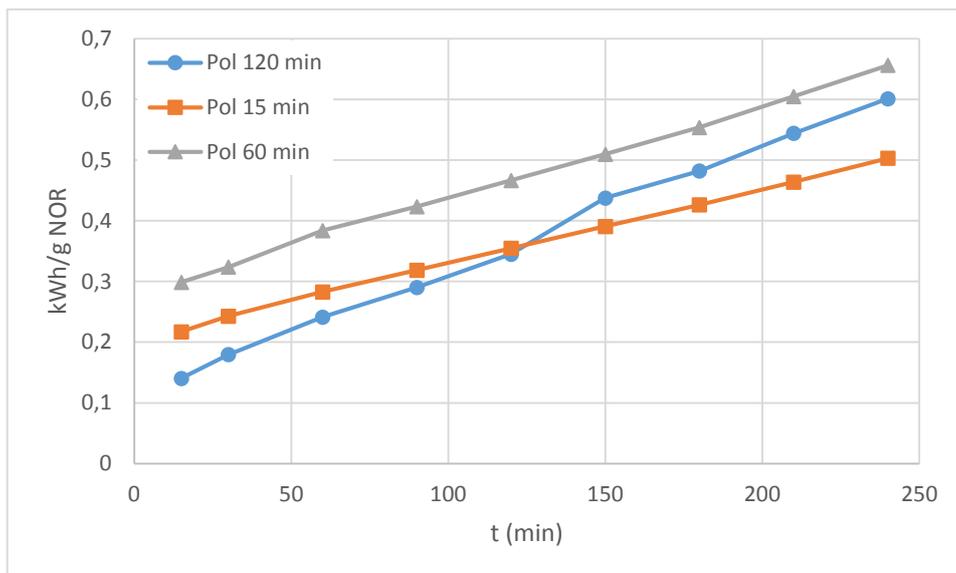


Figura 21. Energía consumida por gramo de norfloxacin en función del tiempo para 2 g/L de Na_2SO_4 y 0.5 A

En la figura 22 se puede ver la cantidad de energía consumida por gramo de DQO en función del tiempo. Se puede ver claramente que la condición en la que hay menor consumo energético es en la que la polarización ocurre cada 15 minutos.

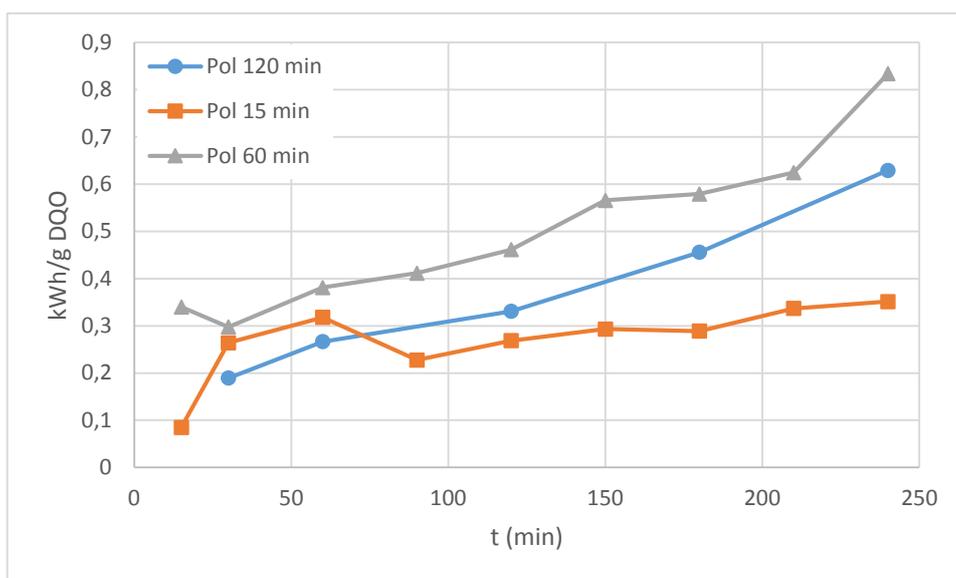


Figura 22. Energía consumida por gramo de DQO en función del tiempo para 2 g/L de Na_2SO_4 y 0.5 A

De forma general se ha observado que el tiempo de polarización de 120 minutos parece el más adecuado porque se obtienen mejores valores de kA_e y pendiente, y por eso se decidió trabajar con esa condición en el resto de experiencias.

4.2. Efecto de la intensidad aplicada

4.2.1. 2 g/L de Na_2SO_4

En la figura 23 se muestran las curvas de concentración de norfloxacin normalizadas frente al tiempo para experimentos realizados con una concentración de electrolito de 2 g/L de Na_2SO_4 , un tiempo de polarización de 120 minutos y un caudal de 60 L/h. De forma general, se puede observar que la eliminación de norfloxacin es más rápida a 2 A, ya que a mayor intensidad de trabajo mayor velocidad de la reacción de oxidación. Sin embargo, a 240 minutos se igualan bastante todos los valores.

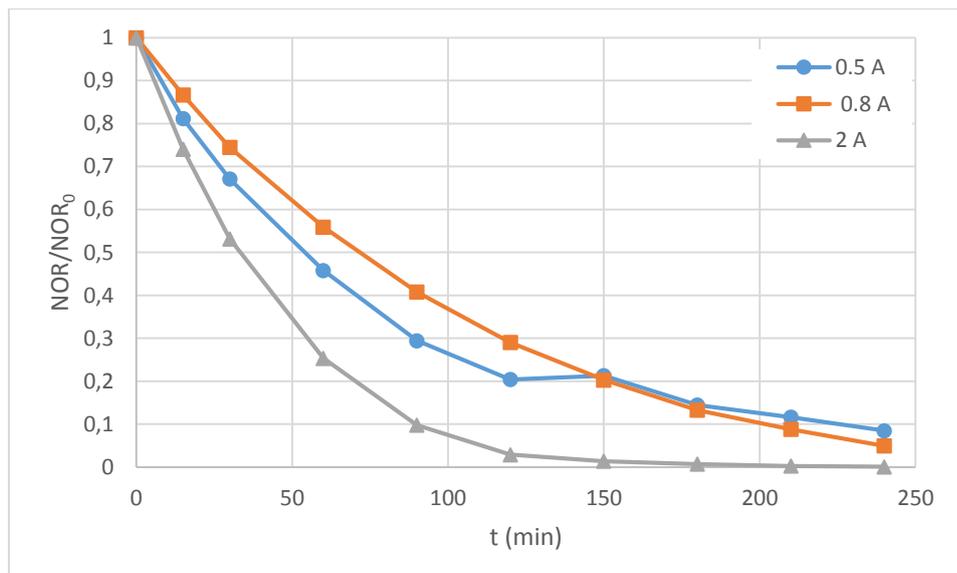


Figura 23. Efecto de la I aplicada en el norfloxacin a 2 g/L de Na_2SO_4

En la figura 24 se muestran las curvas de concentración de DQO normalizadas frente al tiempo para experimentos realizados con una concentración de electrolito de 2 g/L de Na_2SO_4 , un tiempo de polarización de 120 minutos y un caudal de 60 L/h. Del mismo modo, la eliminación de DQO es más rápida a 2 A, exceptuando en los 3 primeros puntos que hay una eliminación similar para las 3 intensidades.

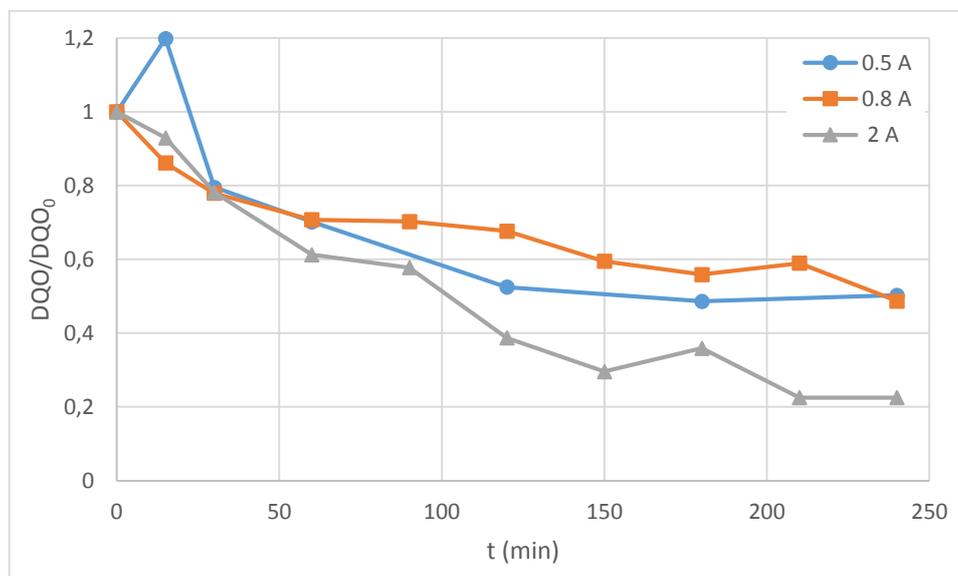


Figura 24. Efecto de la I aplicada en la DQO a 2 g/L de Na_2SO_4

En la figura 25 se puede ver la representación gráfica del cálculo del tiempo crítico para el norfloxacino y en la figura 26 la del cálculo del tiempo crítico para la DQO. Para hacer el cálculo del tiempo crítico se han igualado las ecuaciones de los ajustes lineal y exponencial y se ha despejado la x. Los resultados para cada intensidad se pueden ver en la tabla 2.

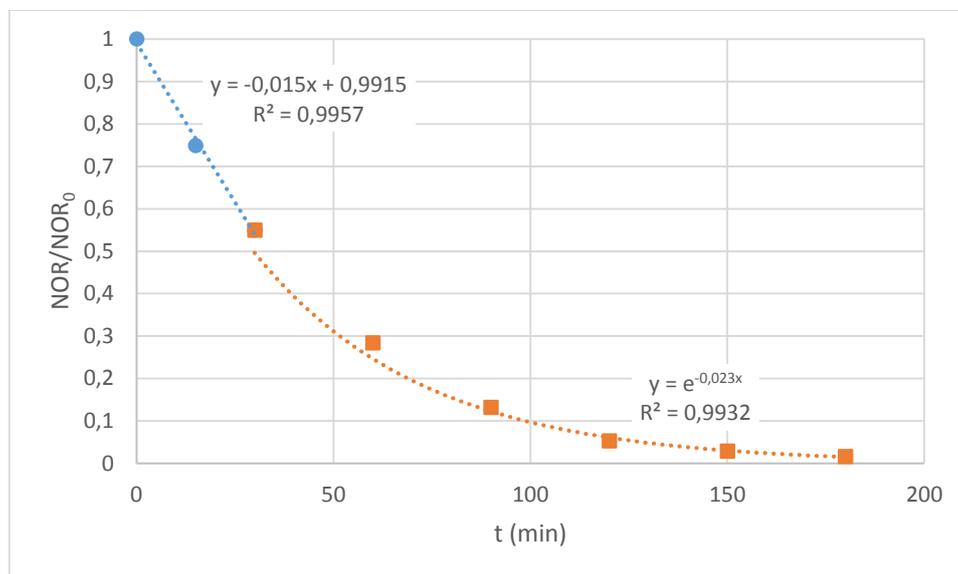


Figura 25. Cálculo del tiempo crítico para el norfloxacino a 2 A

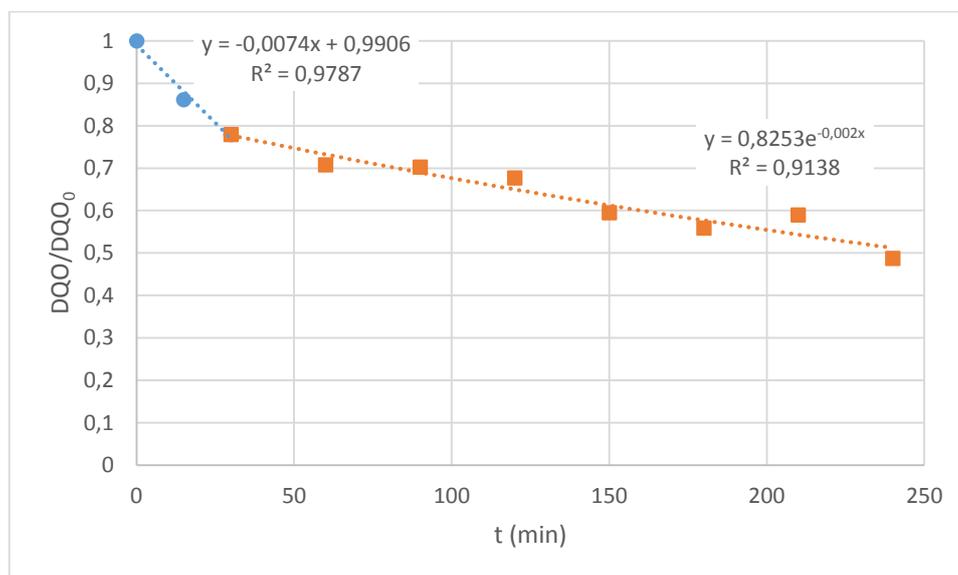


Figura 26. Cálculo del tiempo crítico para la DQO a 0.8 A

Tabla 2. Tiempo crítico para el estudio de la intensidad a 2 g/L de Na_2SO_4

	t_c (min)	pendiente	kA_e
NOR 0.5 A	38.35	-0.0126	$7.98 \cdot 10^{-3}$
NOR 0.8 A	34.26	-0.0084	$9.96 \cdot 10^{-3}$
NOR 2 A	38.77	-0.015	0.023
DQO 0.5 A	72.22	-0.005	$1.99 \cdot 10^{-3}$
DQO 0.8 A	28.52	-0.0074	$1.99 \cdot 10^{-3}$
DQO 2 A	44.51	-0.0073	$6 \cdot 10^{-3}$

Al aumentar la intensidad aumentan las reacciones secundarias, por lo que los gases que se forman pueden favorecer la transferencia de materia y, por tanto, aumentar el coeficiente de transferencia de materia. La reacción que tiene lugar más rápidamente es la de intensidad 2 A. De nuevo el tiempo crítico no ha resultado como se esperaba.

En la figura 27 se puede ver el efecto de la intensidad aplicada en el potencial de celda (U). Se puede ver que, a intensidades bajas, el potencial es casi constante, sin embargo, cuando se aumenta la intensidad sí que se ve una ligera disminución del potencial con el tiempo. A mayor intensidad mayor U (ley de Ohm).

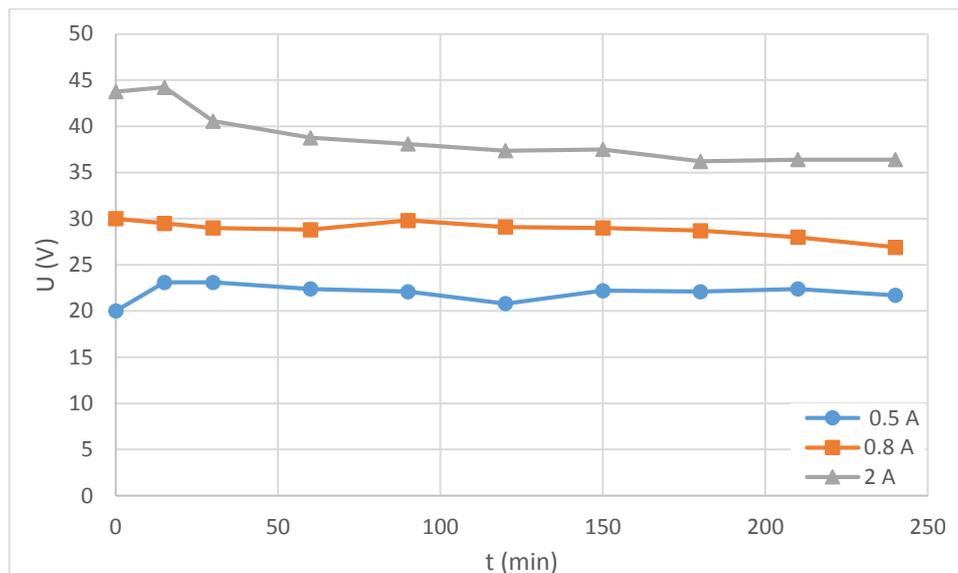


Figura 27. Efecto de la I aplicada en el potencial de celda a 2 g/L de Na_2SO_4

En la figura 28 se puede observar el rendimiento eléctrico para el norfloxacino. Se puede ver que el rendimiento inicial disminuye muy bruscamente al aumentar la intensidad aplicada debido a las reacciones secundarias que están teniendo lugar y que se dan en mayor medida cuanto mayor es la intensidad aplicada.

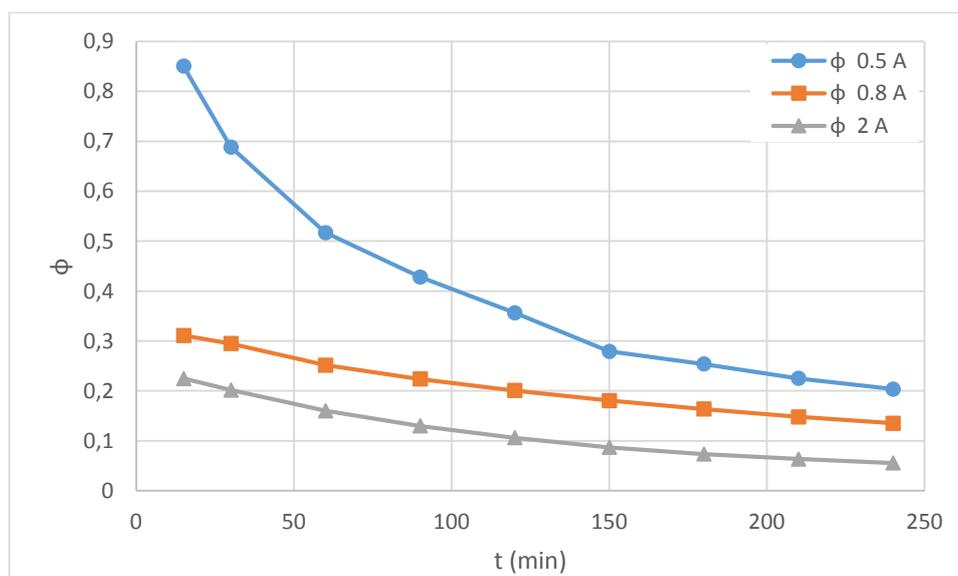


Figura 28. Rendimiento eléctrico para el norfloxacino a 2 g/L de Na_2SO_4

En la figura 29 se muestra el rendimiento eléctrico para la DQO. Se puede ver que el rendimiento a intensidades bajas va disminuyendo, sin embargo, a 2 A, el rendimiento es prácticamente estable con el tiempo, y es menor que para el resto.

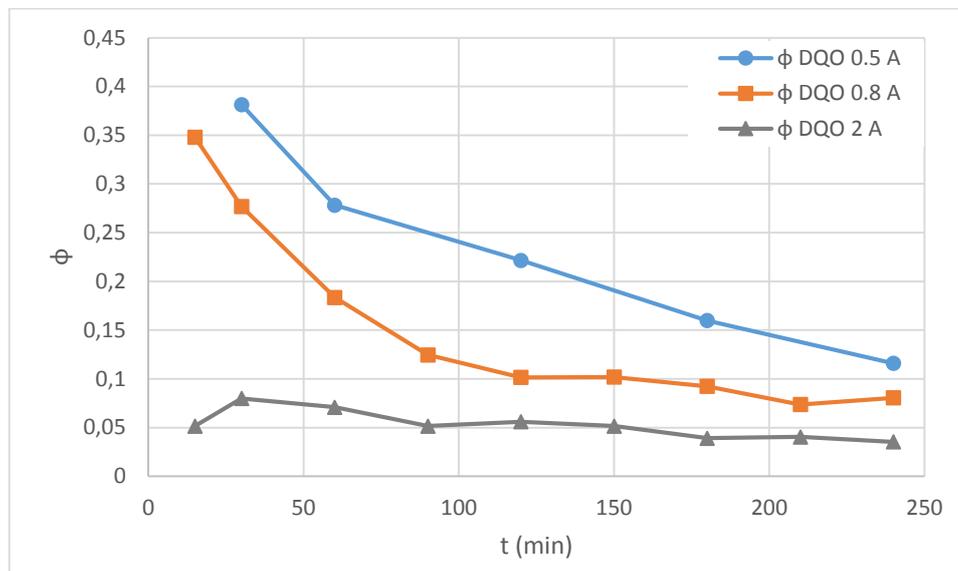


Figura 29. Rendimiento eléctrico para la DQO a 2 g/L de Na_2SO_4

En la figura 30 se puede comprobar la cantidad de energía consumida por gramo de norfloxacino oxidado en función del tiempo. Se puede notar que, a mayor intensidad, más consumo energético, y llega un punto en el que para eliminar una pequeña cantidad de norfloxacino, como se ve en la figura 23, el consumo energético aumenta excesivamente, sobretodo en el caso de 2 A. Por lo tanto, habrá que evaluar cuál es la concentración final admisible para poder optimizar el consumo energético.

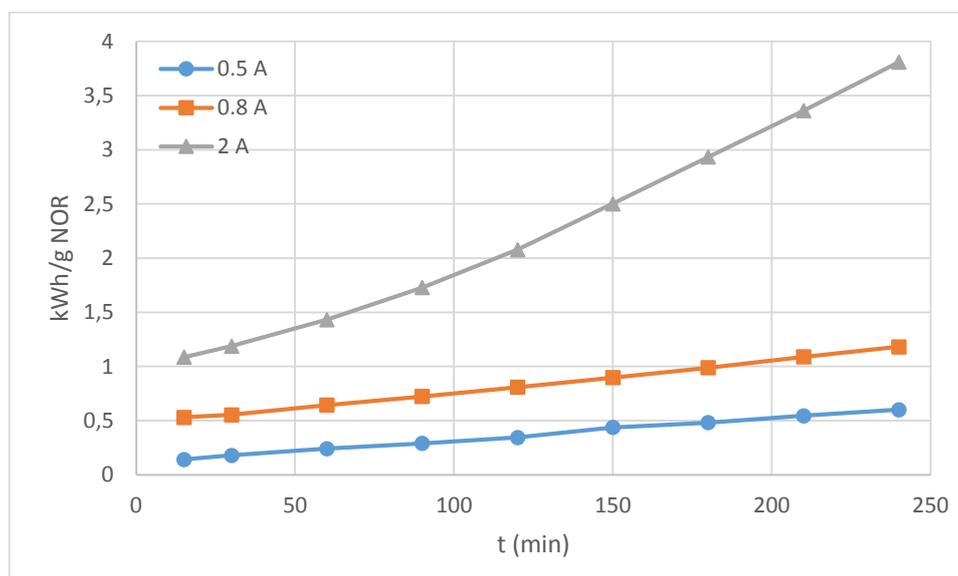


Figura 30. Energía consumida por gramo de norfloxacino en función del tiempo para 2 g/L de Na_2SO_4

En la figura 31 se puede ver la cantidad de energía consumida por gramo de DQO en función del tiempo. Se puede afirmar que al aumentar la intensidad el consumo energético se dispara.

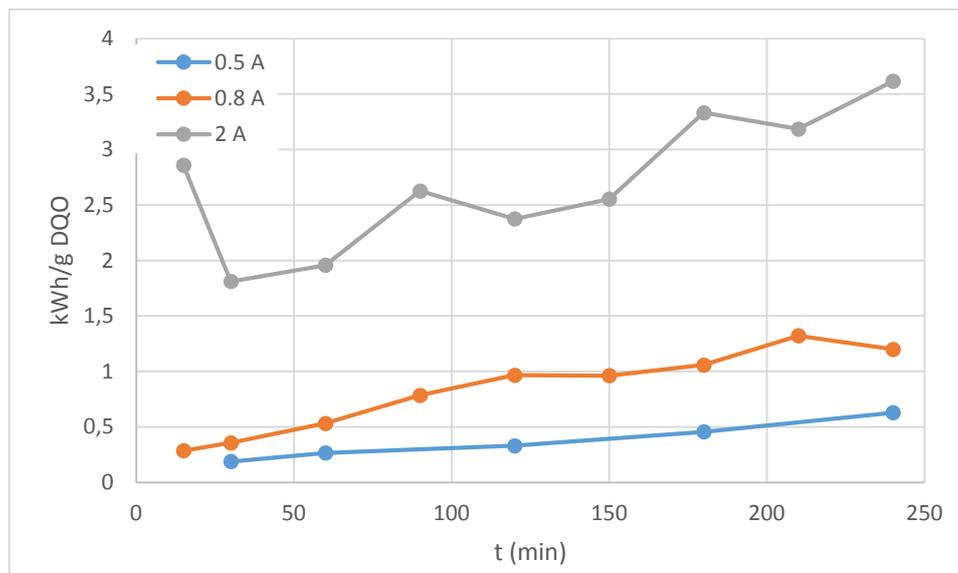


Figura 31. Energía consumida por gramo de DQO en función del tiempo para 2 g/L de Na₂SO₄

Como resumen cabe destacar que como era esperable, con 2 A se elimina más norfloxacino y en menor tiempo, aunque el consumo energético es bastante mayor que en los otros dos casos.

4.2.2. 8 g/L de Na₂SO₄

En la figura 32 se muestran las curvas de concentración de norfloxacino normalizada frente al tiempo para experimentos realizados con una concentración de electrolito de 8 g/L de Na₂SO₄, un tiempo de polarización de 120 minutos y un caudal de 60 L/h. Se puede observar que la eliminación de norfloxacino se hace más rápida al aumentar la intensidad. La gráfica se ha cortado 150 minutos porque continuar hasta 240 minutos no aportaba información relevante.

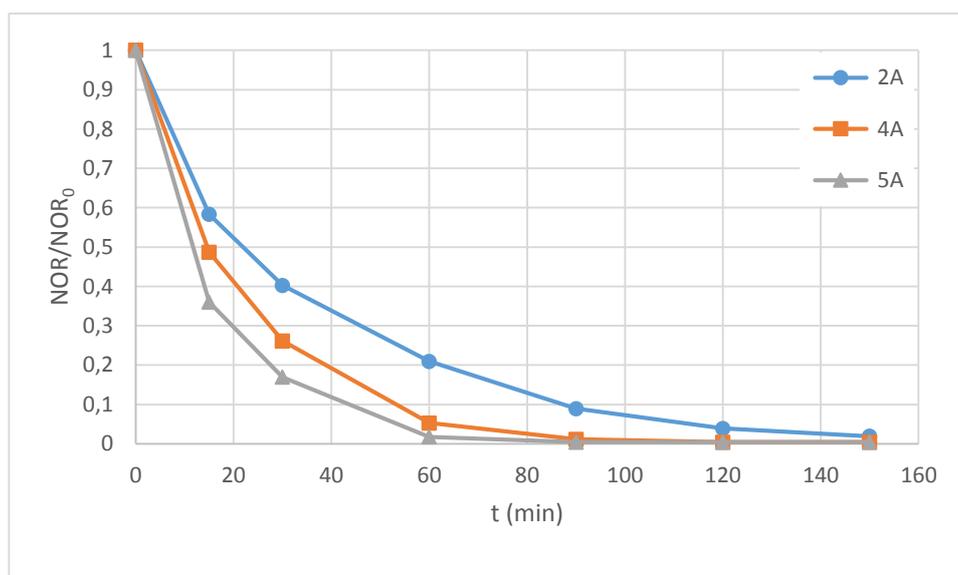


Figura 32. Efecto de la I aplicada en el norfloxacino a 8 g/L de Na₂SO₄

En la figura 33 se muestran las curvas de concentración de DQO normalizada frente al tiempo para experimentos realizados con una concentración de electrolito de 8 g/L de Na₂SO₄, un tiempo de polarización de 120 minutos y un caudal de 60 L/h. Del

mismo modo, se puede observar que la eliminación de DQO es más rápida cuanto más intensidad se aporte al sistema.

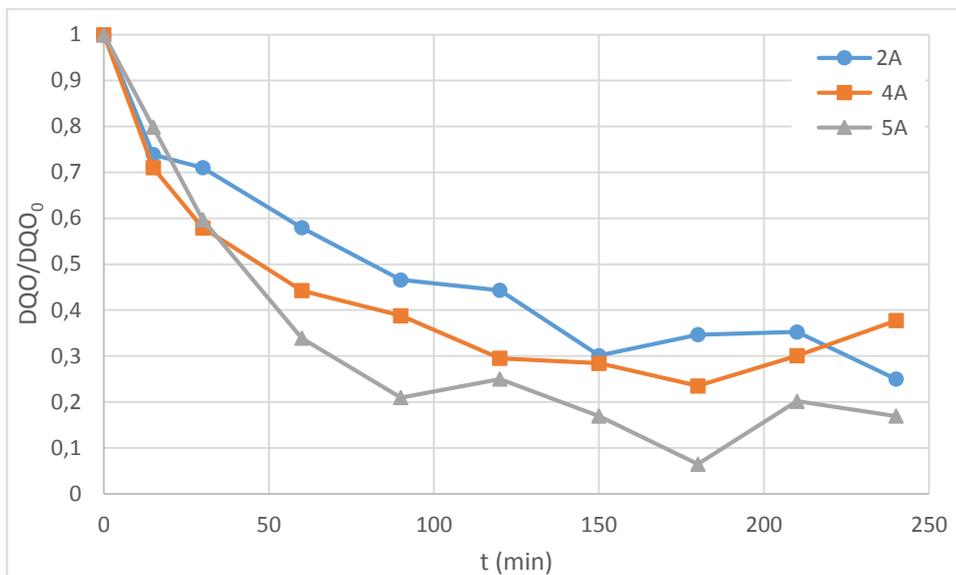


Figura 33. Efecto de la I aplicada en la DQO a 8 g/L de Na_2SO_4

En la figura 34 se muestran las concentraciones finales de carbono orgánico total a las diferentes intensidades. En los tres casos se llega a concentraciones muy similares de TOC, lo cual tiene sentido ya que en la gráfica 32 se puede ver que a 150 minutos se alcanza la misma cantidad de norfloxacinó en disolución en todos los casos.

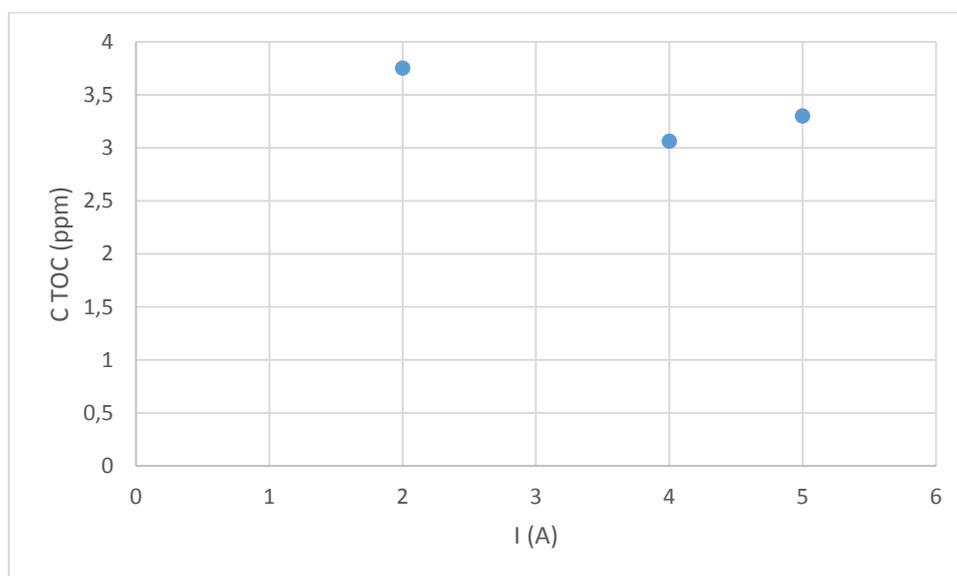


Figura 34. Efecto de la I aplicada en el TOC a 8 g/L de Na_2SO_4

En la figura 35 se puede ver la representación gráfica del cálculo del coeficiente de transferencia de materia para el norfloxacinó y en la figura 36 la del cálculo del coeficiente de transferencia de materia para la DQO. Los resultados para cada intensidad se pueden ver en la tabla 3. En este caso no hay tiempo crítico ya que la intensidad es en todo momento superior a la intensidad y se ha considerado un ajuste exponencial.

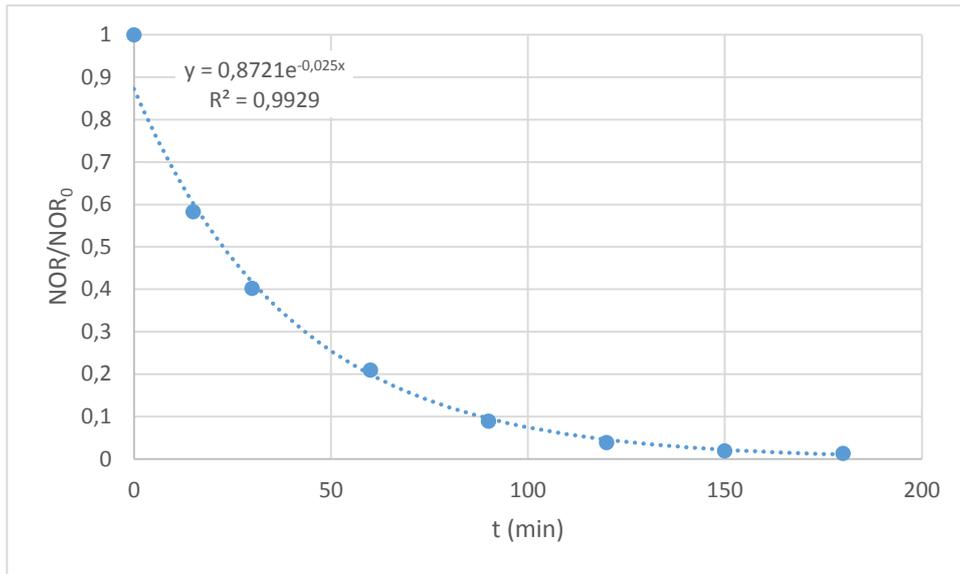


Figura 35. Cálculo del coeficiente de transferencia de materia para el norfloxacino a 2 A

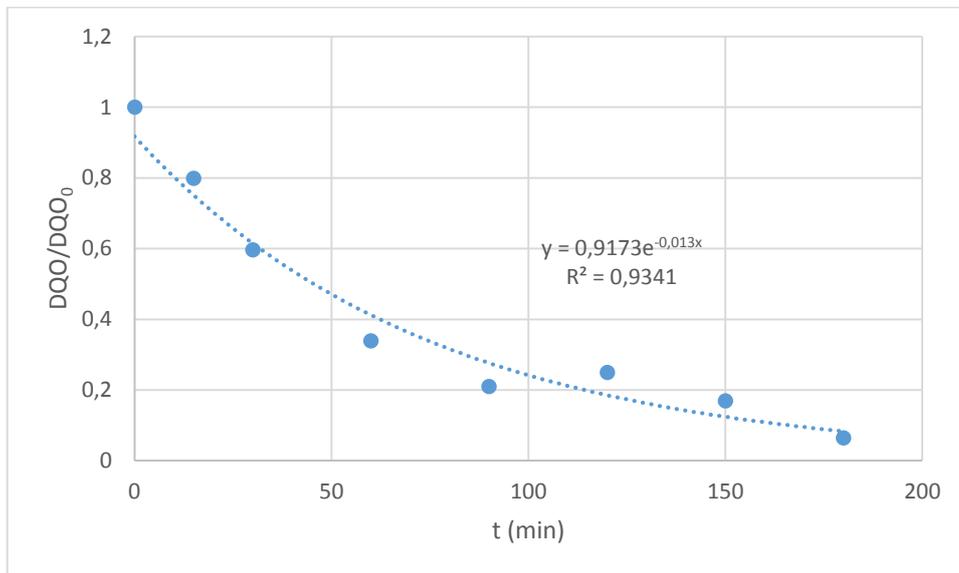


Figura 36. Cálculo del coeficiente de transferencia de materia para la DQO a 5 A

Tabla 3. Coeficiente de transferencia de materia para el estudio de la intensidad a 8 g/L de Na_2SO_4

	kA_e
NOR 2 A	0.025
NOR 4 A	0.050
NOR 5 A	0.062
DQO 2 A	$4.99 \cdot 10^{-3}$
DQO 4 A	$6.96 \cdot 10^{-3}$
DQO 5 A	0.013

Se observa como a medida que aumenta la intensidad aplicada aumenta el coeficiente de transferencia de materia debido a la formación de gases por el aumento de las reacciones secundarias.

En la figura 37 se puede ver el efecto de la intensidad aplicada en el potencial de celda. Se observa como el potencial va bajando con el tiempo para cada intensidad y que a mayor intensidad mayor es el potencial.

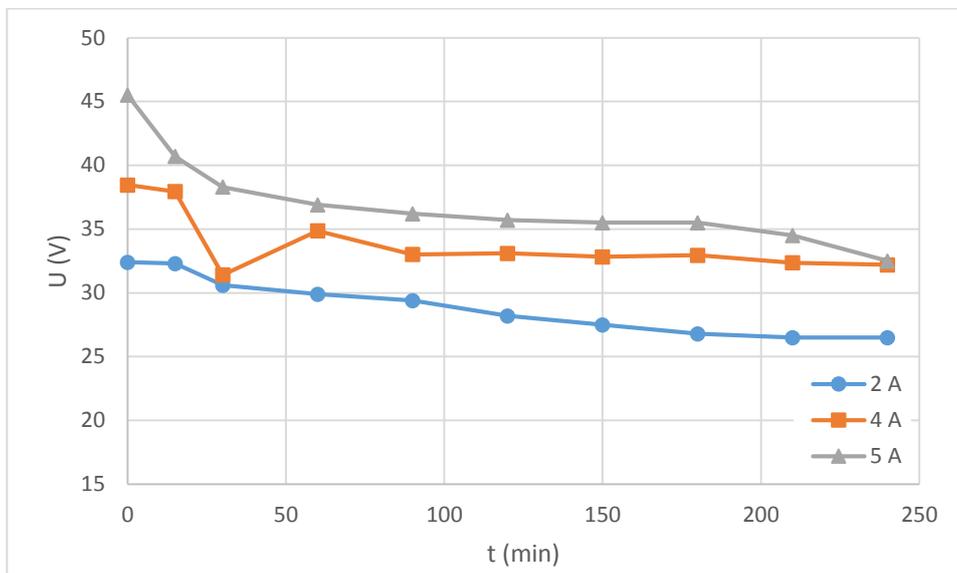


Figura 37. Efecto de la I aplicada en el potencial de celda a 8 g/L de Na_2SO_4

En la figura 38 se puede observar el pH con respecto al tiempo para las diferentes intensidades. El pH va aumentando poco a poco para todas las intensidades.

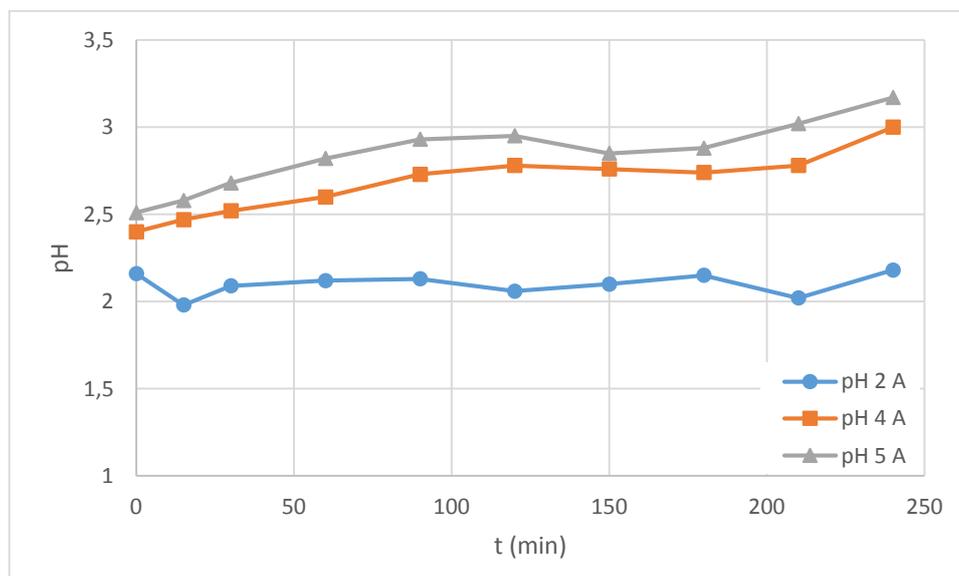


Figura 38. Efecto de la intensidad aplicada en el pH a 8 g/L de Na_2SO_4

En la figura 39 se puede ver el rendimiento eléctrico para el norfloxacin. El rendimiento disminuye con el aumento de la intensidad ya que hay más parte de la intensidad que no se está utilizando en oxidar norfloxacin.

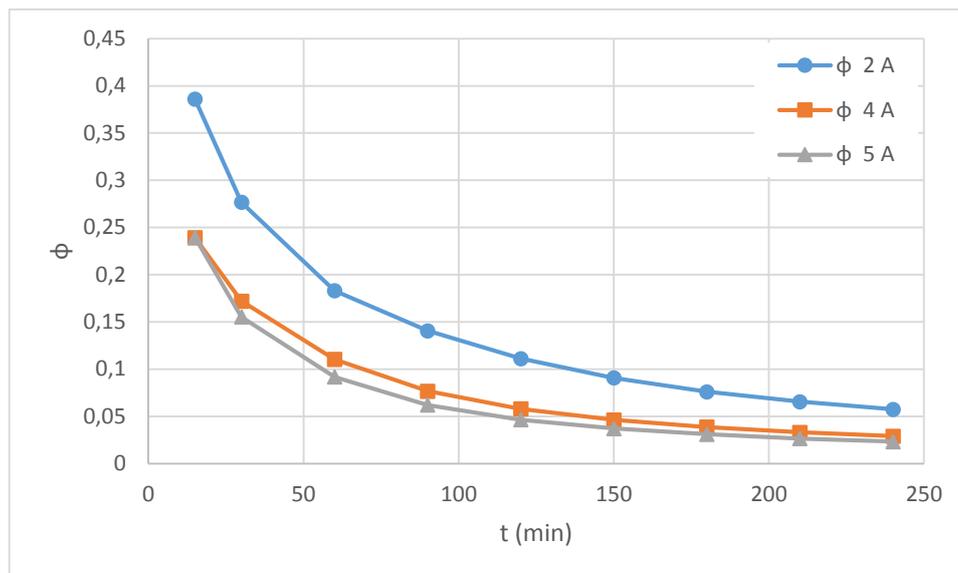


Figura 39. Rendimiento eléctrico para el norfloxacino a 8 g/L de Na₂SO₄

En la figura 40 se muestra el rendimiento eléctrico para la DQO. Se puede ver como el rendimiento disminuye al aumentar la intensidad, esto es debido al aumento de las reacciones secundarias.

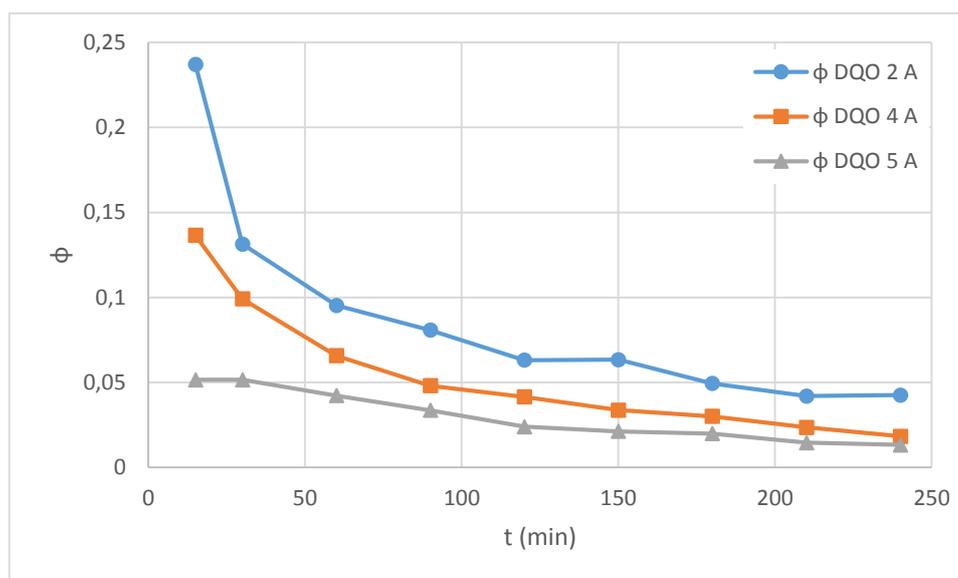


Figura 40. Rendimiento eléctrico para la DQO a 8 g/L de Na₂SO₄

En la figura 41 se puede comprobar la cantidad de energía consumida por gramo de norfloxacino oxidado en función del tiempo. A mayor intensidad, se consume más energía y llega un momento en el que no compensa aumentar intensidad por el gran consumo eléctrico que genera y la baja eliminación de norfloxacino que se obtiene, como se ve en la figura 32; ya que cuanto más tiempo se tenga, menos norfloxacino habrá y más costará eliminarlo.

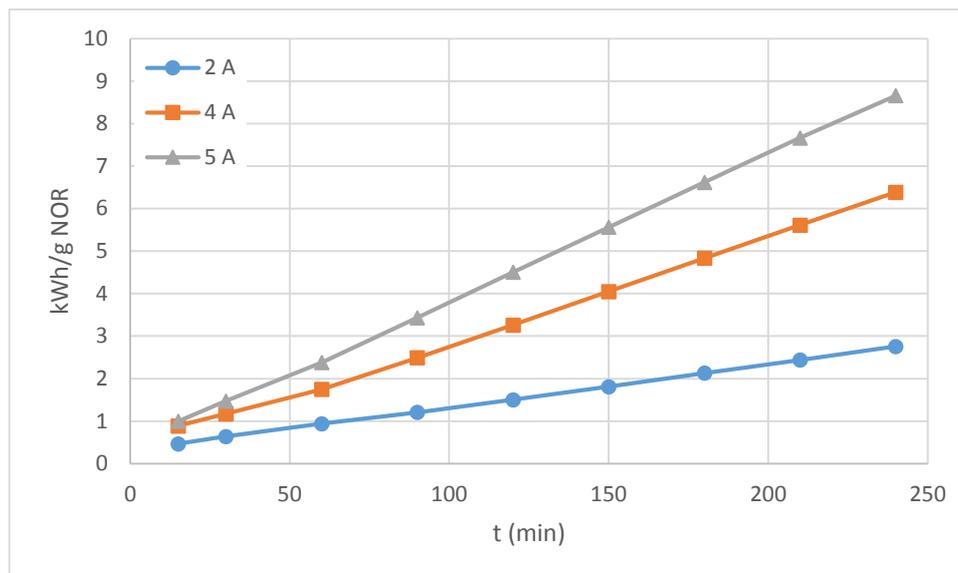


Figura 41. Energía consumida por gramo de norfloxacino en función del tiempo para 8 g/L de Na_2SO_4

En la figura 42 se puede ver la cantidad de energía consumida por gramo de DQO en función del tiempo.

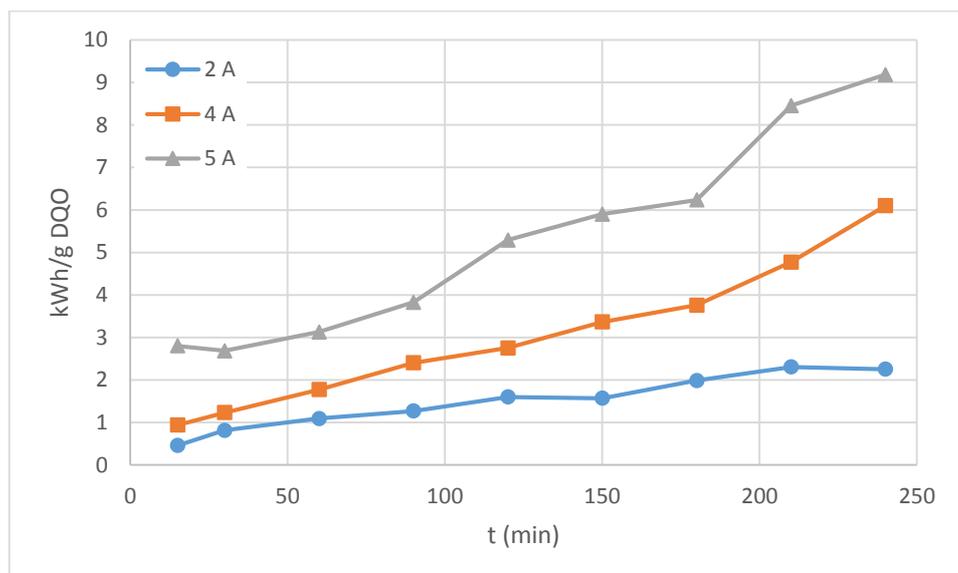


Figura 42. Energía consumida por gramo de DQO en función del tiempo para 8 g/L de Na_2SO_4

En la tabla 4 se puede ver la concentración de TOC final para las diferentes condiciones estudiadas.

Condiciones	Concentración de TOC (ppm)
0.8 A 2 g/L	16.74
2 A 2 g/L	4.098
2 A 8 g/L	3.752
4 A 8 g/L	3.062

Como se puede observar en la tabla 4, el efecto de la intensidad aplicada en la concentración de TOC es más evidente a intensidades bajas.

Por tanto, según los datos obtenidos en este punto, se puede destacar que a 4 y 5 A se elimina más norfloxacin y en mucho menor tiempo que a 2 A. La diferencia de norfloxacin eliminado entre 4 y 5 A no es apreciable, sin embargo, el rendimiento eléctrico es algo mayor en el caso de 4 A.

4.3. Efecto de la concentración de electrolito

En la figura 43 se muestran las curvas de concentración de norfloxacin normalizadas frente al tiempo para experimentos realizados con una intensidad de 2 A, un tiempo de polarización de 120 minutos y un caudal de 60 L/h. Se puede observar que la eliminación de norfloxacin inicialmente es más rápida con 8 g/L de electrolito. Sin embargo, en los 3 casos se tarda prácticamente lo mismo en realizar una eliminación completa del norfloxacin, por lo que a priori no hay una gran ventaja al aumentar la concentración de electrolito.

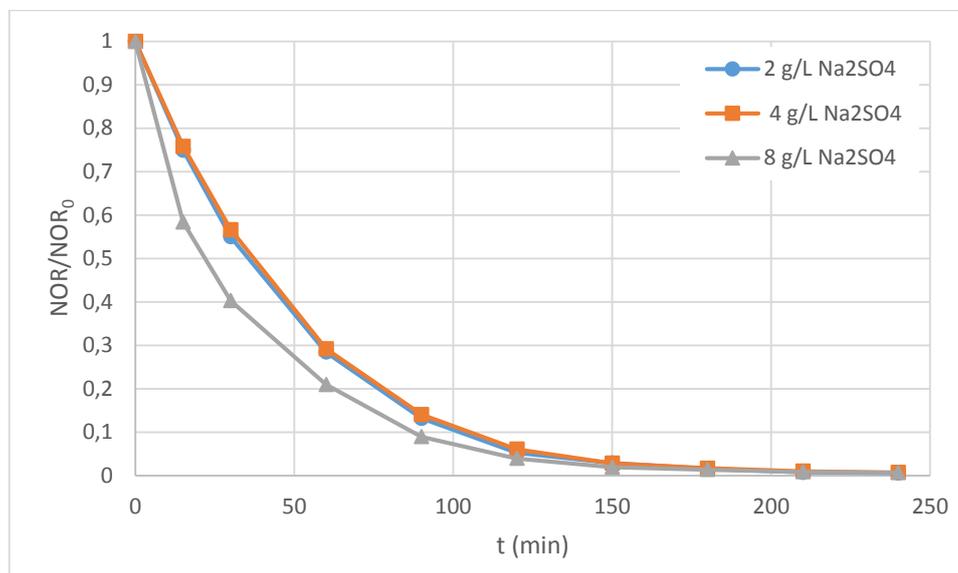


Figura 43. Efecto de la concentración de electrolito en el norfloxacin a 2 A y tiempo de polarización 120 minutos

En la figura 44 se pueden ver las curvas de concentración de DQO normalizadas frente al tiempo para experimentos realizados con una intensidad de 2 A, un tiempo de polarización de 120 minutos y un caudal de 60 L/h. Dadas las características de estas curvas, no se puede obtener información útil.

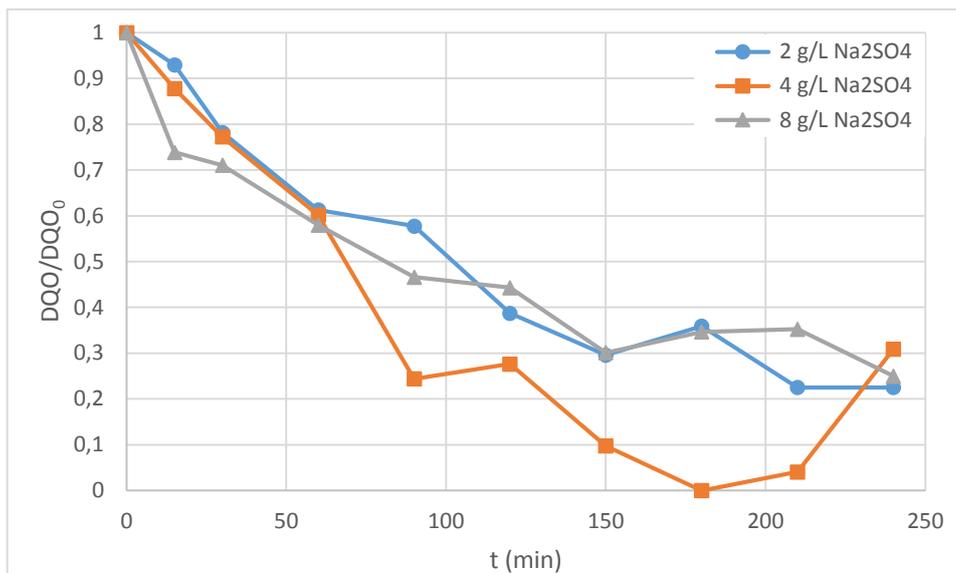


Figura 44. Efecto de la concentración de electrolito en la DQO a 2 A y tiempo de polarización 120 minutos

En la figura 45 se puede ver la representación gráfica del cálculo del tiempo crítico para el norfloxacinó y en la figura 46 la del cálculo del tiempo crítico teniendo en cuenta la DQO. Para hacer el cálculo del tiempo crítico se han igualado las ecuaciones de los ajustes lineal y exponencial y se ha despejado la x. Los resultados para cada intensidad se pueden ver en la tabla 5.

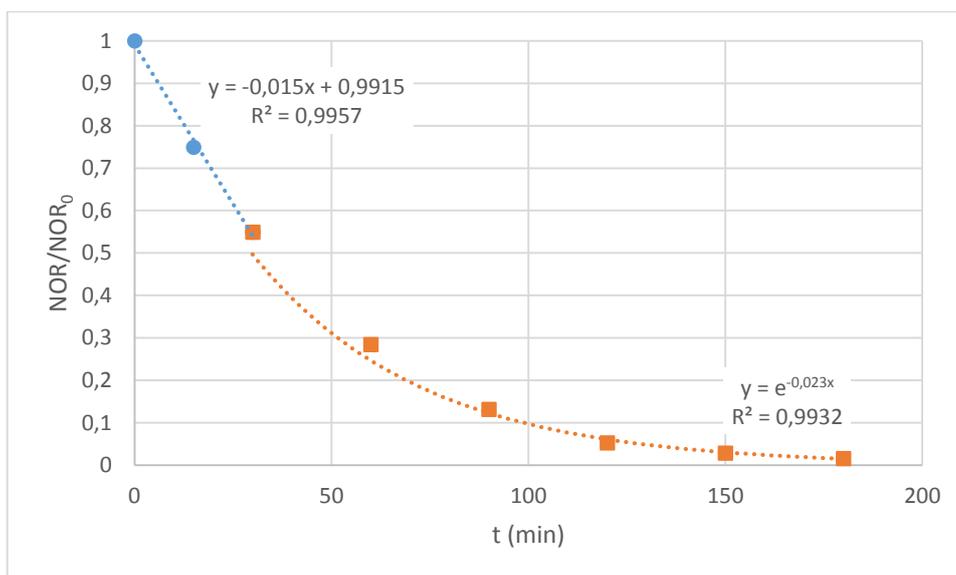


Figura 45. Cálculo del tiempo crítico para el norfloxacinó a 2 g/L Na₂SO₄

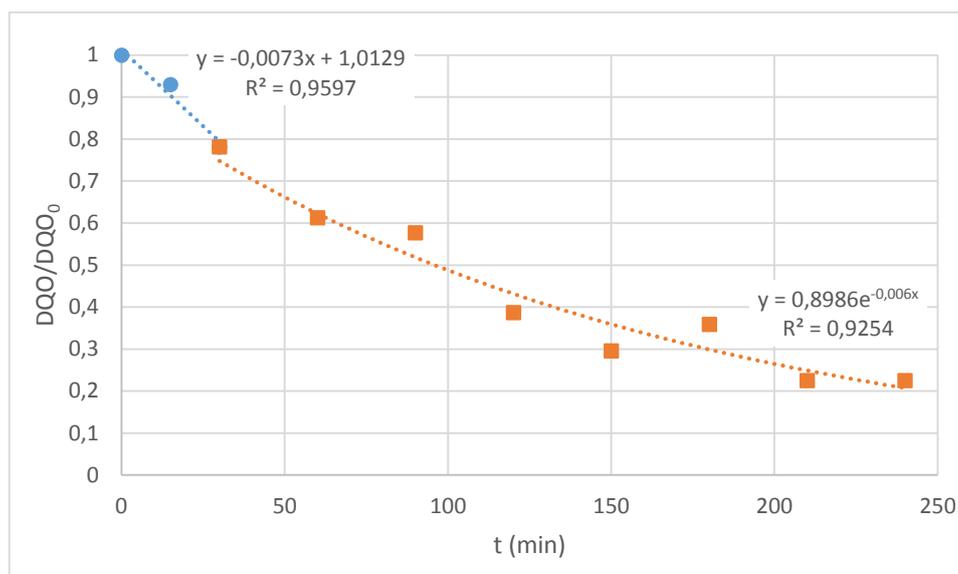


Figura 46. Cálculo del tiempo crítico para la DQO a 2 g/L de Na_2SO_4

Tabla 5. Tiempo crítico para el estudio de la concentración de electrolito a 2 A

	t_c (min)	pendiente	kA_e
NOR 2 g/L	38,77	-0.015	0.023
NOR 4 g/L	42,36	-0.0145	0.023
NOR 8 g/L	-	-	0.025
DQO 2 g/L	44,51	-0.0073	$6 \cdot 10^{-3}$
DQO 4 g/L	-	-	-
DQO 8 g/L	-	-	$4.99 \cdot 10^{-3}$

Como la intensidad aplicada es la misma en los tres casos, el coeficiente de transferencia de materia es similar. La reacción más rápida es la de 8 g/L ya que la curva obtenida en el gráfico 43 sigue una tendencia exponencial desde el principio y por eso no tiene t_c .

En el caso de la DQO a 4 g/L de electrolito no se ha podido calcular ni el tiempo crítico ni el coeficiente de transferencia de materia debido a las fluctuaciones del método.

En la tabla 6 se muestran las concentraciones finales de TOC a diferentes concentraciones de electrolito, y como se puede apreciar, no se observan diferencias significativas en la concentración final de TOC.

Tabla 6. Concentraciones de TOC a las diferentes concentraciones de electrolito

Condiciones	C final (ppm)
2 g/L Na_2SO_4	4.098
4 g/L Na_2SO_4	4.389
8 g/L Na_2SO_4	3.752

En la figura 47 se puede ver el efecto de la concentración de electrolito en el potencial de celda. Se puede observar que, a mayor concentración de electrolito, menor es el potencial de celda. Esto es debido a la mayor conductividad eléctrica que hay en la disolución.

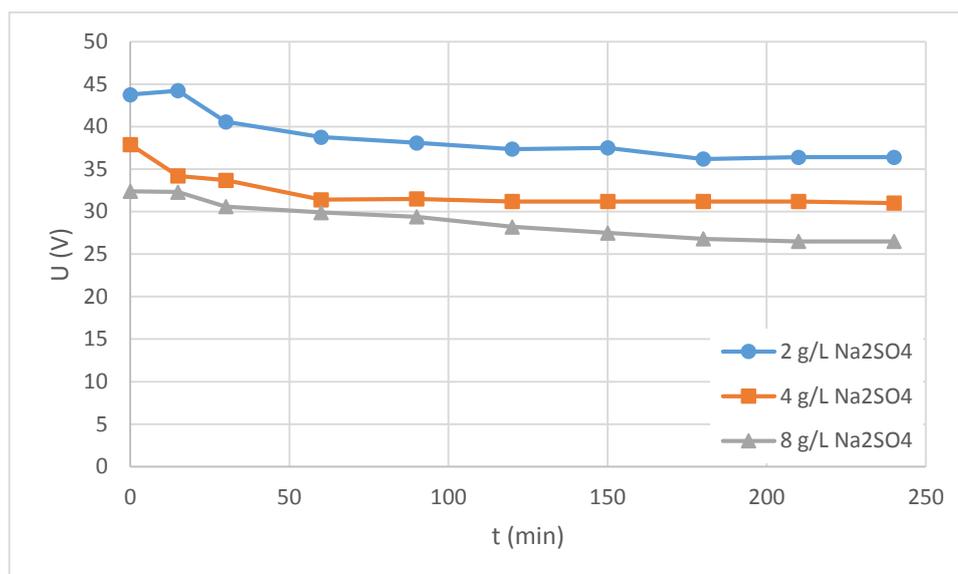


Figura 47. Efecto de la concentración de electrolito en el potencial de celda a 2 A y polarización 120 minutos

En la figura 48 se puede observar el pH con respecto al tiempo para las diferentes concentraciones de electrolito. El pH permanece aproximadamente constante con pequeñas subidas o bajadas para las tres concentraciones de electrolito.

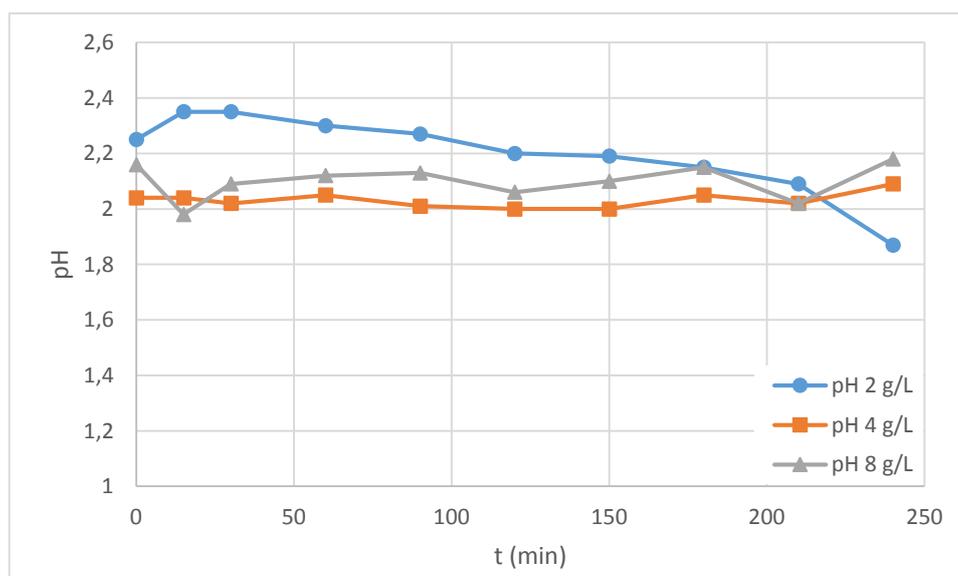


Figura 48. Efecto de la concentración de electrolito en el pH a 2 A y polarización 120 minutos

En la figura 49 se puede observar el rendimiento eléctrico para el norfloxacin. Éste, inicialmente, es mayor a 8 g/L de Na₂SO₄ pero luego se mantiene constante a partir de los 90 minutos para los 3 casos.

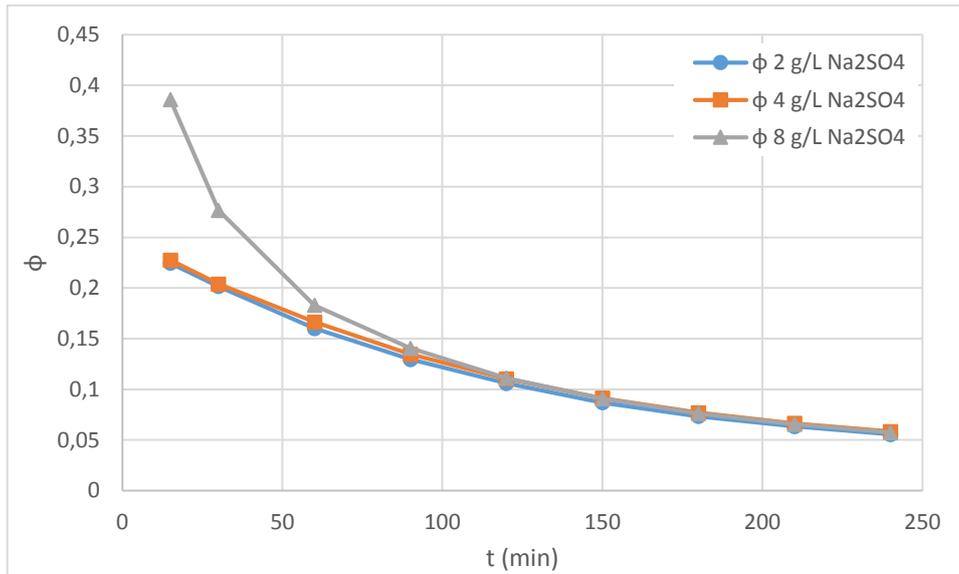


Figura 49. Rendimiento eléctrico para el norfloxacino a 2 A

En la figura 50 se muestra el rendimiento eléctrico para la DQO. Igualmente, se puede ver que el rendimiento inicial es mayor a la mayor concentración de electrolito soporte, pero a partir de alrededor de 90 minutos se iguala bastante.

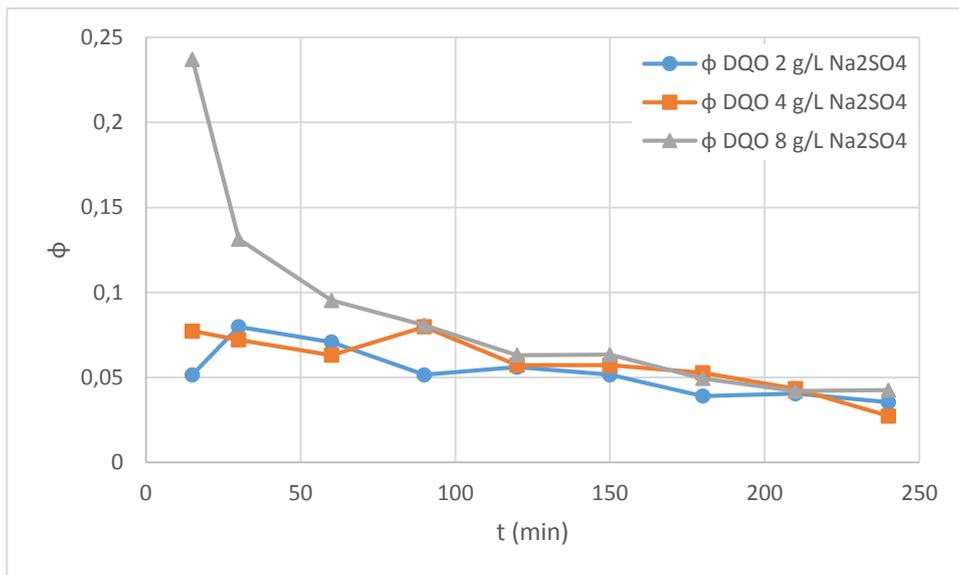


Figura 50. Rendimiento eléctrico para la DQO a 2 A

En la figura 51 se puede comprobar la cantidad de energía consumida por gramo de norfloxacino oxidado en función del tiempo. Se puede observar que, para el mismo tiempo, cuanto mayor es la concentración de electrolito, menor es el gasto energético puesto que el potencial de celda es menor también.

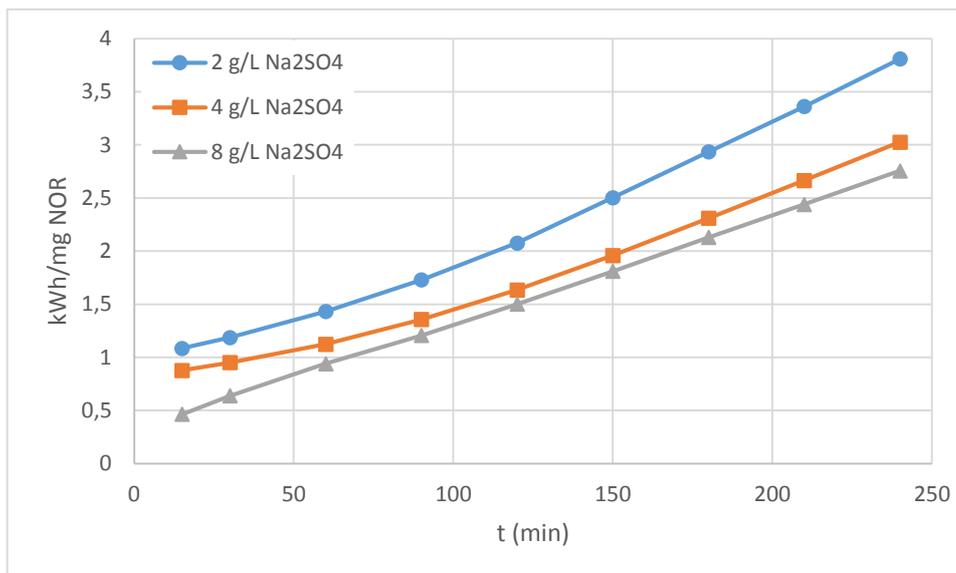


Figura 51. Energía consumida por gramo de norfloxacino en función del tiempo para 2 A y polarización 120 minutos

En la figura 52 se puede ver la cantidad de energía consumida por gramo de DQO en función del tiempo, y las conclusiones son las mismas que para el caso anterior.

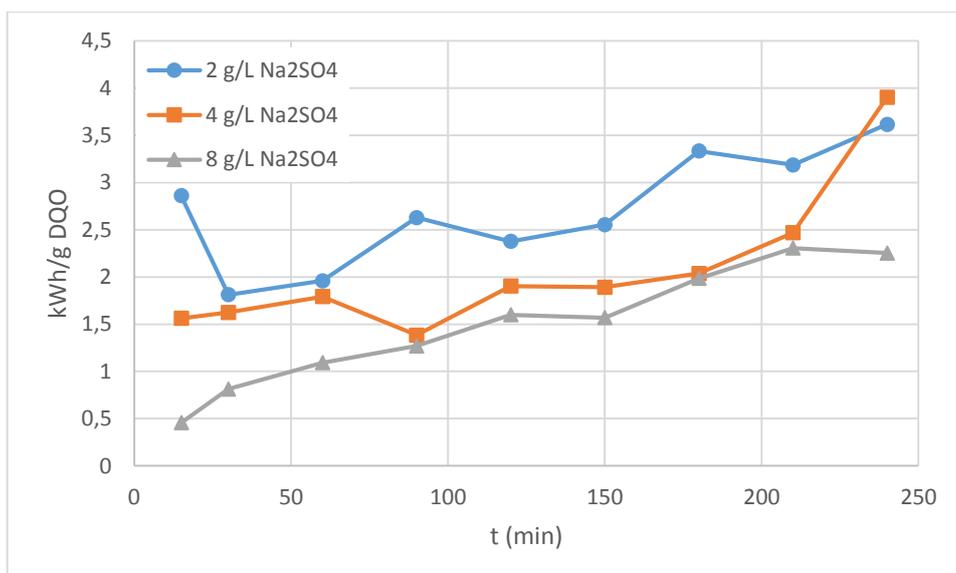


Figura 52. Energía consumida por gramo de DQO en función del tiempo para 2 A y polarización 120 minutos

Como conclusión de este estudio, cabe destacar que con 8 g/L de electrolito, se mejora la transferencia de materia, y, por tanto, mejora el rendimiento de eliminación de norfloxacino y disminuye la energía consumida respecto a las otras dos opciones.

4.4. Efecto del caudal

En la figura 53 se muestran las curvas de concentración de norfloxacin normalizadas frente al tiempo para experimentos realizados con una concentración de electrolito de 8 g/L de Na_2SO_4 , un tiempo de polarización de 120 minutos y una intensidad de 4 A. Tal y como se puede observar en dicha figura, el efecto de la variación del caudal no es significativo.

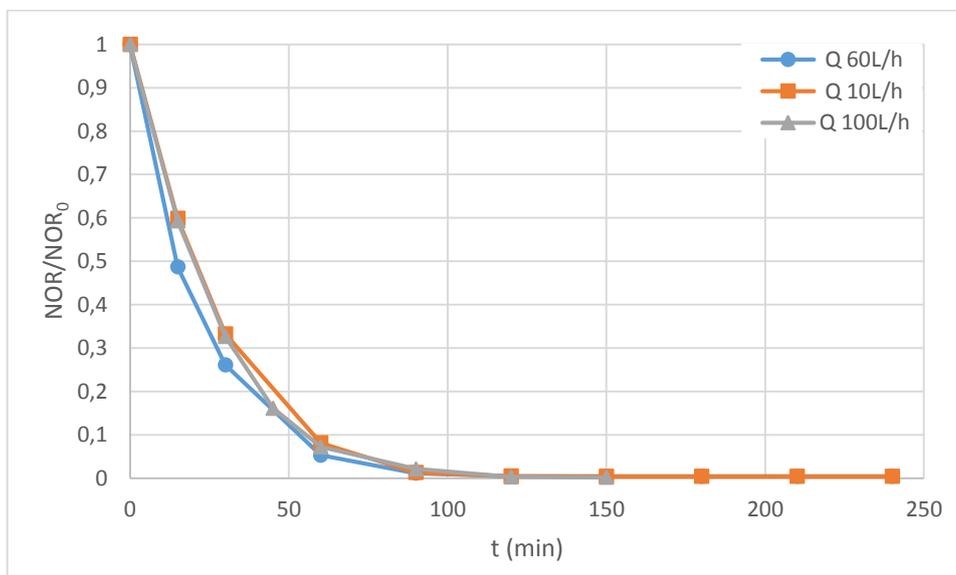


Figura 53. Efecto del caudal en el norfloxacin a 8 g/L de Na_2SO_4 , tiempo de polarización 120 minutos e I 4 A

En la figura 54 se muestran las curvas de concentración de TOC normalizadas frente al tiempo para los experimentos realizados con una concentración de electrolito de 8 g/L de Na_2SO_4 , un tiempo de polarización de 120 minutos y una intensidad de 4 A. Se puede ver que, a mayor caudal, la concentración disminuye algo más rápido al principio, pero luego los valores son prácticamente iguales en ambos casos.

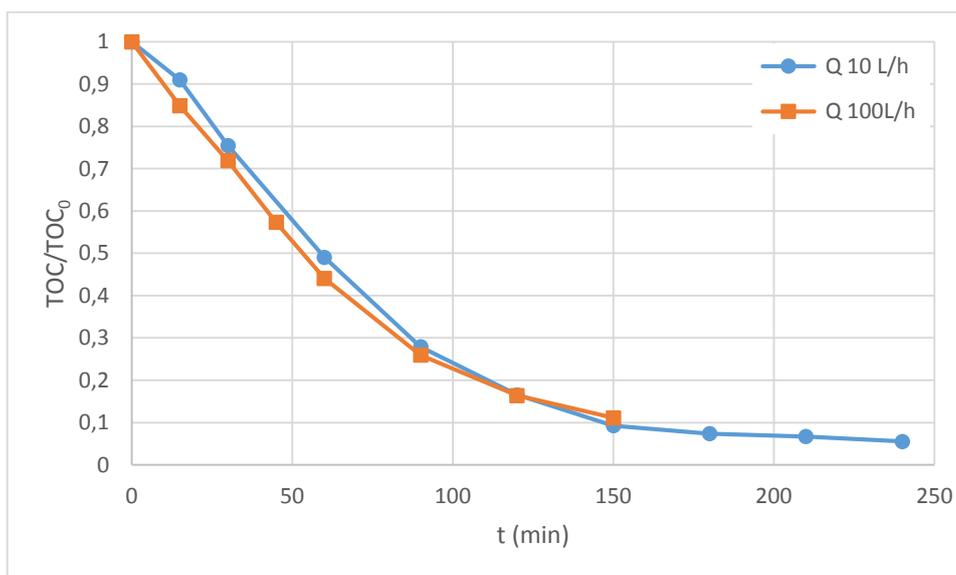


Figura 54. Efecto del caudal en el TOC a 8 g/L de Na_2SO_4 , tiempo de polarización 120 minutos e I 4 A

En la figura 55 se puede ver que la curva de eliminación de norfloxacin se ajusta a una exponencial. En los otros dos casos el ajuste también se corresponde con una

exponencial, por lo que solo es posible compararlas mediante el coeficiente de transferencia de materia. Del mismo modo sucede para la eliminación de TOC (figura 56). Los resultados de los ajustes obtenidos para cada caudal se pueden ver en la tabla 7.

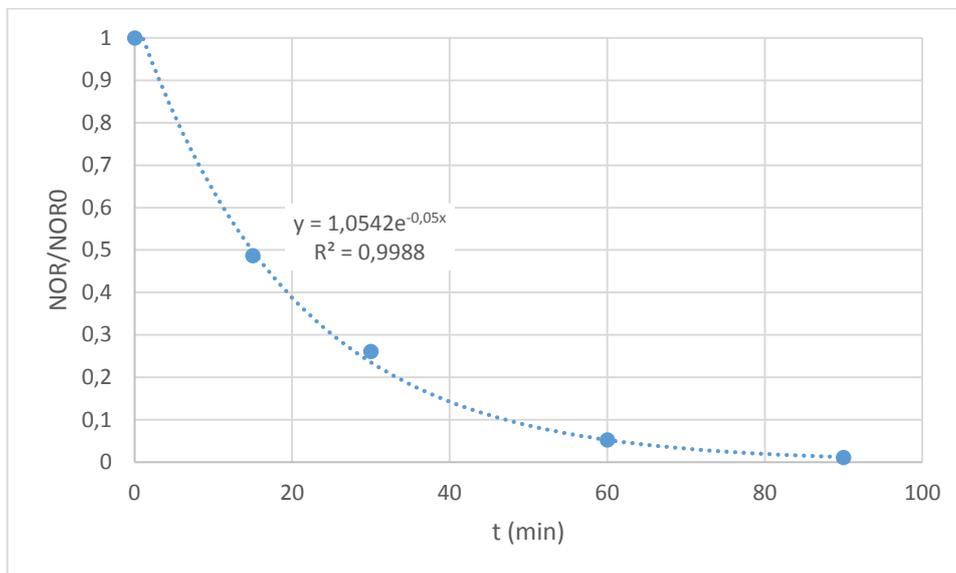


Figura 55. Cálculo del coeficiente de transferencia de materia para el norfloxacino a un caudal de 60 L/h

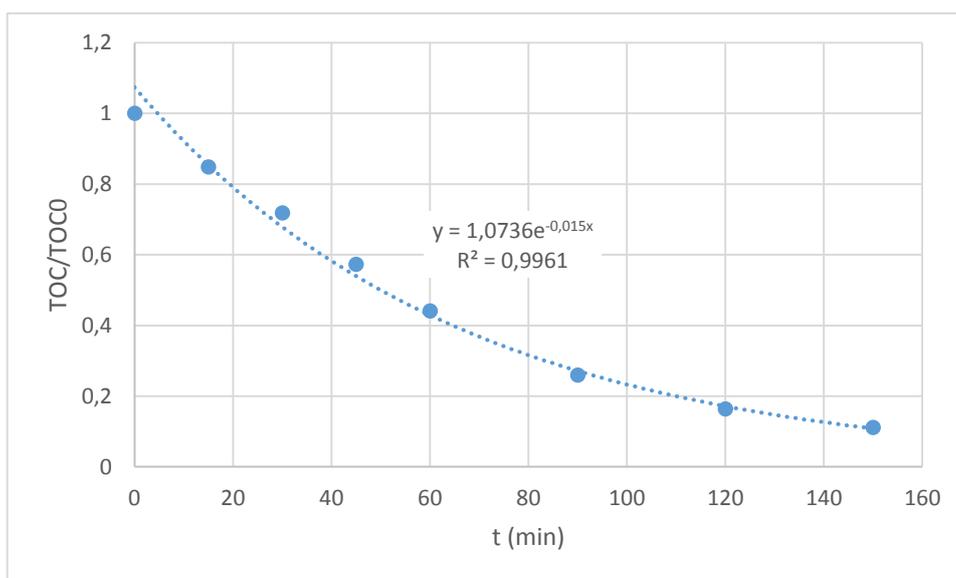


Figura 56. Cálculo del coeficiente de transferencia de materia para el TOC a un caudal de 100 L/h

Tabla 7. Coeficiente de transferencia de materia para el estudio del caudal

	kA_e
NOR 60 L/h	0.050
NOR 10 L/h	0.047
NOR 100 L/h	0.044
TOC 10 L/h	0.016
TOC 100 L/h	0.015

No se aprecian diferencias significativas en la kA_e al variar el caudal, lo que es de esperar teniendo en cuenta que la evolución de la concentración de norfloxacino y del TOC con el tiempo es similar para los tres caudales, como se ve en las gráficas 53 y 54.

En la figura 57 se puede ver el efecto del caudal en el potencial. Se puede observar que, el potencial disminuye en los primeros puntos en los tres casos para posteriormente mantenerse casi constante.

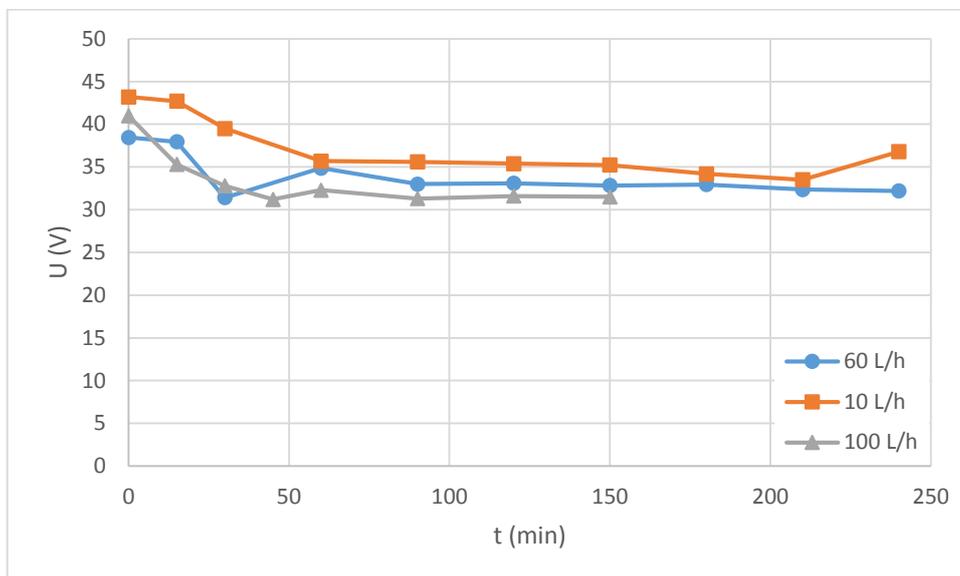


Figura 57. Efecto del caudal en el potencial a 8 g/L de Na_2SO_4 , tiempo de polarización 120 minutos e $I 4 A$

En la figura 58 se puede observar el pH en función del tiempo para cada caudal. Se puede ver que a 10 L/h es pH varía mucho mientras que a los otros dos caudales se mantiene casi constante.

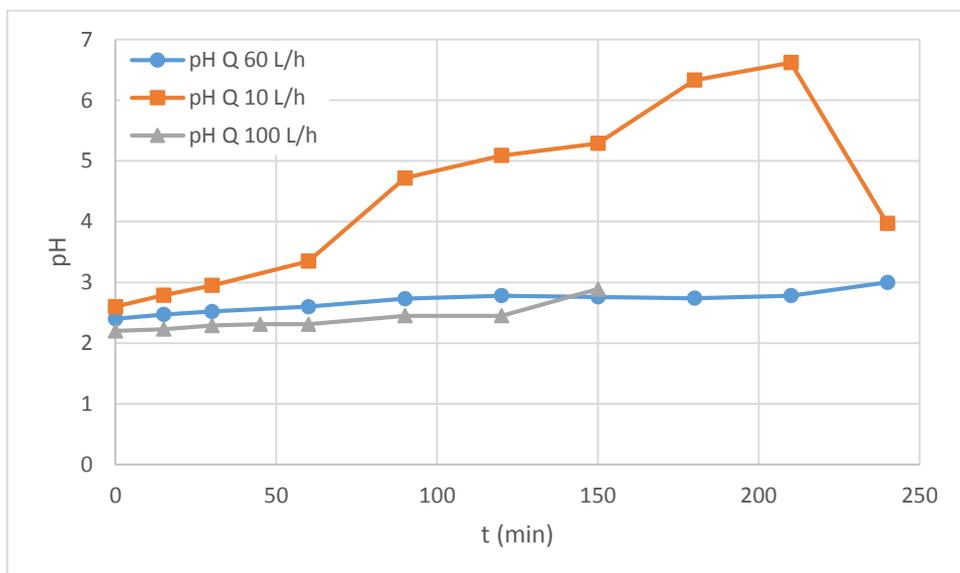


Figura 58. Efecto del caudal en el pH a 8 g/L de Na_2SO_4 , tiempo de polarización 120 minutos e $I 4 A$

En la figura 59 se puede observar el rendimiento eléctrico para el norfloxacino. Se puede observar como a principio el rendimiento es algo mayor para la reacción a 60 L/h, pero después se igualan todas las curvas.

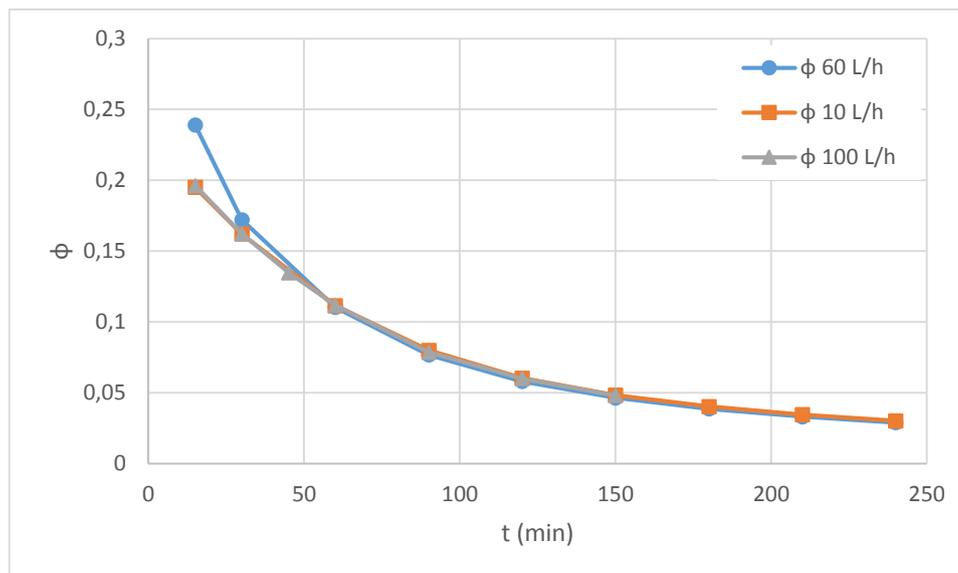


Figura 59. Rendimiento eléctrico para el norfloxacino a 8 g/L de Na_2SO_4 , tiempo de polarización 120 minutos e I 4 A

En la figura 60 se muestra el rendimiento eléctrico para el TOC. Se puede ver que el caudal no afecta al rendimiento ya que, aunque al principio el rendimiento es mayor con el caudal de 100 L/h, enseguida los rendimientos se igualan.

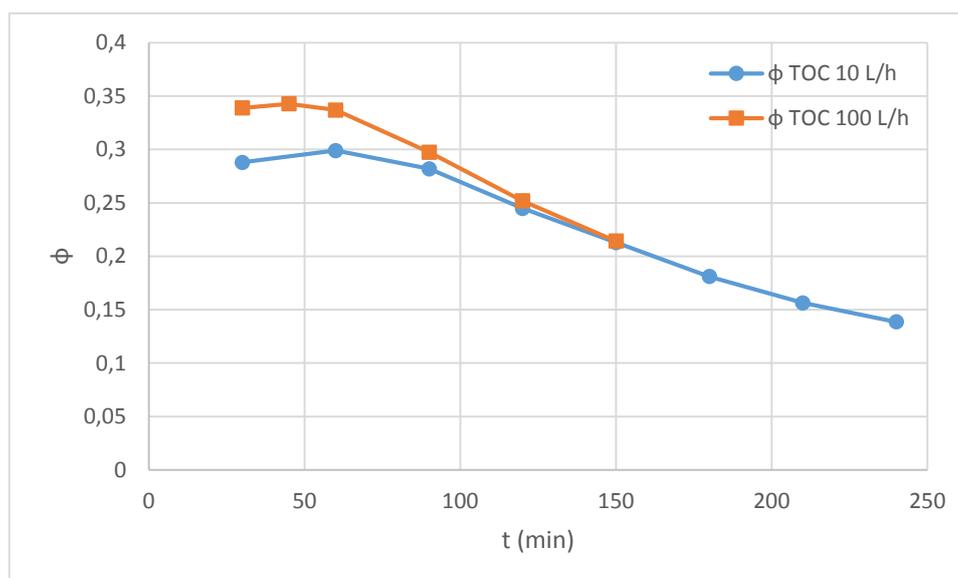


Figura 60. Rendimiento eléctrico para el TOC a 8 g/L de Na_2SO_4 , tiempo de polarización 120 minutos e I 4 A

En la figura 61 se puede comprobar la cantidad de energía consumida por gramo de norfloxacino oxidado en función del tiempo. El consumo energético es ligeramente menor al aumentar el caudal.

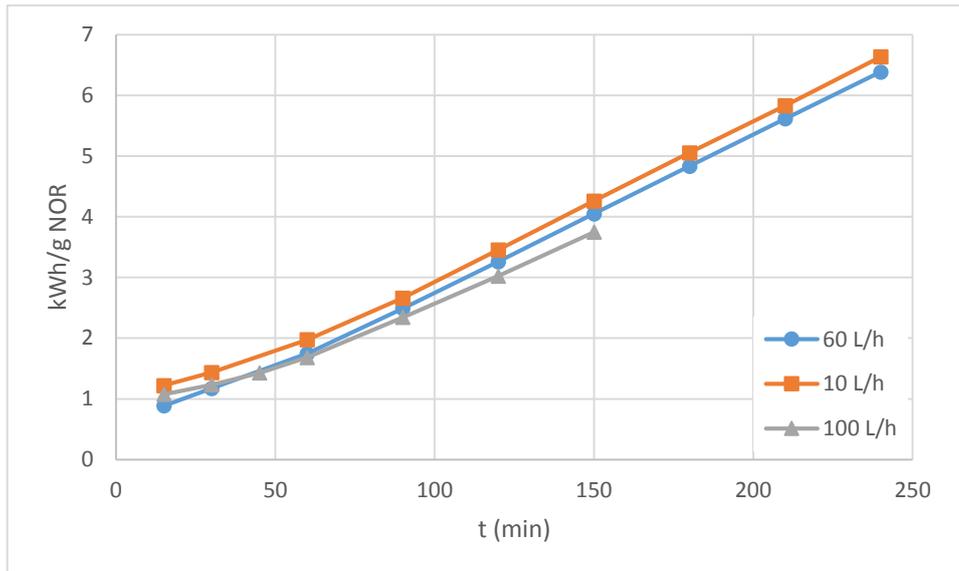


Figura 61. Energía consumida por gramo de norfloxacin en función del tiempo a 8 g/L de Na_2SO_4 , tiempo de polarización 120 minutos e I 4 A

En la figura 62 se puede ver la cantidad de energía consumida por gramo de TOC en función del tiempo. Se puede observar que la energía consumida es menor en el caso del caudal de 100 L/h.

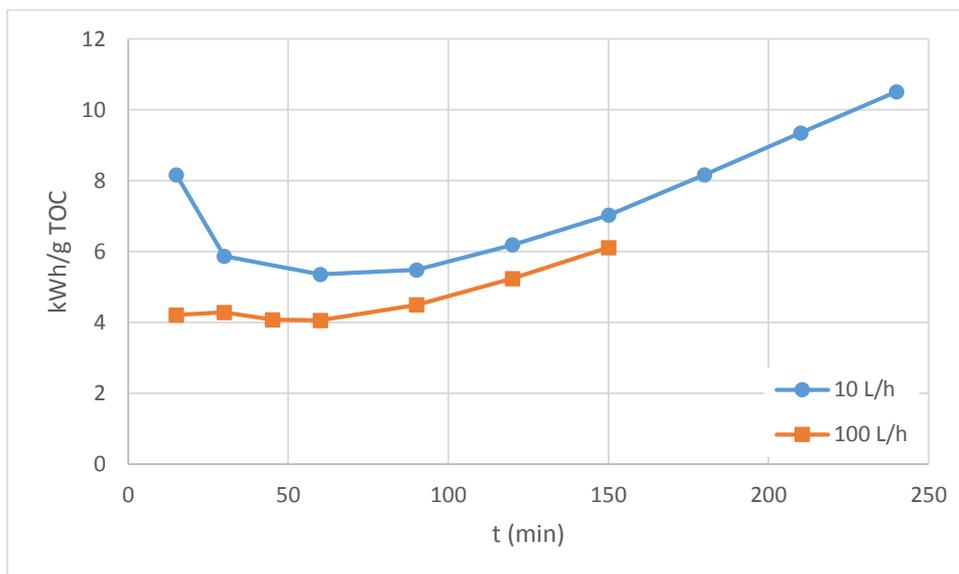


Figura 62. . Energía consumida por gramo de TOC en función del tiempo a 8 g/L de Na_2SO_4 , tiempo de polarización 120 minutos e I 4 A

A la vista de estos resultados, se podría decir que al aumentar el caudal se obtiene un mejor rendimiento faradaico, aunque no es muy significativo.

5. Conclusiones

A lo largo de este trabajo se ha conseguido la puesta a punto de un reactor electroquímico bipolar provisto de electrodos de diamante dopado con boro y se ha logrado una eliminación de norfloxacino satisfactoria.

El tiempo de polarización de 120 minutos parece el más adecuado porque se obtienen los mejores valores de kA_e y pendiente, además se alcanza una mayor eliminación de norfloxacino a intensidades bajas.

Cuanto mayor es la intensidad aplicada, mayor es la eliminación tanto de norfloxacino como de demanda química de oxígeno o carbono orgánico total, sin embargo, el rendimiento eléctrico disminuye y el consumo eléctrico aumenta. A partir de 4 A, el consumo eléctrico se dispara, sin embargo, no se consigue una mejora en la eliminación de norfloxacino, por lo que aumentar más la intensidad sería contraproducente.

Un aumento en la concentración de electrolito soporte conlleva un aumento en la transferencia de materia, aunque tampoco es conveniente poner electrolito soporte en exceso ya que se favorecerían reacciones secundarias. También, se ha observado que una concentración de 8 g/L de electrolito soporte es adecuada ya que mejora el rendimiento y disminuye la energía consumida respecto a concentraciones menores del mismo.

Según los resultados incluidos en este trabajo final de máster, se obtiene un rendimiento ligeramente mejor al caudal de 100 L/h, sin embargo, para un caso real, habría que considerar otros factores como por ejemplo el consumo energético de la bomba según el caudal que proporcione la misma.

6. Referencias bibliográficas

- [1] P. Sukul and M. Spiteller, "Fluoroquinolone antibiotics in the environment," *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 191, pp. 131–162, 2007.
- [2] A. Kapałka, G. Fóti, and C. Comninellis, "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 38, no. 1, pp. 7–16, 2008.
- [3] A. BEDOUI, M. AHMADI, N. BENSALAH, and A. GADRI, "Comparative study of Eriochrome black T treatment by BDD-anodic oxidation and Fenton process," *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 1, pp. 98–104, Jan. 2009.
- [4] E. Guinea, E. Brillas, F. Centellas, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, and C. Sáez, "Oxidation of enrofloxacin with conductive-diamond electrochemical oxidation, ozonation and Fenton oxidation: a comparison.," *Water Res.*, vol. 43, no. 8, pp. 2131–8, May 2009.
- [5] E. Guinea *et al.*, "Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 6, pp. 2101–2115, Feb. 2010.
- [6] M. Janet *et al.*, "Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments Contaminantes emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos," *Prod. + Limpia*, vol. 7, no. 2, pp. 52–73, 2012.
- [7] A. Özcan, A. Atılır Özcan, and Y. Demirci, "Evaluation of mineralization kinetics and pathway of norfloxacin removal from water by electro-Fenton treatment," *Chem. Eng. J.*, vol. 304, pp. 518–526, 2016.