



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Caracterización electroquímica de un electrodo cerámico
con recubrimiento fotoactivo de fosfato de bismuto:
aplicación a la degradación de un contaminante orgánico
emergente

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Química

AUTOR/A: Balseviciute , Adele

Tutor/a: Martí Calatayud, Manuel César

Cotutor/a: García Gabaldón, Montserrat

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE
UN ELECTRODO CERÁMICO CON
RECUBRIMIENTO FOTOACTIVO DE FOSFATO
DE BISMUTO: APLICACIÓN A LA
ELIMINACIÓN DE UN CONTAMINANTE
ORGÁNICO EMERGENTE**

AUTORA: ADELE BALSEVICIUTE

TUTOR: MANUEL CÉSAR MARTÍ CALATAYUD

COTUTORA: MONTSERRAT GARCÍA GABALDÓN

Curso Académico: 2021-22

AGRADECIMIENTOS

Primero de todo, agradecer a Montse, por haber confiado en mí, por haberme dado la oportunidad de participar en este proyecto que espero que ayude a contribuir a hacer el mundo un lugar mejor para las generaciones venideras.

Gracias a mis tutores, César y Montse, por todo su trabajo y dedicación a mí y a este trabajo. Por vuestra inmensa paciencia y vuestros consejos.

A los chicos del laboratorio, Carlos, Lorena, Gemma, Mireia y Pedro. Por haberme acogido como una más, por todo lo que me habéis enseñado, por todas las risas y ánimos cuando más lo he necesitado. A Dioni por todos sus consejos y su ayuda desinteresada en el laboratorio. A todo el grupo IECUPV por brindarme esta oportunidad y por haberme transmitido todos los conocimientos que me han permitido desarrollar este trabajo.

A todos los que siempre han estado ahí, a las nuevas incorporaciones y a los que ya no están.

Por último, gracias, Mamá. Sin ti nada de esto sería posible.

Todo lo bueno está por llegar.

RESUMEN

En este Trabajo Fin de Máster se lleva a cabo la caracterización electroquímica de un electrodo cerámico con recubrimiento fotoactivo de fosfato de bismuto (BiPO_4) y se estudia su aplicación en la foto-electrooxidación de un contaminante orgánico emergente, el norfloxacino. El norfloxacino es un antibiótico de amplio espectro empleado en el tratamiento de las infecciones del tracto urinario. Este compuesto pertenece al grupo de los contaminantes emergentes presentes en aguas residuales, debido a su baja biodegradabilidad y elevada persistencia en el medio.

La mayoría de los fotocatalizadores empleados en la degradación de contaminantes emergentes únicamente presentan actividad en el espectro UV. Además, se suelen depositar sobre soportes basados en materiales de elevado coste como el titanio. Por el contrario, el material fotoactivo sometido a estudio en el presente Trabajo Fin de Máster, el fosfato de bismuto se caracteriza por tener actividad fotocatalítica en el espectro visible de la luz solar. En el caso de estudio se empleará un soporte cerámico poroso basado en dióxido de estaño dopado con antimonio. Este tipo de soporte es sencillo de fabricar, más estable y económico que los soportes metálicos convencionales, hecho que favorece el escalado del proceso y su traslado a la industria.

Inicialmente se realiza una caracterización electroquímica del electrodo empleando técnicas como la voltametría lineal, la cronoamperometría con pulsos de luz y la espectroscopía de impedancia electroquímica. Una vez caracterizado el electrodo, se procederá a evaluar su aplicación en la foto-electrooxidación del norfloxacino. El proceso de la oxidación fotoelectroquímica se llevará a cabo a cuatro intensidades de trabajo, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 A en ausencia y en presencia de luz. Se estudia el efecto de las variables de operación y la presencia/ausencia de luz sobre los porcentajes de degradación y mineralización, el consumo energético, los parámetros cinéticos del proceso y el mecanismo de degradación. Por último, en base a los resultados se seleccionan las condiciones óptimas de operación: valor de corriente y ausencia o presencia de luz.

Tras la elaboración del Trabajo Fin de Máster se concluye que el recubrimiento proporciona mayores corrientes cuando se encuentra iluminado y menores valores de resistencia. En cuanto a oxidación fotoelectroquímica, se alcanzan mayores porcentajes de degradación y menores consumos energéticos en presencia de luz. Asimismo, en presencia de luz se genera un mayor número de especies de bajo peso molecular y una menor cantidad de oxidantes fruto de la oxidación del electrolito soporte.

Palabras clave: contaminantes emergentes; norfloxacino; oxidación avanzada; electroquímica; foto-electrooxidación; electrodo fotoactivo; fosfato de bismuto; electrodos cerámicos; dióxido de estaño

RESUM

En el present treball es porta a terme la caracterització electroquímica d'un elèctrode ceràmic amb recobriment fotoactiu de fosfat de bismut (BiPO_4) i s'estudiarà la seua aplicació a l'oxidació fotoelectroquímica d'un contaminant orgànic emergent, el norfloxacin. El norfloxacin és un antibiòtic d'ampli espectre emprat en el tractament de les infeccions del tracte urinari. Aquest compost pertany al grup dels contaminants emergents presents en aigües residuals, a causa de la seua baixa biodegradabilitat i elevada persistència en el medi.

La majoria dels fotocatalitzadors emprats en la degradació de contaminants emergents únicament presenten activitat en l'espectre UV. A més, se solen dipositar sobre suports basats en materials d'elevat cost com el titani. Per contra, el material fotoactiu sotmès a estudi en el present Treball Fi de Màster, fosfat de bismut, es caracteritza per tenir activitat fotocatalítica en l'espectre visible de la llum solar. En el cas d'estudi s'empra un suport ceràmic porós basat en diòxid d'estany dopat amb antimoni. Aquest tipus de suport és senzill de fabricar, més estable i econòmic que els suports metàl·lics convencionals, fet que afavoreix l'escalat del procés i el seu trasllat a la indústria.

Inicialment es porta a terme una caracterització electroquímica de l'elèctrode amb les tècniques de la voltametria lineal, la cronoamperometria amb polsos de llum i l'espectroscòpia d'impedància electroquímica. Una vegada caracteritzat l'elèctrode, es procedirà a avaluar la seua aplicació a l'oxidació fotoelectroquímica del norfloxacin. El procés es porta a terme a quatre intensitats de treball, 0.2, 0.4, 0.6 i 0.8 A en absència i en presència de llum. S'estudia l'efecte de les variables d'operació i la presència/absència de llum sobre els percentatges de degradació i mineralització, el consum energètic, els paràmetres cinètics del procés i el mecanisme de degradació. Finalment, sobre la base dels resultats s'escolliran les condicions òptimes d'operació: valor de corrent i absència o presència de llum.

Després de l'elaboració del Treball Fi de Màster es conclou que el recobriment proporciona majors corrents quan es troba il·luminat i menors valors de resistència. Quant a l'oxidació fotoelectroquímica, s'aconsegueixen majors percentatges de degradació i menors consums energètics en presència de llum. Així mateix, en presència de llum es genera un major nombre d'espècies de baix pes molecular i una menor quantitat d'oxidants com a conseqüència de l'oxidació de l'electròlit suport.

Paraules clau: contaminants emergents; norfloxacin; oxidació avançada; electroquímica; oxidació fotoelectroquímica; elèctrode fotoactiu; fosfat de bismut; elèctrodes ceràmics; diòxid d'estany

ABSTRACT

In the present work, the electrochemical characterization of a ceramic electrode with a photoactive coating of bismuth phosphate (BiPO_4) is carried out. Once characterized, its application in the photoelectrochemical oxidation of norfloxacin will be evaluated. Norfloxacin is a broad-spectrum antibiotic used in the treatment of urinary tract infections. This compound belongs to the group of emerging pollutants in wastewater due to its low biodegradability and high persistence in the environment.

Most photocatalysts used in the degradation of emerging pollutants only present activity in the UV spectrum. In addition, they are supported by high-cost materials such as titanium. The photoactive material under study in this thesis, bismuth phosphate, is characterized by having photocatalytic activity in the visible spectrum of sunlight. In this case of study, a porous ceramic support based on tin dioxide doped with antimony is used. This type of support is easier to manufacture, more stable, and cheaper than conventional metal supports, which favours the scaling of the process and its transfer to the industry.

Initially, an electrochemical characterization of the electrode is performed. The techniques that are used are linear voltammetry, chronoamperometry with light pulses, and electrochemical impedance spectroscopy. The photo-electrooxidation experiments will be carried out at four intensities, 0.2, 0.4, 0.6, and 0.8 A in the absence and presence of light. The effect of the operation variables and the presence/absence of light on the percentages of degradation and mineralization, energy consumption, the kinetic parameters of the process and the mechanism of degradation will be studied. Finally, based on the results, the optimal operating conditions are selected: current value and absence or presence of light.

After the elaboration of the Master's Thesis, it can be concluded that the coating provides higher currents once illuminated, as well as lower resistance values. Regarding the photoelectrochemical oxidation of norfloxacin, higher percentages of degradation and lower energy consumption are achieved in the presence of light. Additionally, in the presence of light, a more significant number of low molecular weight species and a lower number of oxidants resulting from the oxidation of the supporting electrolyte are generated.

Keywords: emerging pollutants; norfloxacin; advanced oxidation; electrochemistry; photoelectrochemical oxidation; photoactive electrode; bismuth phosphate; ceramic electrodes; tin dioxide

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFM:

- I. MEMORIA
- II. PRESUPUESTO

ÍNDICE DE LA MEMORIA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivos	1
1.2. Justificación	1
1.3. Contexto teórico.....	3
1.3.1. Contaminantes emergentes	3
1.3.2. Norfloxacino	6
1.3.3. Técnicas de eliminación de contaminantes emergentes	7
1.3.4. Tecnologías de oxidación avanzada por vía electroquímica	11
1.3.5. Semiconductores.....	14
1.3.6. Foto-electrocatalisis	19
CAPÍTULO 2. MONTAJE EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA.....	21
2.1. Soporte cerámico	21
2.2. Recubrimiento fotoactivo.....	22
2.3. Esquema de trabajo.....	24
2.4. Caracterización electroquímica	25
2.4.1. Voltametría lineal	26
2.4.2. Cronoamperometrías con pulsos de luz.....	27
2.4.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	28
2.5. Oxidación fotoelectroquímica del norfloxacino	32
2.6. Descripción de las técnicas analíticas empleadas	34

2.6.1.	Espectroscopía UV/Vis.....	34
2.6.2.	Determinación del carbono orgánico total	36
2.6.3.	Cromatografía iónica.....	37
2.6.4.	Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).....	38
2.7.	Determinación de los oxidantes totales generados.....	39
2.8.	Parámetros del proceso de degradación	41
2.8.1.	Porcentaje de degradación	41
2.8.2.	Porcentaje de mineralización.....	41
2.8.3.	Consumo energético	41
2.9.	Cinética del proceso de degradación	42
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		45
3.1.	Caracterización electroquímica.....	45
3.1.1.	Voltametría lineal	45
3.1.2.	Cronoamperometría con pulsos de luz	47
3.1.3.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	49
3.1.4.	Análisis de Mott-Schottky	51
3.2.	Oxidación fotoelectroquímica del norfloxacinó.....	52
3.2.1.	Degradación.....	52
3.2.2.	Cinética del proceso	55
3.2.3.	Mineralización	56
3.2.4.	Especies aniónicas formadas.....	58
3.2.5.	Consumo energético	62
3.3.	Oxidantes totales generados en la oxidación fotoelectroquímica.....	64
3.4.	Propuesta de mecanismo de degradación	65
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES		69
REFERENCIAS.....		71

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. Listado de precios simples.....	84
2. Presupuesto Parcial	87
2.1. Cuadro de precios Mano de Obra	87
2.2. Cuadro de precios Equipos.....	88
2.3. Cuadro de precios Reactivos	89
2.4. Cuadro de precios Material.....	91
3. Presupuesto de Ejecución Material y Presupuesto Base de Licitación	94
REFERENCIAS.....	95

MEMORIA

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Rutas de entrada de contaminantes emergentes al medio ambiente. Adaptado de [7].	4
Figura 2. Estructura química del norfloxacin [26].	6
Figura 3. Métodos de eliminación de contaminantes emergentes presentes en el agua residual [32].	8
Figura 4. Aplicabilidad de los tratamientos de agua residual en función de la carga orgánica. Adaptado de [60].	10
Figura 5. Mecanismos de reacción en la oxidación anódica. Adaptado de [62].	11
Figura 6. Reacciones que tienen lugar en el proceso electro-Fenton. Adaptado de [66].	13
Figura 7. Bandas de energía en un átomo cualquiera	14
Figura 8. Niveles de energía y tipos de materiales. BV: Banda de valencia; BC: Banda de conducción; E_g : Energía de salto de banda	15
Figura 9. Tipos de semiconductores extrínsecos. Adaptado de [73].	16
Figura 10. Mecanismo de degradación de un contaminante orgánico mediante fotocatalisis. Adaptado de [76].	17
Figura 11. Esquema de una celda fotoelectroquímica. Adaptado de [83].	19
Figura 12. Imagen de la estructura del soporte cerámico obtenida mediante microscopía electrónica de barrido. Extraído de [27].	21
Figura 13. Difractograma de rayos X del fosfato de bismuto	22
Figura 14. Imagen del electrodo cerámico con recubrimiento de fosfato de bismuto	23
Figura 15. Esquema de trabajo del Trabajo Fin de Máster	25
Figura 16. Montaje experimental empleado en los ensayos de caracterización electroquímica.	26
Figura 17. Representación esquemática de una curva de polarización.	27
Figura 18. Representación esquemática de una cronoamperometría con pulsos de luz.	28
Figura 19. Diagrama de Nyquist ejemplo.	30
Figura 20. Obtención del valor de E_{FB} a partir del análisis Mott-Schottky	31
Figura 21. Circuito equivalente empleado por el software NOVA para el análisis Mott-Schottky.	32
Figura 22. Montaje experimental empleado en la degradación del norfloxacin.	33
Figura 23. Recta de calibrado que relaciona la absorbancia y la concentración de norfloxacin.	35
Figura 24. Espectrómetro UV/vis empleado	35
Figura 25. Ejemplo de espectro de absorbancias obtenido para el norfloxacin en muestras tomadas a distintos tiempos durante un ensayo de degradación.	36
Figura 26. Analizador de carbono orgánico total empleado.	37

Figura 27. Cromatógrafo iónico empleado	38
Figura 28. Equipo de análisis HPLC empleado	39
Figura 29. Etapas de la oxidación electroquímica indirecta. Adaptado de [12].	42
Figura 30. Evolución temporal de la concentración relativa de norfloxacin y posibles etapas limitantes del proceso.	44
Figura 31. Voltametría lineal en ausencia y presencia de luz	46
Figura 32. Cronoamperometrías con pulsos de luz. Sobretensiones aplicadas: 1 y 1.7 V	¡Error! Marcador no definido.
Figura 33. Diagramas de Nyquist en las condiciones sometidas a estudio. SL - Sin luz, CL - Con luz. .	50
Figura 34. Determinación del potencial de banda plana (E_{FB}) a partir de la ecuación de Mott-Schottky. Frecuencia de estudio: 1000 Hz.	52
Figura 35. Evolución temporal de la concentración relativa de norfloxacin. SL – Sin luz, CL – Con simple haz de luz, DHL – Con doble haz de luz (a) 0.2 A, (b) 0.4 A, (c) 0.6 A, (d) 0.8 A	54
Figura 36. Ajuste de los datos experimentales de la concentración relativa de norfloxacin al modelo de una cinética de pseudo-primer orden (a) en ausencia de luz (b) en presencia de un doble haz de luz	55
Figura 37. Evolución de la mineralización relativa del norfloxacin. SL – Sin luz, CL – Con simple haz de luz, DHL – Con doble haz de luz. (a) 0.2 A, (b) 0.4 A, (c) 0.6 A, (d) 0.8 A	57
Figura 38. Evolución temporal de la concentración de iones F^- . SL – Sin luz, CL – Con simple haz de luz, DHL – Con doble haz de luz. (a) 0.2 A, (b) 0.4 A, (c) 0.6 A, (d) 0.8 A	59
Figura 39. Evolución temporal de la concentración de iones $HCOO^-$. SL – Sin luz, CL – Con simple haz de luz, DHL – Con doble haz de luz. (a) 0.2 A, (b) 0.4 A, (c) 0.6 A, (d) 0.8 A	60
Figura 40. Evolución temporal de la concentración de iones NO_3^- . SL – Sin luz, CL – Con simple haz de luz, DHL – Con doble haz de luz. (a) 0.2 A, (b) 0.4 A, (c) 0.6 A, (d) 0.8 A	61
Figura 41. Comparación de los resultados de consumo energético	63
Figura 42. Comparación de concentración de iones persulfato en las diferentes experiencias	64
Figura 43. Cromatograma del norfloxacin puro.....	65
Figura 44. Intermedios detectados a 0.2 A a los 15 min de experiencia	66
Figura 45. Comparación de los cromatogramas obtenidos a 0.6 A en presencia de un doble haz de luz.	66
Figura 46. Propuesta de mecanismo de degradación del norfloxacin de acuerdo con el análisis HPLC realizado	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Fármacos más detectados en las corrientes de varias EDAR de distintos países. Adaptado de [16]	5
Tabla 2. Información y propiedades fisicoquímicas del norfloxacin [27]	7
Tabla 3. Potenciales estándar de reducción de algunas de las especies oxidantes más usadas [55].....	9
Tabla 4. Potenciales de evolución del oxígeno (E_{O_2}) para diferentes materiales anódicos [64].....	12
Tabla 5. Propiedades del soporte cerámico empleado	22
Tabla 6. Características de la fuente de luz empleada.....	26
Tabla 7. Condiciones experimentales para la obtención de los espectros de impedancia electroquímica	30
Tabla 8. Gradiente de inyección de las fases en la columna de HPLC empleado	39
Tabla 9. Valores de resistencias de cada uno de los tramos de la curva de polarización.....	45
Tabla 10. Amplitud de los pulsos para cada una de las sobretensiones aplicadas.....	48
Tabla 11. Frecuencias para las que se observa el máximo del segundo semicírculo en los diagramas de Nyquist	51
Tabla 12. Valores de coeficientes cinéticos asumiendo cinética de pseudo-primer orden	56

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo es llevar a cabo el estudio electroquímico de un electrodo cerámico basado en dióxido de estaño (SnO_2) dopado con antimonio (Sb) con un recubrimiento fotoactivo de fosfato de bismuto (BiPO_4) y evaluar su aplicación en la oxidación fotoelectroquímica de un contaminante emergente, el norfloxacin.

Para el cumplimiento del objetivo principal del Trabajo Fin de Máster se plantean una serie de objetivos específicos:

- Evaluar de forma cuantitativa y cualitativa la respuesta electroquímica del electrodo mediante las técnicas de voltametría lineal, cronoamperometría con pulsos de luz y espectroscopía de impedancia electroquímica.
- Estudiar la oxidación fotoelectroquímica de un contaminante emergente a una serie de intensidades de trabajo en ausencia y en presencia de luz por medio de la obtención de los porcentajes de degradación, mineralización y consumo energético.
- Cuantificar la velocidad del proceso de eliminación del contaminante por medio de la obtención de coeficientes cinéticos.
- Proponer un mecanismo de degradación de la molécula de norfloxacin a partir del análisis mediante cromatografía iónica, cromatografía líquida de alta eficacia y determinación de oxidantes totales.
- Seleccionar las condiciones óptimas de operación del proceso, tanto intensidad de trabajo como ausencia o presencia de luz.

1.2. JUSTIFICACIÓN

Según la ONU se estima que para el año 2030 la población de la Tierra alcance los 8500 millones de habitantes [1]. Es por ello por lo que cada vez hay más demanda y consumo de todo tipo de productos para mantener el nivel de vida de toda la población. Además, eventos recientes como la pandemia de la COVID-19 hacen que se requiera invertir en el desarrollo de nuevos productos, sobre todo sanitarios y farmacéuticos [2].

Uno de los aspectos más destacables de los últimos años es el elevado y poco controlado consumo de antibióticos y productos de higiene personal. El consumo de antibióticos a nivel mundial aumentó en un 46 % desde 2000 hasta 2018 [3]. La consecuencia de este nivel de consumo es que muchos de estos productos acaban desechados en las aguas residuales y en los suelos. Una vez desechados vuelven a los seres humanos o a los animales a través de la cadena trófica. Al conjunto de estos compuestos,

cuyos efectos son generalmente desconocidos y su aparición en las aguas residuales o en los suelos es cada vez superior, se les conoce como contaminantes emergentes. En su mayoría, los contaminantes emergentes son moléculas orgánicas de alto peso molecular. Existe una creciente necesidad de investigar en procesos más eficaces que los disponibles actualmente con el fin de eliminarlos del entorno.

Los procesos actuales de tratamiento de aguas residuales presentan bajos rendimientos de eliminación de contaminantes emergentes debido a que estos se encuentran en concentraciones muy bajas, a veces imperceptibles para algunos procesos de eliminación. Es por ello por lo que se requiere invertir en investigar en tecnologías alternativas. Las tecnologías electroquímicas de oxidación avanzada han demostrado ser eficaces frente a la degradación de contaminantes emergentes por su alta capacidad de generación de radicales oxidantes como los radicales hidroxilo. Asimismo, en comparación con otras tecnologías de eliminación se trata de tecnologías limpias que no requieren de la adición de compuestos químicos, pues el único reactivo empleado es el electrón. Sin embargo, estos procesos presentan un elevado consumo energético asociado a la generación de estas especies oxidantes.

La fotocatalisis es una tecnología ampliamente investigada en el campo de la eliminación de contaminantes emergentes y refractarios. Los materiales empleados en el proceso de fotocatalisis son semiconductores. La particularidad de los semiconductores es que, en presencia de luz, los electrones de la banda de valencia pueden saltar a la banda de conducción. Como consecuencia de este salto, se generan huecos en la banda de valencia que posibilitan la reacción del material con el agua produciendo especies oxidantes.

El uso de fotocatalizadores en forma de suspensiones como el TiO_2 ha sido muy investigado para eliminar contaminantes emergentes tales como compuestos orgánicos fruto de la actividad industrial o disruptores endocrinos. Sin embargo, estos fotocatalizadores presentan una aplicabilidad limitada como consecuencia de la dificultad de recuperarlos del efluente. A estos fotocatalizadores se les asocian también otras problemáticas como por ejemplo, el envenenamiento y el rango de actividad de 280 a 400 nm aproximadamente (espectro UV), siendo este únicamente el 5 % del espectro de luz solar [4]. Este hecho se traduce en un consumo energético adicional como consecuencia de la necesidad de una fuente lumínica.

Además, en la mayoría de los procesos fotocatalíticos la iluminación no es suficiente para que se produzca el salto de banda, por lo que se necesita un aporte energético externo. Para evitar esto, se ha estudiado la combinación de los procesos electroquímicos con la fotocatalisis por medio del uso de ánodos con recubrimientos fotoactivos. De esta manera se soluciona el problema de la recuperabilidad de los fotocatalizadores y se facilita el salto de banda requerido para la generación de oxidantes.

La unión de procesos fotocatalíticos y electroquímicos ha demostrado presentar un carácter sinérgico, ya que el proceso fotoelectroquímico recoge las ventajas de los procesos fotocatalíticos (reutilización del catalizador, entre otros) y las ventajas de los procesos electroquímicos (tecnología limpia y fácilmente controlable). Sin embargo, los soportes empleados en los procesos fotoelectroquímicos son en la actualidad soportes basados en materiales como el titanio u óxidos complejos de estaño, que presentan costes elevados y dificultad en cuanto a su escalado a nivel industrial.

Con todo lo mencionado anteriormente, es evidente la necesidad de investigar en nuevos materiales fotoactivos con actividad en el espectro visible, soportados sobre materiales con un coste asequible y de fácil escalado, con el fin de diseñar reactores fotoelectroquímicos a nivel industrial. Los soportes basados en materiales cerámicos como el dióxido de estaño dopado con antimonio sobre los que se

deposita el material fotoactivo son alternativas prometedoras que se encuentran en investigación. Se trata de materiales cuya producción es muy sencilla y presentan elevada estabilidad física, química y térmica, además de ser especies muy conductoras, hecho que favorece su aplicación en el proceso fotoelectrocatalítico.

Por último, pero no menos importante, se desea que el desarrollo del presente Trabajo Fin de Máster contribuya a la consecución del Objetivo de Desarrollo Sostenible número 6: Agua Limpia y Saneamiento y el número 14: Vida Submarina. En especial, se espera que favorezca el cumplimiento de metas concretas, como por ejemplo la meta 6.3: *“De aquí a 2030, mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación, eliminando el vertido y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, reduciendo a la mitad el porcentaje de aguas residuales sin tratar y aumentando considerablemente el reciclado y la reutilización sin riesgos a nivel mundial”* [5].

1.3. CONTEXTO TEÓRICO

1.3.1. Contaminantes emergentes

La UNESCO define como contaminante emergente todo producto químico sintético o de origen natural que no se supervisa o no se regula y que es susceptible de tener efectos adversos para el medio ambiente y para la salud humana. Los contaminantes emergentes se caracterizan por entrar al ecosistema como consecuencia de las acciones del ser humano, ya sean actividades industriales, agrícolas, domésticas o actividades en hospitales [6].

Los productos obtenidos en la industria así como los efluentes originados en los procesos industriales son una gran fuente de contaminación ambiental. Por ejemplo, los fármacos y los fertilizantes producidos en la industria se suministran a los hospitales y a la agricultura respectivamente, y desde ahí, por diferentes vías se contaminan las aguas residuales y superficiales con los restos de estos compuestos químicos. En la Figura 1 se presentan algunas de las fuentes de contaminantes emergentes y sus rutas de entrada al medio ambiente.

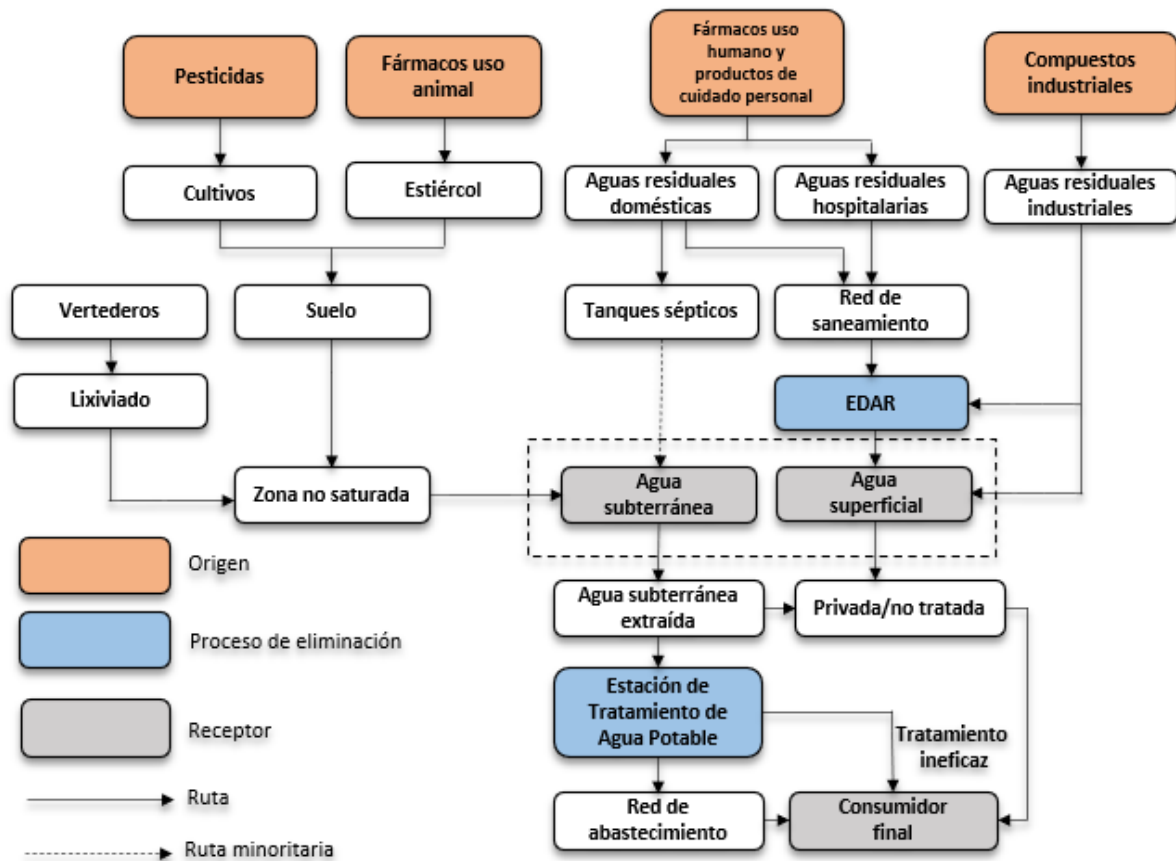


Figura 1. Rutas de entrada de contaminantes emergentes al medio ambiente. Adaptado de [7].

Existen numerosas clasificaciones de los contaminantes emergentes en la literatura. Algunos de los contaminantes emergentes más importantes se describen brevemente a continuación [8]:

- **Subproductos de la desinfección del agua:** Estos compuestos se forman a partir de la reacción de los agentes de desinfección con otros compuestos, ya sean fármacos, agentes antibacterianos o pesticidas, entre otros. Muchos de estos compuestos no se encuentran regulados y no se conoce su impacto sobre el medio ambiente y la salud humana [9].
- **Fármacos:** Los fármacos difieren significativamente de otros contaminantes debido a su elevada masa molecular, la complejidad de la estructura y su funcionalidad, así como la presencia en su estructura de uno o más grupos ionizables a diferentes valores de pH. Asimismo, persisten un largo tiempo en la naturaleza, pueden acumularse en distintos organismos y son biológicamente activos durante elevados períodos de tiempo [10]. En este grupo se encuentran los analgésicos, antibióticos, reguladores lipídicos, esteroides, antiinflamatorios, antisépticos, hormonas, así como las drogas ilícitas, entre otros [11].
- **Productos de higiene personal:** En este grupo de contaminantes se encuentran las cremas, los filtros solares, desinfectantes, repelentes de insectos y otros productos empleados en la mejora de la calidad de vida de las personas [12–14].

El interés creciente por estos compuestos nace de que, pese a encontrarse en el medio ambiente en concentraciones comprendidas entre ng/L y µg/L [15], persisten un largo período de tiempo en el medio y pueden ser tóxicos. Estos compuestos muchas veces no son completamente eliminados en las estaciones depuradoras de agua residual (EDARs). En la Tabla 1 puede observarse como, la concentración de determinados fármacos no se reduce de forma significativa tras los distintos tratamientos de las EDARs. Las EDARs que han sido analizadas en la revisión de la Tabla 1 son de Francia, Grecia, Italia, Suecia, Alemania, Reino Unido y Canadá.

Tabla 1. Fármacos más detectados en las corrientes de varias EDAR de distintos países. Adaptado de [16]

	Substancia detectada	Concentración entrada EDAR (ng/L)	Concentración salida EDAR (ng/L)
Analgésicos y antiinflamatorios	Ketoprofeno	451	318
	Naproxeno	99	108
	Ibuprofeno	516	266
	Diclofenac	250	215
	Paracetamol	10194	2102
Reguladores lipídicos	Benzafibrato	23	10
	Gemfibrozilo	155	120
Antiepilépticos	Carbamazepina	420	410
Antiácidos	Ranitidina	188	135
Antibióticos	Acitromicina	152	96
	Metronidazol	80	43
β-bloqueantes	Atenolol	400	395
	Sotalol	185	167
	Propanolol	290	168

Otros efectos que se deben tener en consideración es la combinación de múltiples contaminantes emergentes en el medio ambiente, conocido como el “efecto cóctel”. El “efecto cóctel” es el fenómeno por el que una sustancia adquiere otras propiedades diferentes a las que tenía inicialmente cuando se encuentra en combinación con otras [17]. De esta manera, sustancias que no son peligrosas si se encuentran aisladas, pueden suponer un serio peligro si se encuentran junto con otras.

Uno de los grupos de contaminantes emergentes que más preocupación despierta son los fármacos de uso humano y veterinario, concretamente los antibióticos. Estos compuestos se emplean en medicina con el fin de tratar las infecciones bacterianas tanto en seres humanos como en animales. La preocupación por la presencia de antibióticos en el medio acuático y terrestre se debe a que presentan efectos tóxicos y acumulativos, en su mayoría, desconocidos [18]. Asimismo, la presencia continuada de antibióticos en el medio ambiente potencia el crecimiento de bacterias resistentes a antibióticos [19]. En la actualidad preocupan en especial los antibióticos pertenecientes al grupo de las β-lactamas, entre las que destaca la amoxicilina, y las fluoroquinolonas (norfloxacino y ciproflaxino, entre otros) debido a su uso extendido en la medicina humana y veterinaria [20].

1.3.2. Norfloxacin

El contaminante emergente cuya degradación fotoelectroquímica será estudiada en el presente Trabajo Fin de Máster es el norfloxacin. El norfloxacin (ácido 1-etil-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-yl)-1,4-dihidroquinolina-3-carboxílico) es un fármaco del grupo de las fluoroquinolonas de primera generación [21] y fue la primera fluoroquinolona comercializada en Estados Unidos [22].

Se emplea como antibiótico de amplio espectro frente la mayoría de las bacterias gram-negativas (*Escherichia coli*, *Enterobacter* y *Citrobacter*, entre otras) y gram-positivas (*Staphilococos*, *Streptococcus pneumoniae* y *Enterococos*, entre otras) [23]. Su mecanismo de acción consiste en el bloqueo de la replicación del ADN bacteriano como consecuencia de su unión a la enzima ADN-girasa [24]. Se emplea para el tratamiento de las infecciones agudas del tracto urinario, uretritis, gonorrea y gastroenteritis entre otras [25].

En cuanto a su estructura, representada en la Figura 2, el norfloxacin presenta la típica característica de una quinolona: un doble anillo con nitrógeno, un grupo carboxílico y un grupo carbonilo. Por otro lado, la presencia de un átomo de flúor y un sustituyente grupo etilo le otorga las características de una fluoroquinolona.

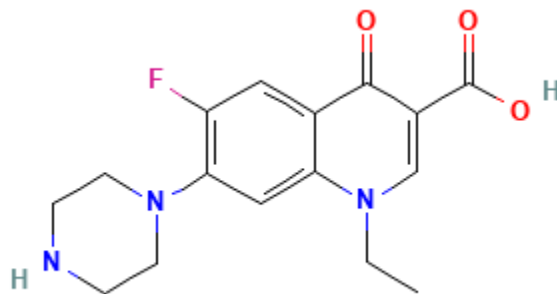


Figura 2. Estructura química del norfloxacin [26]

En cuanto a sus propiedades, el norfloxacin puro es un polvo cristalino de color blanco-amarillento. Presenta una solubilidad baja y dependiente del pH, muy elevada a valores de pH inferiores a 5 o superiores a 10. En cuanto a su coeficiente de distribución n-octanol/agua (logD), cabe destacar que este compuesto es muy hidrófilo por lo que su eliminación del agua residual es más compleja [12]. El resto de propiedades fisicoquímicas de interés se presentan en la Tabla 2:

Tabla 2. Información y propiedades fisicoquímicas del norfloxacin [27]

NORFLOXACINO	
Fórmula química	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃
Número CAS	70458-96-7
Peso molecular	319.3 g/mol
Temperatura de fusión	227.5 °C
Solubilidad en agua	0.28 mg/mL a 25°C
pK _a	6.3 – 8.8
Coefficiente de difusión	5.22
Log D (pH = 7)	-1.06

Se ha seleccionado este compuesto como objeto de este estudio debido a su consumo extendido como antibiótico de amplio espectro, lo que hace que su presencia en el AR (agua residual) sea significativa. Dicha presencia se ha detectado tanto en el ARU (agua residual urbana) como en los efluentes hospitalarios [28].

A nivel mundial el norfloxacin es uno de los compuestos más detectados en el efluente de las EDARs, con concentraciones comprendidas entre 27 y 489 ng/L [29]. En el caso de las EDARs españolas, en concreto en la Región de Murcia, se han detectado concentraciones de norfloxacin comprendidas entre 4.17 y 45 ng/L en la corriente de agua residual de entrada en un conjunto de 11 EDARs analizadas en la región [30]. Los rendimientos de eliminación del norfloxacin en las EDARs anteriormente citadas son muy bajos.

1.3.3. Técnicas de eliminación de contaminantes emergentes

Las estaciones depuradoras de agua residual con tratamientos convencionales (primario y tratamientos biológicos) eliminan parte de los contaminantes emergentes aunque no estén diseñadas para ello. Sin embargo, algunos contaminantes muy refractarios siguen encontrándose en la corriente de salida [31]. Estos compuestos pueden eliminarse del agua residual mediante procesos físicos, químicos y biológicos. Un resumen del conjunto de tecnologías más empleadas para este fin se presenta en la Figura 3.

MÉTODOS FÍSICOS	MÉTODOS QUÍMICOS	MÉTODOS BIOLÓGICOS	MÉTODOS DE OXIDACIÓN AVANZADA
<ul style="list-style-type: none">• Adsorción• Sedimentación• Desgasificación• Tecnologías de membrana	<ul style="list-style-type: none">• Coagulación y floculación• Precipitación química• Adsorción• Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none">• Tratamiento aeróbico• Tratamiento anaeróbico• Fangos activos• Biorreactores de membrana• Estanques de oxidación	<ul style="list-style-type: none">• Ozonización• Ultrasonidos• Fenton• Fotocatálisis• Procesos electroquímicos

Figura 3. Métodos de eliminación de contaminantes emergentes presentes en el agua residual [32].

Los **procesos físicos** consisten en la aplicación de una fuerza física para lograr la separación y la eliminación del compuesto objetivo [33]. En este gran grupo se encuentran los procesos de adsorción convencionales con carbón activo o variaciones de estos [34-35] y los procesos de membrana, entre otros.

- La **adsorción** es una tecnología no destructiva en la que se emplea un elemento sólido para lograr la separación del contaminante. Sin embargo, su eficacia depende en su mayor medida del material empleado. En [36] se estudió la adsorción de contaminantes orgánicos con hojas de grafeno, nanotubos de carbono y carbón activado granular. En este mismo estudio se concluyó que la eficiencia de la adsorción es altamente dependiente de la facilidad de las moléculas orgánicas para acceder a los sitios activos del adsorbente.
- Los **procesos de membrana**, incluyen la nanofiltración, ósmosis inversa y la electrodiálisis [37–39]. En [40] se concluye que la tecnología con mejor eficiencia en la eliminación de múltiples contaminantes presentes en el agua es la ósmosis inversa. En [41] se empleó la electrodiálisis reversible como última etapa previa a la remineralización para retirar contaminantes emergentes cargados negativamente del efluente de una planta potabilizadora. Las tecnologías de membrana presentan mayor selectividad que los procesos de adsorción, sin embargo, los costes de generar la fuerza impulsora, diferencias de presión en el caso de la nanofiltración y la ósmosis inversa, y diferencia de potencial en el caso de la electrodiálisis, son elevados y no son sostenibles para caudales de tratamiento elevados [42]. Otra de las problemáticas asociadas al uso de las tecnologías de membrana es el ensuciamiento de éstas [43].

En cuanto a los **procesos biológicos**, éstos se fundamentan en la biodegradación de contaminantes emergentes por medio de microorganismos como bacterias, algas u hongos. Estos microorganismos permiten mineralizar los contaminantes (cadenas orgánicas de elevado peso molecular) hasta moléculas más sencillas de agua y dióxido de carbono [44]. Dentro de los procesos biológicos se encuentra el proceso convencional de fangos activos o procesos más complejos como los biorreactores de membrana (MBR por sus siglas en inglés) [45-46]:

- En el proceso de **fangos activos** los contaminantes se degradan por medio de una suspensión de microorganismos [47]. Se trata de un proceso aerobio (en presencia de oxígeno). El conjunto de bacterias que se encargan de depurar el agua residual se encuentra suspendido en el reactor [48]. La eliminación de contaminantes con esta técnica se debe fundamentalmente a procesos de adsorción (del contaminante sobre los microorganismos) y biodegradación en menor medida [49].
- Los **biorreactores de membrana** son una combinación del proceso convencional de tratamiento mediante fangos activos con los procesos de membranas. En este caso, la membrana permite separar con facilidad los microorganismos empleados en el proceso. Frente al proceso de fangos activos convencional, los biorreactores de membrana presentan mayores porcentajes de eliminación de carga orgánica [50]. Además, los MBR también presentan una mayor eficiencia en la eliminación de fármacos, hormonas y productos de higiene personal frente al proceso convencional de fangos activos [46]. Una de las principales desventajas de los MBR es el ensuciamiento de la membrana [51].

Otro conjunto de procesos de eliminación de contaminantes orgánicos emergentes del agua son los **procesos de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés)**. Los procesos de oxidación avanzada se definen como un conjunto de tecnologías en las que el mecanismo de eliminación se lleva a cabo mediante sucesivas reacciones de oxidación iniciadas con la generación especies oxidantes. Algunos de los agentes oxidantes empleados y sus potenciales estándar de reducción se presentan en la Tabla 3. Mayores potenciales estándar de reducción implican mayor poder oxidante de la especie.

El mecanismo de oxidación avanzada con radicales $\cdot\text{OH}$ fue inicialmente propuesto por Cominellis [52] en 1987. Estos radicales reaccionan rápidamente con cualquier compuesto orgánico. El potencial estándar de reducción de los radicales hidroxilo asciende a 2.8 V (vs. SHE, Electrodo Normal de Hidrógeno) y su poder de oxidación es comparable al de compuestos como el H_2O_2 o KMnO_4 [53]. Los procesos de oxidación avanzada son interesantes en cuanto a la degradación de contaminantes emergentes debido a que los mineralizan hasta formar especies sencillas tales como CO_2 y H_2O [54].

Tabla 3. Potenciales estándar de reducción de algunas de las especies oxidantes más usadas [55]

Especie	Potencial estándar de reducción (V vs. SHE)
Cloro	1.36
Ozono	1.52
Oxígeno	1.23
Radical hidroxilo	2.8
Flúor	3.06
Hueco cargado positivamente (h^+) en TiO_2	3.2

Existen numerosos procesos de oxidación avanzada, debido a que los oxidantes pueden formarse por empleo de diferentes reactivos o combinación de técnicas. Los procesos de oxidación avanzada se pueden clasificar en dos grandes grupos según su modo de activación: fotoquímico y térmico (no fotoquímico) [56]. Dentro de las tecnologías de oxidación avanzada se encuentran los procesos Fenton,

que generan los oxidantes a partir del reactivo Fenton (mezcla de $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$), la ozonización (generación de oxidantes a partir del ozono) y sus derivados, la oxidación electroquímica (generación de oxidantes por medio de una reacción electroquímica) y la fotocatálisis [57].

En cuanto a las aplicaciones de la oxidación avanzada a la degradación de contaminantes emergentes, en un estudio previo [58] se degradó el ciproflaxino por medio de un proceso de oxidación avanzada empleando radiación gamma. En esta investigación se determinaron los parámetros cinéticos del proceso de reacción del ciproflaxino con los radicales $\cdot\text{OH}$. Se concluyó que la reacción entre estos dos compuestos sigue una cinética de segundo orden con una constante de $2.64 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En [59] se empleó un proceso de oxidación avanzada basado en el uso ultrasonidos para degradar 17 contaminantes emergentes (azitromicina, eritromicina, norfloxacin, ciproflaxino y valsartan, entre otros) presentes en la corriente de entrada de una estación depuradora de Bogotá (Colombia).

Una vez presentados algunos de los procesos de tratamiento de los contaminantes emergentes, cabe mencionar que la oxidación avanzada por vía electroquímica es el tratamiento más versátil para tratar compuestos de carácter orgánico, ya que permite tratar aguas con un amplio rango de carga orgánica, como puede verse en la Figura 4. Además, se trata de una tecnología limpia en la que generalmente no se requiere de reactivos adicionales. Otra de las ventajas de estos procesos de oxidación avanzada es que eliminan el contaminante sin necesitar cambiarlo de fase.

Es por ello por lo que a continuación se desarrollarán en profundidad las tecnologías de oxidación avanzada por vía electroquímica con el fin de conocer sus fundamentos, sus aplicaciones y sus ventajas frente a los procesos de eliminación de contaminantes emergentes convencionales.

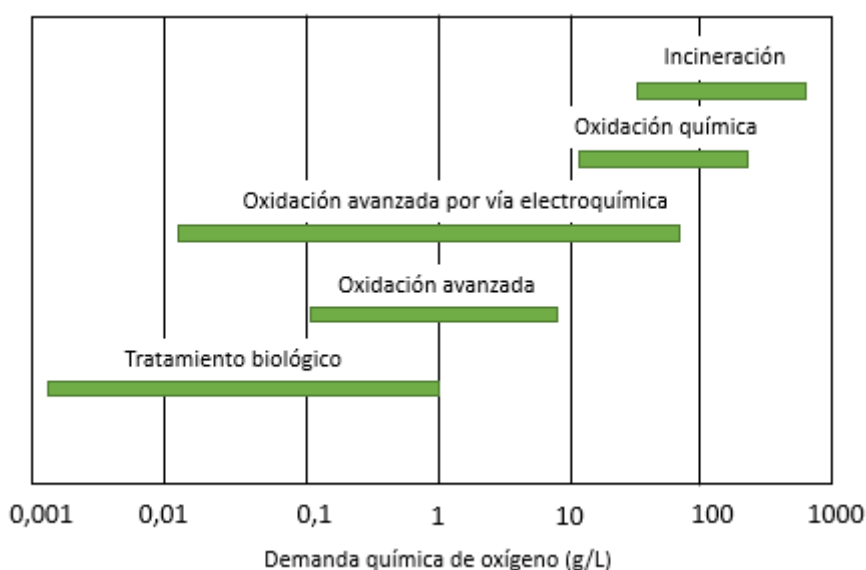


Figura 4. Aplicabilidad de los tratamientos de agua residual en función de la carga orgánica. Adaptado de [60].

1.3.4. Tecnologías de oxidación avanzada por vía electroquímica

Las tecnologías electroquímicas de oxidación avanzada se basan en la formación de oxidantes por vía electroquímica. Algunos de los procesos electroquímicos de oxidación avanzada son la oxidación anódica, el proceso electro-Fenton, el proceso foto-electro-Fenton y la foto-electrocatalisis [61].

El proceso de oxidación anódica se puede clasificar según el lugar en el que ocurre la reacción de oxidación. Esta reacción puede tener lugar en la superficie del electrodo o en el seno de la disolución [62]. El mecanismo de acción de cada uno de los procesos de oxidación anódica se presenta en la Figura 5. Si la reacción ocurre sobre la superficie del electrodo se habla de la oxidación directa. Por el contrario, si la reacción ocurre en el seno de la disolución, se habla de oxidación indirecta o mediada.



Figura 5. Mecanismos de reacción en la oxidación anódica. Adaptado de [62].

En la oxidación directa (parte derecha de la Figura 5), el proceso de descomposición del contaminante ocurre directamente en la superficie del ánodo tras la adsorción del contaminante sobre dicha superficie. En cuanto a los parámetros del proceso, se debe hacer hincapié en que las cinéticas de la oxidación directa son muy lentas y dependientes de las características de la superficie sobre la que tiene lugar la descomposición. Además, el tipo de material empleado influye en la selectividad y la eficiencia del proceso.

Los ánodos empleados en la oxidación anódica se clasifican en dos grupos: los ánodos “activos” y los ánodos “inactivos” [63]. Esta clasificación se realiza en base a sus valores de potencial de evolución del oxígeno. Este potencial se define como el valor de potencial en el cual tendrá lugar la reacción de evolución del oxígeno, indicada en (1). Si esta reacción transcurre a potenciales relativamente bajos, la formación del radical oxidante se verá dificultada. Con el fin de evitar la formación de especies “parásitas” sobre la superficie anódica, se requiere que los potenciales de descarga del oxígeno sean elevados [27].



Los valores del potencial de evolución del oxígeno para diferentes materiales anódicos estudiados en literatura se presentan en la Tabla 4:

Tabla 4. Potenciales de evolución del oxígeno (E_{O_2}) para diferentes materiales anódicos [64]

Ánodo	E_{O_2} (V)	Condiciones
Pt	1.3	0.5 mol/L H_2SO_4
IrO_2	1.6	0.5 mol/L H_2SO_4
Grafito	1.7	0.5 mol/L H_2SO_4
PbO_2	1.9	1 mol/L H_2SO_4
SnO_2	1.9	0.5 mol/L H_2SO_4
TiO_2	2.2	1 mol/L H_2SO_4
Si/BDD	2.3	0.5 mol/L H_2SO_4
Ti/BDD	2.7	0.5 mol/L H_2SO_4

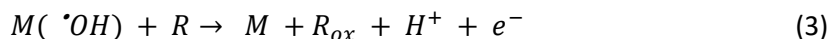
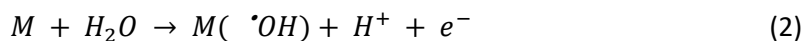
Los ánodos activos son aquellos que presentan valores bajos de potencial de evolución del oxígeno, por lo que la evolución del oxígeno se ve favorecida cuando se emplean estos ánodos. Esto conlleva la oxidación no selectiva, es decir, que no toda la energía se invierte en la oxidación del contaminante, siendo parte de ésta consumida en la formación del oxígeno.

Por otro lado, los ánodos no activos son aquellos que presentan valores elevados del potencial de evolución del oxígeno, y por lo tanto, es más difícil que sobre estos ánodos ocurra la evolución del oxígeno. En este caso, la mayor parte de la energía se invierte en la formación de los radicales oxidantes y la combustión de los compuestos orgánicos en la superficie del ánodo.

De acuerdo con los valores recogidos en la Tabla 4, entre los ánodos activos se encuentran los ánodos de carbono y grafito, platino e iridio. Por otro lado, los ánodos inactivos son los ánodos de diamante dopado con boro (BDD por sus siglas en inglés), los ánodos de dióxido de plomo (PbO_2) y de dióxido de estaño (SnO_2), siendo los ánodos inactivos los más empleados en los procesos de degradación de contaminantes emergentes por vía electroquímica.

Tal y como se ha comentado anteriormente, si la oxidación del contaminante ocurre en el seno de la disolución se trata de un proceso de oxidación indirecta (parte izquierda de la Figura 5). Este mecanismo se basa en la generación de oxidantes sobre la superficie del ánodo que viajarán al seno de la disolución para degradar los compuestos presentes en la misma. Dentro de las especies oxidantes electrogeneradas por medio de la oxidación indirecta predominan los cloruros (Cl^{\cdot}), los persulfatos ($S_2O_8^{2-}$) así como los radicales hidroxilo ($\cdot OH$) [65]. Los radicales hidroxilo atacan con facilidad a la mayoría de los compuestos orgánicos presentes en un medio acuoso.

Con el fin de comprender el proceso de oxidación avanzada por vía electroquímica se procede a describir el mecanismo de reacción del proceso. Los $\cdot OH$ formados como consecuencia de la reacción de oxidación se adsorben sobre la superficie del ánodo (M), dando lugar a la formación del complejo $M(\cdot OH)$, tal y como se observa en (2). Este complejo reacciona con el contaminante (R) produciendo así su descomposición a R_{ox} y la liberación del sitio activo de la superficie del metal, según (3).



Dentro de los procesos de oxidación indirecta destacan los procesos electro-Fenton y sus variantes, así como la oxidación fotoelectroquímica.

El proceso Fenton convencional es un proceso de oxidación avanzada que emplea un reactivo químico conocido como reactivo Fenton, que está basado en una mezcla de Fe^{+2} y H_2O_2 . Estos compuestos reaccionan entre sí dando lugar a la formación de radicales hidroxilo. El proceso electro-Fenton tiene lugar en un reactor electroquímico en el que únicamente se introduce H_2O_2 al agua residual a tratar, ya que la otra especie (Fe^{+2}) se proporciona por medio de ánodos de sacrificio de hierro [66]. Un esquema de las reacciones que tienen lugar en el proceso electro-Fenton se representa en la Figura 6:

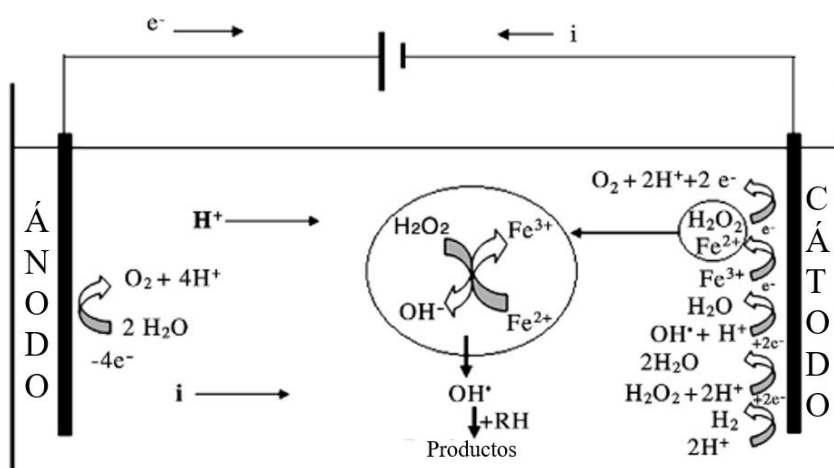


Figura 6. Reacciones que tienen lugar en el proceso electro-Fenton. Adaptado de [66].

En [67] se estudiaron 10 electrodos (5 ánodos y 5 cátodos) diferentes para el proceso electro-Fenton concluyéndose que los electrodos BDD actuando como ánodos y los cátodos de esponja de carbono son los que mejor funcionan en el proceso electro-Fenton.

La principal desventaja del proceso electro-Fenton es la necesidad de añadir un reactivo para que se produzca la formación de radicales $\cdot OH$, mientras que otros procesos de oxidación avanzada por vía electroquímica no requieren la adición de reactivos; tal es el caso de la oxidación fotoelectroquímica. Esta tecnología se basa en la formación de oxidantes por vía fotoquímica y por vía electroquímica. Para que se produzca la formación de los radicales oxidantes por vía fotoquímica se deben emplear materiales fotoactivos, conocidos como semiconductores.

1.3.5. Semiconductores

Los electrones de un átomo cualquiera pueden ocupar determinados niveles de energía dentro del mismo. Estos niveles no son puntos discretos sino que se disponen en bandas. Existen dos tipos de bandas: la banda de valencia y la banda de conducción, representadas en la Figura 7. La banda de valencia es el orbital de electrones más externo de un átomo, con mayor nivel de energía, y está relacionada con el concepto de los electrones de valencia [68]. Los electrones más alejados del núcleo pueden abandonar la banda de valencia y saltar a la banda de conducción. Este movimiento de electrones que se produce en el material genera una corriente eléctrica.

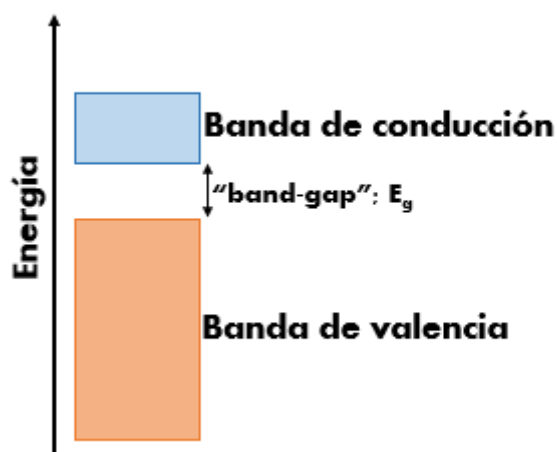


Figura 7. Bandas de energía en un átomo cualquiera

Sin embargo, este salto de electrones no se produce en todos los materiales. Esto se debe a que hay un cierto valor de energía que debe vencer el electrón para pasar de una banda a otra. Este valor de energía es la diferencia entre el nivel más alto de energía ocupado por electrones de la banda de valencia y el nivel más bajo no ocupado de la banda de conducción. Esta energía se conoce como energía de salto de banda o "band-gap" (E_g). Dependiendo de la distancia en términos de energía de estas dos bandas, el material puede actuar como aislante, conductor o semiconductor, tal y como se representa en la Figura 8.

En el caso de los aislantes, la distancia entre la banda de valencia y la banda de conducción es muy grande (del orden de 6 eV), por lo que los electrones no pueden saltar a la banda de conducción. Por el contrario, en los materiales conductores, la banda de conducción y la banda de valencia se solapan, y no existe el "band-gap". En este caso los electrones pueden saltar de una región a otra, y por lo tanto, estos materiales son capaces de conducir la corriente.

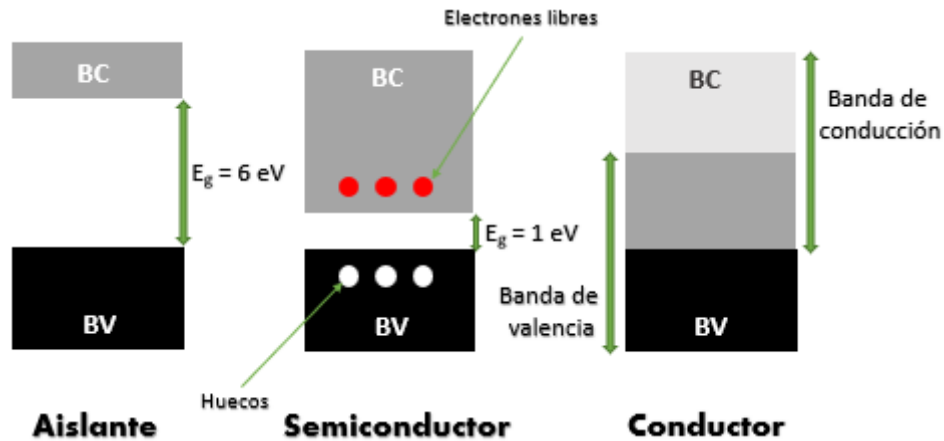


Figura 8. Niveles de energía y tipos de materiales. BV: Banda de valencia; BC: Banda de conducción; E_g : Energía de salto de banda

El comportamiento intermedio se observa en el caso de los semiconductores, donde la energía del salto de banda se encuentra entre valores intermedios entre un aislante y un conductor. En el caso del germanio, este valor es de 0.66 eV a 300 K [69]. Bajo condiciones específicas, los semiconductores pueden actuar como conductores o aislantes puros [70].

Son semiconductores los elementos con estructura cristalina con una resistividad comprendida entre los valores típicos de un metal y de un aislante puro, generalmente entre 10^{-3} y $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ [71]. Conducen la electricidad y su resistencia disminuye a medida que aumenta la temperatura. Este hecho se atribuye a que los semiconductores presentan un valor de coeficiente de conductividad negativo.

Los semiconductores se pueden dividir en dos grandes grupos según su composición: los semiconductores intrínsecos y los semiconductores extrínsecos. Por un lado, los semiconductores intrínsecos son aquellos que en su estructura contienen un único elemento. Este es el caso del germanio. Por otro lado, un semiconductor del tipo extrínseco es aquel que se comporta como semiconductor como consecuencia de la adición de impurezas conocidas como dopantes en su estructura. Los dopantes son compuestos que se introducen en la estructura cristalina del semiconductor con el fin de mejorar su comportamiento en determinadas aplicaciones.

En función del tipo de dopante que se introduce en la estructura del semiconductor, los semiconductores extrínsecos pueden ser de dos tipos: semiconductores tipo p y semiconductores tipo n, representados en la Figura 9. Los semiconductores del tipo p son aquellos que se dopan con elementos aceptores de electrones. Estos elementos son los que pertenecen al Grupo III de la Tabla Periódica y son, por ejemplo, el galio, el indio y el aluminio. En este caso, el átomo aceptor tomará los electrones de la banda de valencia, incrementando así la densidad de huecos en su estructura, por lo que los portadores de carga son huecos cargados positivamente. Los semiconductores del tipo n se dopan con átomos donadores, por lo que estos átomos donarán los electrones a la banda de conducción. Estos elementos pertenecen al Grupo V de la Tabla Periódica. Entre ellos se encuentra el fósforo, el antimonio, el bismuto y el estaño [72].

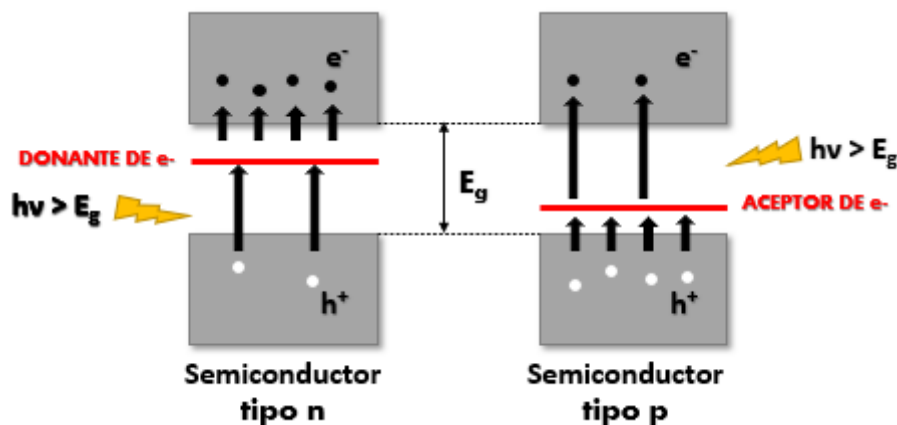
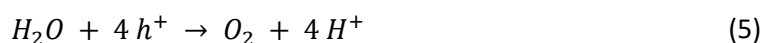
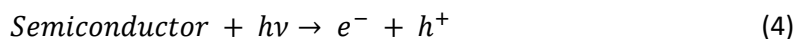


Figura 9. Tipos de semiconductores extrínsecos. Adaptado de [73].

Los semiconductores se emplean extensamente en la producción de aparatos electrónicos tales como diodos y celdas fotovoltaicas [74]. Otra de las aplicaciones de interés de los semiconductores es la fotocatalisis, proceso que emplea la energía de un fotón para disminuir la energía de activación de una determinada reacción química [75]. Si el semiconductor absorbe luz con una energía superior a la energía del salto de banda, los electrones de la banda de valencia saltarán a la banda de conducción. De esta manera, se generarán dos especies, el electrón y un hueco en la banda de valencia según la reacción (4). Los electrones y los huecos pueden reaccionar con el medio en el que se encuentra el semiconductor, produciendo la ruptura del agua según las reacciones (5) y (6). Además, se produce la formación de especies oxidantes: radicales hidroxilo según la reacción (7) y radicales superóxido según la reacción (8).



De esta manera, se produce la mineralización completa de un compuesto orgánico por medio de la reacción directa de los huecos con el contaminante y la combustión por medio del ataque por los radicales hidroxilo y los radicales superóxido. El mecanismo global se recoge en la Figura 10.

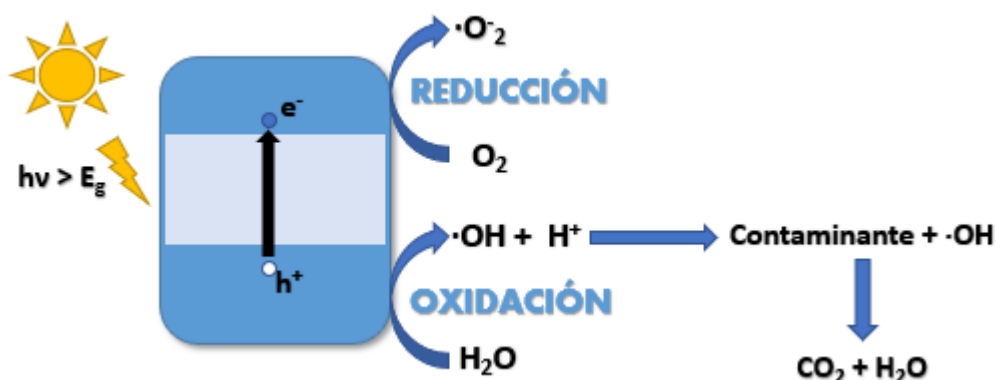


Figura 10. Mecanismo de degradación de un contaminante orgánico mediante fotocatalisis. Adaptado de [76].

La fotocatalisis en presencia de semiconductores fotocatalíticos se aplica en procesos de obtención de energía limpia, purificación del aire y degradación de contaminantes presentes en el agua. Dentro de los fotocatalizadores más empleados para la degradación de contaminantes resaltan el dióxido de titanio [77], el óxido de zinc [78] y el óxido de tungsteno [79].

En [80] eliminaron cromo hexavalente de un agua residual por medio de nanoestructuras avanzadas de dióxido de titanio. En 15 minutos se redujo la concentración de 10 g/L a 5 mg/L en presencia de luz UV. En el caso del óxido de zinc, en [81] se sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc por precipitación y se estudió su capacidad fotocatalítica para la degradación de dos fármacos: la amoxicilina y el paracetamol. Para todos los fotocatalizadores sintetizados se alcanzaron porcentajes de degradación por encima del 95 % tanto para la amoxicilina como el paracetamol. En [82] se eliminó mediante nanopartículas de óxido de tungsteno dopadas con óxido de zinc un pesticida organofosforado de amplio uso, el diazinón. Se obtuvo un porcentaje de degradación del 99 % partiendo de una concentración de 10 mg/l del pesticida.

Pese al elevado grado de degradación de los compuestos orgánicos demostrado por distintos materiales, la fotocatalisis presenta ciertas limitaciones. Una de ellas es la baja eficiencia del proceso de fotoconversión, ya que los huecos formados como consecuencia del salto del electrón se recombinan con facilidad con los electrones formados. Otra de las desventajas del proceso es que la mayoría de los fotocatalizadores se emplean suspendidos en la disolución a tratar lo que requiere de etapas posteriores de recuperación del mismo [83]. Además, la mayoría de los fotocatalizadores únicamente presentan actividad en el rango del UV, por lo que los consumos energéticos del proceso son elevados [84].

Una de las soluciones propuestas para aumentar la eficiencia del proceso de fotoconversión y a su vez facilitar la recuperación y la reutilización del fotocatalizador ha sido disponer el fotocatalizador sobre un soporte conductor. Aunque el área específica del fotocatalizador sea inferior, el fotocatalizador soportado sobre una base conductora demuestra tener la misma eficacia que el fotocatalizador suspendido [85]. Además, el hecho de disponer el fotocatalizador sobre una superficie fija elimina la necesidad de tratamientos posteriores para la recuperación de este, lo que posibilita tratar mayores caudales de agua residual.

En [86] se empleó dióxido de titanio como fotocatalizador, tanto suspendido como dispuesto sobre esferas de cristal en configuración de reactor de lecho fijo para la degradación de paracetamol. En el

caso de emplear el fotocatalizador en suspensión, se alcanzan porcentajes constantes y cercanos al 100 % de eliminación del paracetamol. En la configuración de reactor de lecho fijo se obtuvo un porcentaje de descomposición del paracetamol del 42 %. Este porcentaje es inferior al obtenido cuando se utiliza una suspensión del fotocatalizador. Sin embargo, cabe destacar que si se utiliza la configuración en lecho fijo, el agua obtenida tras el tratamiento no requiere de posteriores etapas de recuperación del fotocatalizador.

Si el soporte es un material conductor, la fotocatálisis puede combinarse con el proceso electrolítico convencional. La aplicación de una diferencia de potencial hace que los electrones se retiren rápidamente de la superficie del ánodo, reduciendo así la posibilidad de que los huecos y los electrones se combinen, y favoreciendo la reacción de formación de radicales por vía fotoquímica [87]. Esta tecnología se conoce como foto-electrocatalisis.

En la actualidad se investiga en materiales semiconductores fotocatalíticos que tengan actividad en el espectro visible de la luz solar. Dentro de estos materiales se encuentra el bismuto [73–75]. El bismuto presenta fotoactividad en el espectro de luz visible debido a que su energía de salto de banda (band gap) es inferior a 3 eV [91]. Dentro de los semiconductores basados en bismuto aplicados en la degradación de contaminantes orgánicos destacan el vanadato de bismuto (BiVO_4) [92], las ferritas de bismuto [78-79], el oxiclورو de bismuto (BiOCl) [95] y, el material empleado en el presente Trabajo Fin de Máster, el fosfato de bismuto (BiPO_4) [96]. El fosfato de bismuto presenta numerosas aplicaciones entre las cuales se encuentra la separación de elementos radioactivos [97], la detección de humedad [98] y la aplicación de interés en el presente Trabajo Fin de Máster, la foto-electrocatalisis [99].

En cuanto a la geometría del fosfato de bismuto, se trata de un compuesto de estructura combinada: tetraédrica y hexagonal. Presenta dos fases monoclinicas (M_1 y M_2) y una fase hexagonal (H). La fase M_1 es estable a bajas temperaturas mientras que la fase M_2 es estable a altas temperaturas. Las fases monoclinicas presentan valores de saltos de banda más bajos que la fase hexagonal, por lo que la actividad fotocatalítica de las fases monoclinicas es significativamente mejor [96]. Las formas disponibles en el fotocatalizador fabricado dependen de la técnica de fabricación. El fosfato de bismuto puede obtenerse por descomposición solvotérmica, deposición química de vapores, métodos térmicos e hidrotérmicos [100]. Los tiempos elevados de residencia durante el proceso de fabricación permiten el crecimiento controlado de los cristales, por lo que en esas condiciones las fases monoclinicas son predominantes [101].

1.3.6. Foto-electrocatalisis

La IUPAC define la foto-electrocatalisis como un proceso fotocatalítico asistido por vía electroquímica mediante la aplicación de una diferencia de potencial [102]. El conjunto del fotocatalizador y el soporte conductor se conoce como foto-electrodo.

El proceso de oxidación fotoelectroquímica tiene lugar en una celda fotoelectroquímica, representada esquemáticamente en la Figura 11. En este caso, a diferencia de las celdas electroquímicas convencionales, uno de los electrodos es un material fotoactivo. En los procesos de oxidación fotoelectroquímica, el electrodo que presenta fotoactividad es el ánodo, por lo que se le conoce como foto-ánodo.

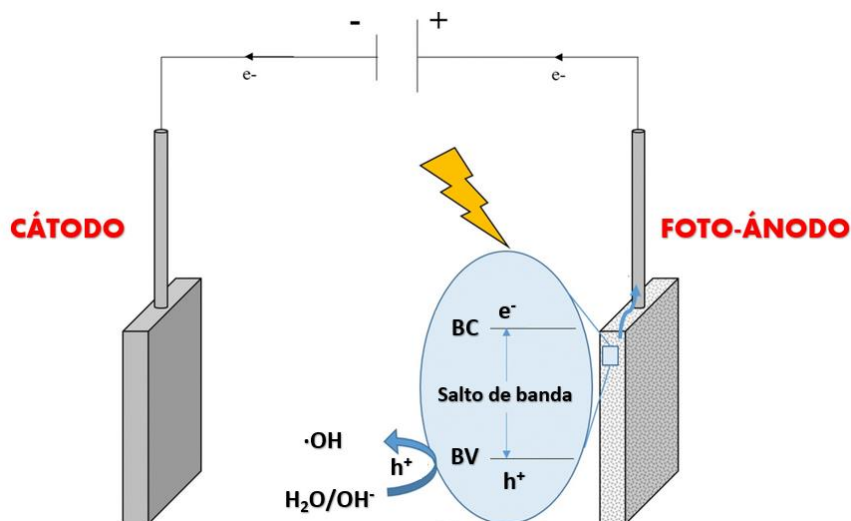


Figura 11. Esquema de una celda fotoelectroquímica. Adaptado de [83].

El proceso de foto-electrocatalisis ha sido ampliamente investigado para la producción de electricidad e hidrógeno [103], reducción de CO_2 , procesos de oxidación de compuestos orgánicos [104], inactivación de microorganismos [105] y reducción de iones inorgánicos [106]. La foto-electrocatalisis pertenece al grupo de los procesos de oxidación avanzada destinados a la degradación de contaminantes. La primera aplicación de la foto-electrocatalisis en la degradación de antibióticos fue propuesta en 2008 por Lu et al. [107]. En esta investigación se llevó a cabo la degradación fotoelectroquímica de la tetraciclina empleando nanotubos de dióxido de titanio. En [108] se estudió la mineralización de tres antibióticos (amoxicilina, norfloxacin y azitromicina) por vía electroquímica con asistencia de luz UV empleando un ánodo compuesto por óxido metálico mixto de $\text{TiO}_2\text{RuO}_2\text{-Ti}$. Se obtuvieron porcentajes de mineralización del 75 % para la amoxicilina, del 76 % para el norfloxacin y del 52 % para la azitromicina.

En cuanto a las ventajas de la foto-electrocatalisis frente al proceso de oxidación electroquímica (electrólisis) cabe insistir en que la foto-electrocatalisis requiere diferencias de potencial inferiores que los procesos de electrólisis, por lo que los consumos energéticos de estos procesos son inferiores.

Además, en el proceso foto-electrocatalítico el número de especies oxidantes generado es superior, debido a que estas se generan por vía electroquímica y vía fotocatalítica [109], lo que aumenta la eficiencia del proceso y el poder de degradación.

Una de las problemáticas a remarcar del proceso fotoelectrocatalítico es el tipo de soporte empleado para el material fotoactivo. En la actualidad se emplean portaobjetos de vidrio cubiertos por capas de óxidos de estaño e indio (ITO) [110], óxidos de flúor-estaño (FTO) [111] o materiales con elevado coste como el titanio. Todos estos soportes presentan elevado coste y por lo tanto, son difíciles de adaptar a la escala industrial. Es por ello por lo que se está considerando el uso de soportes conductores porosos a base de materiales cerámicos [81–83].

Los materiales cerámicos son materiales porosos. Cuando actúan como soportes mejoran significativamente las propiedades catalíticas de los fotocatalizadores [115]. Estos soportes cerámicos presentan elevada estabilidad, sobre todo térmica, bajo coste y las tecnologías de fabricación que requieren son muy sencillas. Dentro de los materiales cerámicos empleados como soportes se encuentran los soportes basados en dióxido de estaño (SnO_2) dopado con antimonio (Sb) [27]. Estos soportes presentan una conductividad eléctrica elevada, superior a los electrodos cerámicos comerciales de Ebonex®, mayor superficie específica ($216 \text{ m}^2/\text{g}$) y estabilidad en medio ácido [87-88]. Además, estos soportes contribuyen a la eficaz degradación de contaminantes por vía electroquímica con similares valores de degradación que los obtenidos mediante los electrodos BDD.

CAPÍTULO 2. MONTAJE EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

2.1. SOPORTE CERÁMICO

Tal y como se ha comentado anteriormente, en la presente Tesis de Máster se ha estudiado el comportamiento electroquímico de un electrodo cerámico recubierto de fosfato de bismuto. El soporte cerámico de este electrodo es de dióxido de estaño (SnO_2) dopado con antimonio (Sb). Los electrodos se han fabricado en el Instituto de Tecnología Cerámica de la Universitat Jaume I de Castellón. La técnica empleada para fabricar el electrodo se describe en [64]. El electrodo se fabricó a partir de dióxido de estaño y óxido de antimonio, ambas materias primas con una pureza superior al 99 %. La relación molar de los reactivos empleada en la fabricación es 98/2. La temperatura a la que se llevó a cabo el proceso de sinterización es de 1200 °C. El electrodo final obtenido presenta un color azulado característico del dopado con Sb.

Las estructuras cristalinas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). La imagen obtenida con el microscopio se presenta en la Figura 12. En esta imagen se puede observar que la microestructura del soporte cerámico presenta un carácter rugoso y no uniforme.

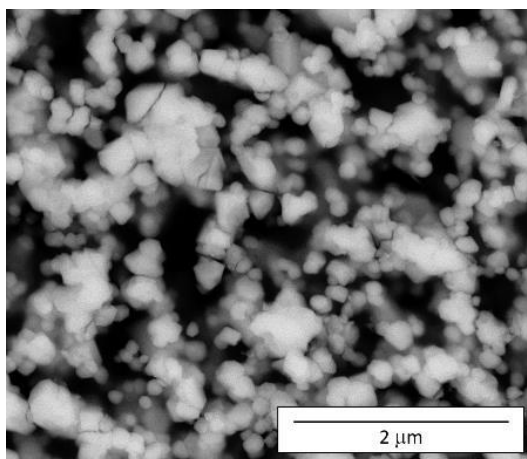


Figura 12. Imagen de la estructura del soporte cerámico obtenida mediante microscopía electrónica de barrido. Extraído de [27].

El estudio de la porosidad del del soporte se llevó a cabo mediante porosimetría de intrusión de mercurio. Las propiedades del material cerámico se presentan en la Tabla 5:

Tabla 5. Propiedades del soporte cerámico empleado

Densidad aparente (g/cm^3)	3.597
Resistividad eléctrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.039
Volumen de poro (cm^3/g)	0.133

2.2. RECUBRIMIENTO FOTOACTIVO

El recubrimiento de fosfato de bismuto se sintetizó a partir del óxido de bismuto (Bi_2O_3) y dihidrogenofosfato de amonio ($(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$). Los reactivos se mezclaron en seco en un mortero y la mezcla se trató térmicamente en un horno eléctrico. El ciclo de calentamiento fue de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde la temperatura ambiente hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas y posteriormente se enfrió.

Una vez fabricado el recubrimiento fotoactivo, mediante difracción de Rayos X se identificaron las formas alótropas presentes en el producto final. El difractograma obtenido se presenta en la Figura 13, donde se pueden identificar las dos fases monoclinicas fundamentalmente. También se detectó una pequeña fracción de la fase hexagonal.

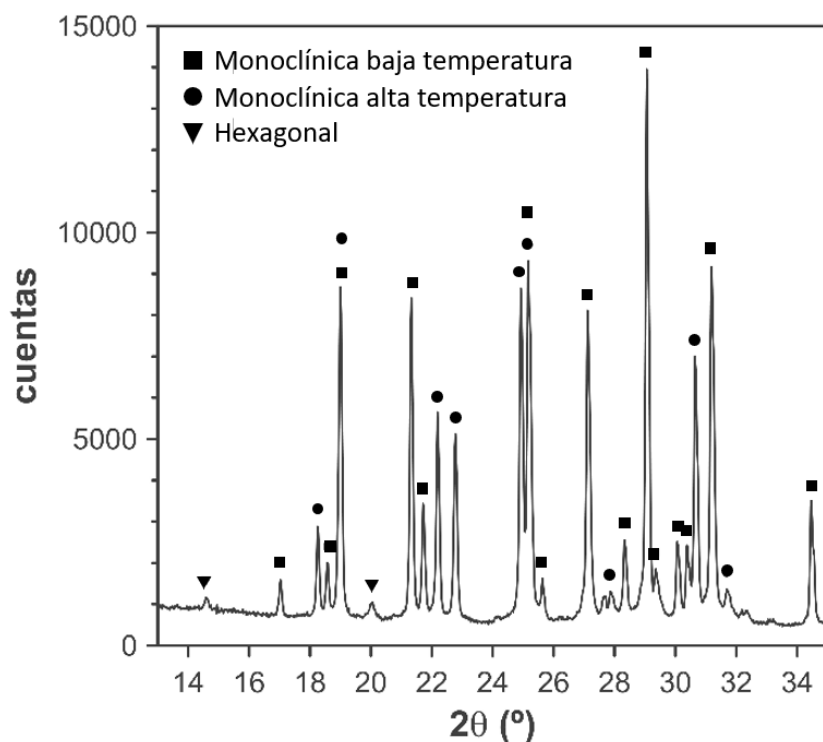


Figura 13. Difractograma de rayos X del fosfato de bismuto

Caracterización electroquímica de un electrodo cerámico con recubrimiento fotoactivo de fosfato de bismuto: aplicación a la degradación de un contaminante orgánico emergente

El recubrimiento de fosfato de bismuto es incoloro, por lo que el electrodo final obtenido presenta el mismo color que el del soporte cerámico. Una fotografía del electrodo se presenta en la Figura 14.

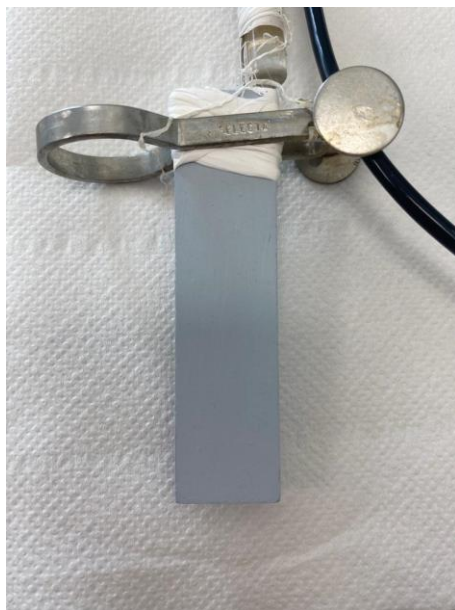


Figura 14. Imagen del electrodo cerámico con recubrimiento de fosfato de bismuto

2.3. ESQUEMA DE TRABAJO

En este apartado se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo para el desarrollo del presente Trabajo Fin de Máster, el cual se presenta en la Figura 15.

Primero, se llevó a cabo un estudio preliminar del comportamiento electroquímico del ánodo. Esta caracterización se llevó a cabo mediante la obtención de voltametrías lineales, cronoamperometrías con pulsos de luz y espectros de impedancia electroquímica. Con el fin de comprobar el efecto de la luz sobre el comportamiento del recubrimiento fotoactivo, todas las pruebas se llevaron a cabo en ausencia y en presencia de luz.

Una vez caracterizado el ánodo y su recubrimiento fotoactivo, se procedió a estudiar su aplicación en la oxidación fotoelectroquímica del norfloxacin. Para ello se llevaron a cabo un conjunto ensayos de degradación a un valor de intensidad constante utilizando un haz de luz simple y también con un doble haz de luz (implicando el doble de área iluminada).

Una vez seleccionado el modo de trabajo y el área de ánodo que será iluminada se procedió a estudiar el efecto de la intensidad aplicada y la presencia/ausencia de luz en la foto-electrooxidación del norfloxacin. Los parámetros que se han determinado han sido: los porcentajes de degradación y mineralización, el consumo energético y los coeficientes cinéticos del proceso.

Por último, se propone un mecanismo de degradación de la molécula de norfloxacin a partir de la determinación de los oxidantes totales y del análisis de las especies generadas mediante cromatografía iónica y cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC, por sus siglas en inglés).

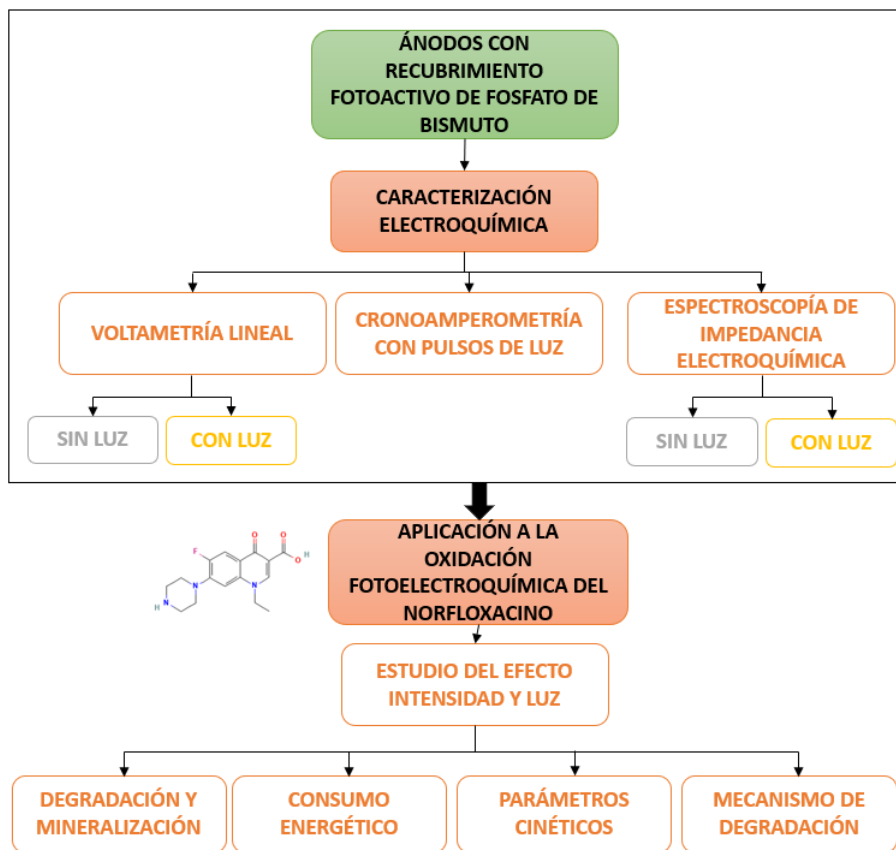


Figura 15. Esquema de trabajo del Trabajo Fin de Máster

2.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

En esta sección se describe el montaje experimental y la metodología empleada para la caracterización electroquímica del material anódico empleado. El montaje experimental empleado para los ensayos electroquímicos consiste en una celda convencional de 3 electrodos representada en la Figura 16. Estos tres electrodos se introdujeron en un reactor de cuarzo (1), material transparente a la luz visible. El ánodo actúa como electrodo de trabajo, y es el electrodo cerámico con recubrimiento fotoactivo de fosfato de bismuto. Este ánodo tiene un área reducida de 0.25 cm^2 (2). Como contraelectrodo se empleó una hoja de platino (3). El electrodo de referencia empleado es un electrodo de Ag/AgCl (Metrohm) (4). El electrodo de referencia se introdujo en un capilar de Haber-Luggin (5) para que las mediciones fueran más precisas. El electrolito empleado fue una disolución 0.1 M de Na_2SO_4 . Para los ensayos en presencia de luz se utilizó una fuente lumínica de UV-visible Lightningcure LC8 de Hamatsu (6). Todos los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo con el potenciostato Metr• OHm Autolab PGSTAT302N (7) controlado por ordenador con el software NOVA (8).

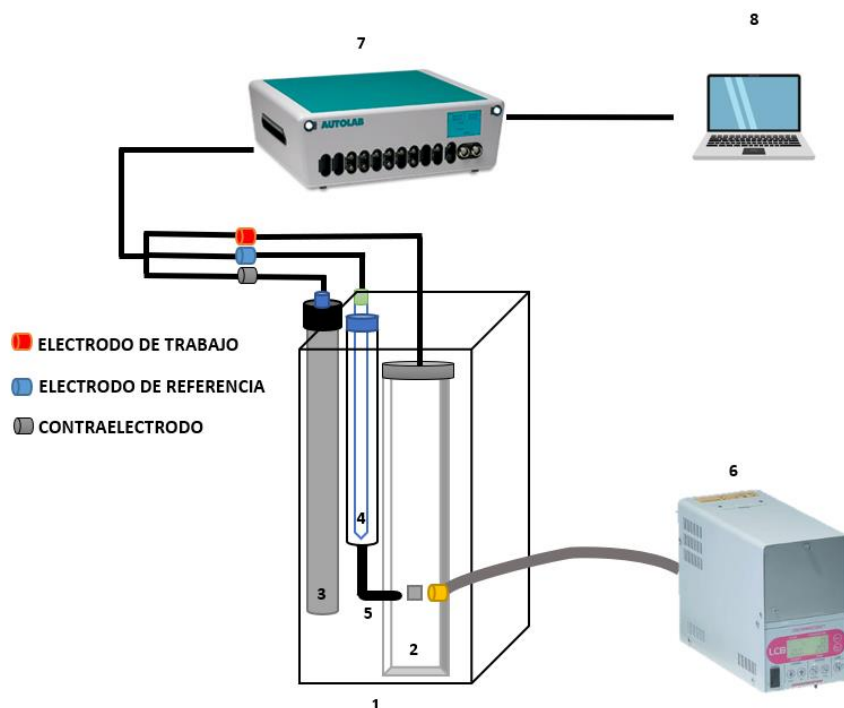


Figura 16. Montaje experimental empleado en los ensayos de caracterización electroquímica

Las características de la fuente de luz empleada se presentan en la Tabla 6. La lámpara incluye en sus accesorios un doble haz para aumentar el área iluminada y un filtro que bloquea el espectro infrarrojo y parte del UV. El bloqueo del espectro de luz infrarroja evita las alteraciones de temperatura en el reactor.

Tabla 6. Características de la fuente de luz empleada

Tipo de lámpara	Xenón-Mercurio
Potencia de la lámpara (W)	200
Longitud de onda transmitida (nm)	350-600

2.4.1. Voltametría lineal

La caracterización electroquímica del material anódico se inició con la obtención de voltametrías lineales, también conocidas como curvas de polarización, en ausencia y en presencia de luz. Estas curvas evalúan la respuesta estacionaria del sistema en términos de corriente ante un potencial aplicado.

Las voltametrías lineales se obtuvieron con un procedimiento integrado en el software NOVA. En este procedimiento se determina inicialmente el potencial de circuito abierto (i.e. potencial de electrodo en ausencia de corriente). Una vez obtenido el potencial de circuito abierto, las voltametrías lineales en ausencia y en presencia de luz se llevaron a cabo hasta un potencial de +2 V sobre el potencial de circuito abierto empleando aumentos de potencial de 50 mV por segundo. Para obtener la curva de

polarización, se representa la densidad de corriente (cociente entre la intensidad y el área de electrodo) frente al potencial aplicado (E vs. Ag/AgCl). Una representación de una curva de polarización típica se puede observar en la Figura 17.

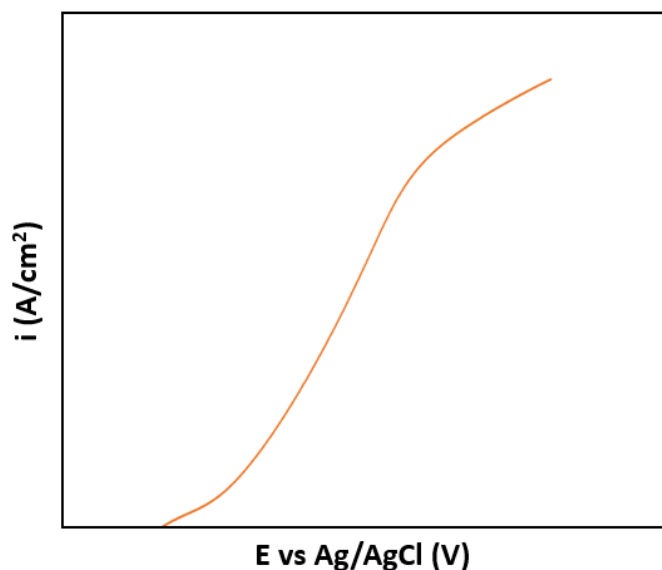


Figura 17. Representación esquemática de una curva de polarización

2.4.2. Cronoamperometrías con pulsos de luz

En segundo lugar, para evaluar la respuesta de fotocorriente del recubrimiento y comprobar su respuesta a la luz se obtuvieron cronoamperometrías con pulsos de luz. En este caso, al sistema se le impone un potencial de electrodo constante y se mide la respuesta de la corriente (o densidad de corriente).

Estos pulsos de luz se aplican de forma homogénea durante un tiempo determinado. Por ejemplo, el ánodo se ilumina durante 150 segundos y deja de iluminarse durante los siguientes 150 segundos, formándose así un período de 300 segundos. Para comprobar la estabilidad del sistema y la tendencia hacia el estado estacionario se aplican múltiples pulsos de luz.

En este trabajo se han realizado cronoamperometrías con pulsos de luz a dos potenciales diferentes, con el fin de verificar si la respuesta de la corriente cuando el ánodo es iluminado es análoga a los resultados obtenidos en las curvas de polarización. En este caso, se representa la densidad de corriente frente al tiempo como puede verse en la Figura 18.

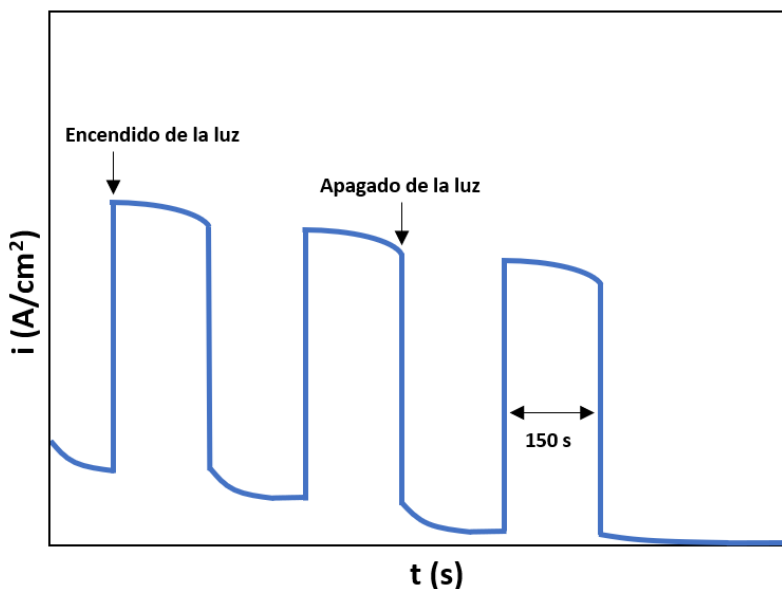


Figura 18. Representación esquemática de una cronoamperometría con pulsos de luz

2.4.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

El conjunto de estudios preliminares del ánodo culmina con el registro de espectroscopías de impedancia electroquímica. La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica muy empleada en la determinación de la contribución sobre la respuesta global de un proceso electroquímico de los distintos fenómenos que se desarrollan a distinta velocidad en el sistema de estudio.

Un sistema electroquímico se puede representar como una caja negra en la que en su interior tienen lugar un conjunto de fenómenos (transferencia de materia, transferencia de carga y adsorción entre otros) [118] que pueden representarse con los elementos básicos de un circuito eléctrico en serie o en paralelo. Por ejemplo, si existe una oposición inicial al paso de la corriente para que tenga lugar la reacción electroquímica en la superficie anódica, este fenómeno puede representarse con una resistencia. Asimismo, si existe almacenamiento de carga como consecuencia del flujo de electrones dentro del semiconductor, este fenómeno se representa con un condensador con un determinado valor de capacitancia. Para evaluar la respuesta del sistema que permitirá la identificación de cada uno de estos componentes, se aplica una señal sinusoidal de potencial o corriente (según el caso de estudio) y se mide la respuesta de la otra variable dependiente.

Al carecer de idealidad, un sistema electroquímico no se describe adecuadamente con el concepto de resistencia ideal tal y como se define por la ley de Ohm, por lo que se debe introducir el concepto de impedancias. En la impedancia se incluye el componente imaginario que se atribuye a elementos como condensadores o bobinas, siendo éstos representativos de mecanismos más complejos. Por tanto, la impedancia es el parámetro más adecuado y completo para describir el comportamiento de un sistema electroquímico cualquiera.

Para obtener el espectro de impedancia electroquímica de un sistema, se aplica una onda sinusoidal de potencial de amplitud conocida (9):

$$E_t = E_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (9)$$

Dónde E_t es el potencial en un instante t , E_{AC} la amplitud de la señal y ω la frecuencia angular que se relaciona con la frecuencia según (10):

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (10)$$

Dónde f es la frecuencia expresada en Hz.

La respuesta de corriente a la salida es una misma señal sinusoidal con un desfase ϕ (11):

$$I_t = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) + \phi \quad (11)$$

Dónde I_t es la intensidad en un instante t y I_0 la amplitud de la señal.

La impedancia se obtiene como el cociente entre el potencial y la intensidad, según (12):

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) + \phi} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega \cdot t)}{\sin(\omega \cdot t) + \phi} \quad (12)$$

Aplicando la relación de Euler mostrada en (13) a la ecuación anterior, la impedancia se descompone en un componente real y otro componente imaginario y puede escribirse tal y como se propone en (14):

$$\exp(j \cdot \phi) = \cos(\phi) + j \cdot \sin(\phi) \quad (13)$$

$$Z = Z_0 \cdot \exp(j \cdot \phi) = Z_0 \cdot (\cos(\phi) + j \cdot \sin(\phi)) \quad (14)$$

El componente real, primer término en la parte derecha de la ecuación (14), corresponde a la resistencia del sistema, mientras que el componente imaginario del segundo término indicará el carácter inductivo o capacitivo del sistema electroquímico.

Para obtener un espectro de impedancia electroquímica se aplica una señal de potencial constante (E_{DC}) en base a la curva de polarización previamente obtenida. A esta señal se le superpone otra señal de tipo sinusoidal con una amplitud (E_{AC}) comprendida entre 5 – 10 mV (de pico a pico) a una serie de frecuencias (normalmente comprendidas entre 10 kHz y 1 mHz) y se mide la respuesta de la corriente. Una vez obtenida la respuesta de la corriente se calcula la impedancia.

Los resultados obtenidos de la espectroscopía de la impedancia electroquímica son los siguientes:

- Componente real de la impedancia (conocido como Z')
- Componente imaginaria de la impedancia (conocido como Z'')
- El módulo de la impedancia (Z)
- El desfase de la impedancia (ϕ)

En vista de que se obtienen un gran número de parámetros es fundamental seleccionar la forma de representación más adecuada para extraer toda la información posible. Esto se traduce en que existen numerosas representaciones de los resultados obtenidos: diagrama de Bode-fase, diagrama de Bode-módulo y el diagrama de Nyquist.

La representación empleada en este Trabajo es el diagrama de Nyquist, pues es la representación que más información aporta sobre el sistema a caracterizar [118]. Este diagrama representa el componente

imaginario de la impedancia cambiado de signo ($-Z''$) frente al componente real de la impedancia (Z') para todo el rango de frecuencias estudiadas. Dependiendo del tipo de mecanismo sometido a estudio, se puede obtener un semicírculo, varios, un semicírculo y una zona lineal, un semicírculo abierto o una combinación de los anteriores [119]. En la Figura 19 se representa un diagrama de Nyquist ejemplo. El diámetro del semicírculo (R en la Figura 19) representa la resistencia al proceso causante del semicírculo observado.

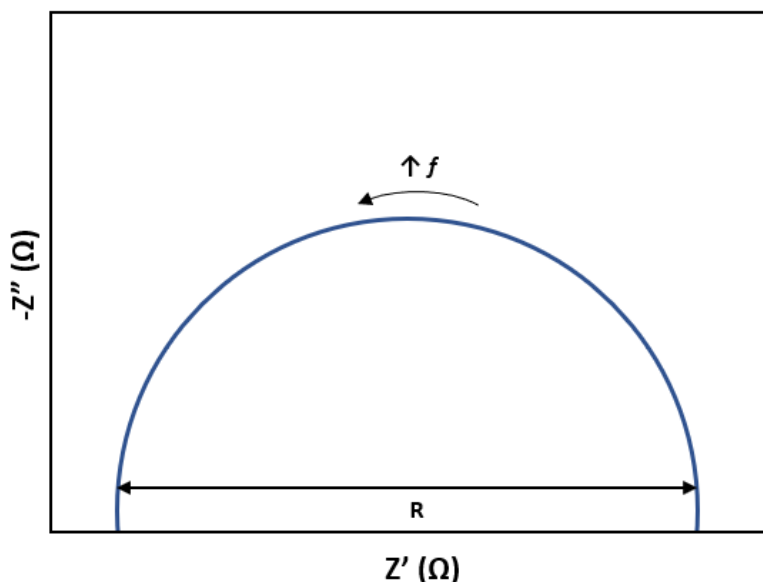


Figura 19. Diagrama de Nyquist ejemplo

Los espectros de impedancia electroquímica se han obtenido a varios potenciales empleando la configuración experimental presente en la Figura 16. Las condiciones del estudio de impedancias se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones experimentales para la obtención de los espectros de impedancia electroquímica

Rango de frecuencias	10 kHz – 3 mHz
Número de frecuencias	50
Intervalo de frecuencias	Logarítmico
Amplitud de la onda sinusoidal (de pico a pico) (mV)	5

Un análisis que se realiza comúnmente a partir de los espectros de impedancia electroquímica y que permite caracterizar la interfase semiconductor-electrolito es el de Mott-Schottky. La importancia de este estudio nace de la relación existente entre los niveles de energía del electrolito en contacto con un material semiconductor y los niveles de energía del propio semiconductor. Con el análisis Mott-Schottky se determina el potencial de banda plana (E_{FB}) que permite evaluar el nivel de desempeño de un fotoelectrodo [120]. El valor del potencial de banda plana se obtiene a partir de la ecuación de Mott-Schottky particularizada para un semiconductor de tipo n (15):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A^2 \cdot e \cdot N_D} \cdot \left(E - E_{FB} - \frac{k_B \cdot T}{e} \right) \quad (15)$$

Dónde C es la capacitancia del sistema, ε la constante dieléctrica del semiconductor, ε_0 es la permitividad del vacío, A el área interfacial, e la carga electrónica, N_D es el número de donantes, E el potencial aplicado, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y E_{fb} el potencial de banda plana.

De forma experimental, el potencial de banda plana (E_{FB}) a una determinada frecuencia se obtiene como la intersección con el eje X del tramo lineal de la representación de la inversa del cuadrado de la capacitancia (C^{-2}) frente al potencial aplicado tal y como se presenta en la Figura 20. Este análisis puede realizarse a partir de los espectros de impedancia electroquímica obtenidos a un determinado potencial, elaborándose para un conjunto amplio de potenciales y seleccionando el valor de la impedancia que corresponde a la frecuencia de interés. El potencial de banda plana varía ligeramente con la frecuencia, por lo que es de interés seleccionar un valor adecuado de frecuencia a la que se realizará el análisis Mott-Schottky.

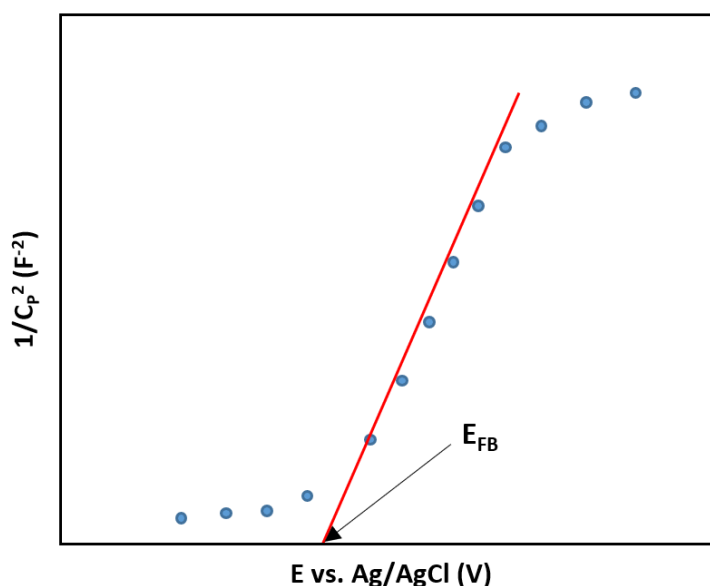


Figura 20. Obtención del valor de E_{FB} a partir del análisis Mott-Schottky

Las representaciones de Mott-Schottky se han obtenido utilizando un procedimiento del software NOVA. En este procedimiento se obtienen las impedancias a varios valores de frecuencias en un rango seleccionado de potenciales. El ajuste de circuitos equivalentes que emplea el programa para obtener el valor de la capacitancia es el circuito equivalente de la Figura 21. Este circuito se compone de una resistencia (asociada a la resistencia de la disolución, R_s) conectada en serie con un condensador (que representa la capacitancia de polarización, C_p) y una resistencia (correspondiente a la resistencia de polarización) conectados en paralelo entre sí.

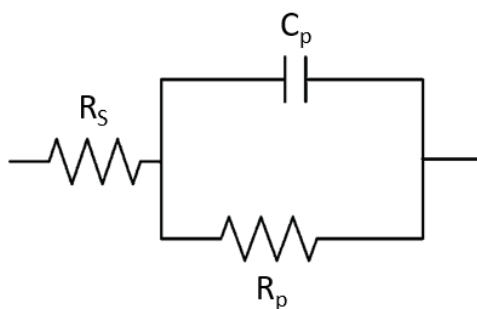


Figura 21. Circuito equivalente empleado por el software NOVA para el análisis Mott-Schottky

El software calcula la inversa de la capacitancia al cuadrado para la representación de Mott-Schottky de acuerdo con la expresión (16):

$$\frac{1}{C_p^2} = \left(\frac{-Z''^2 + (Z' - R_s)^2 \cdot \omega}{-Z''} \right)^2 \quad (16)$$

Dónde $-Z''$ es el componente imaginario de la impedancia, Z' el componente real, R_s el valor de la resistencia de la disolución (determinado en los espectros de impedancia electroquímica) y ω la frecuencia angular.

2.5. OXIDACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DEL NORFLOXACINO

Una vez caracterizado el electrodo a emplear se procedió a estudiar su aplicación a la degradación electroquímica y fotoelectroquímica del norfloxacin. Para ello, se empleó como disolución problema una disolución sintética de 100 mg/l de norfloxacin puro (Sigma-Aldrich) con 2 g/L de Na_2SO_4 (Panreac) como electrolito soporte en agua ultrapura tipo 1.

La degradación del norfloxacin se llevó a cabo en modo galvanostático a cuatro intensidades de trabajo: 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 A. Estas intensidades de trabajo se han seleccionado en base a los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica y otros trabajos realizados por el grupo de investigación [121].

Los ensayos galvanostáticos se llevaron a cabo en el montaje experimental que se presenta en la Figura 22.). La celda fotoelectroquímica consta de un reactor de cuarzo (1) de volumen útil de 225 mL en la que el electrodo con recubrimiento fotoactivo de fosfato de bismuto actúa como ánodo (2), una hoja de acero inoxidable como contraelectrodo (3) y como electrodo de referencia (5) el mismo electrodo empleado anteriormente. Con el fin de evitar la limitación del proceso por transferencia de materia, la degradación se llevó a cabo en agitación (4) a una velocidad de 1200 rpm. Para medir los valores de potencial de electrodo y corriente aplicada, se empleó un voltímetro (Lendher) (6) y un amperímetro (Metex) (7), respectivamente. El valor de corriente se impuso empleando una fuente de alimentación (PeakTech) (8).

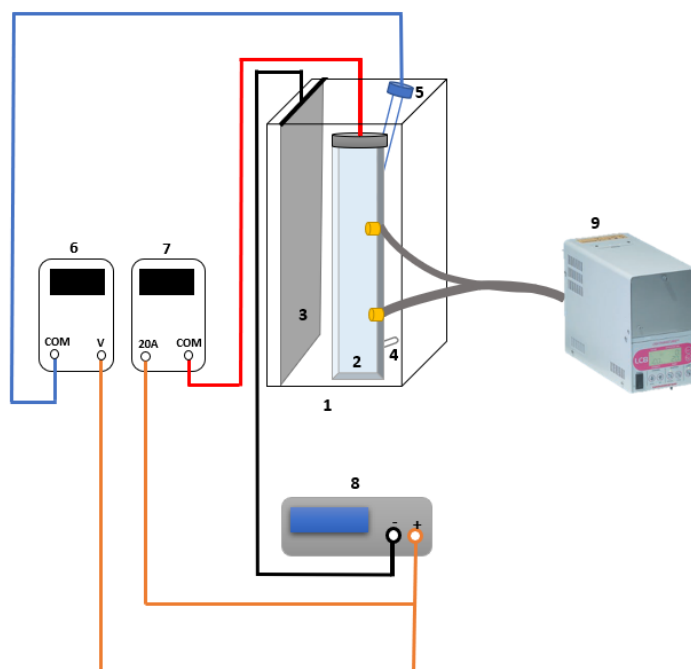


Figura 22. Montaje experimental empleado en la degradación del norfloxacin

En las degradaciones en presencia de luz, la fuente lumínica empleada fue la misma que en los ensayos de caracterización electroquímica. Con el fin de estudiar el efecto del área iluminada sobre el proceso de degradación los ensayos a 0.4 A y 0.8 A se llevaron a cabo en presencia de un único haz y de doble haz de luz.

El seguimiento de los ensayos anteriormente detallados se llevó a cabo a través de la toma de datos de potencial de electrodo, corriente real del circuito y potencial de celda. También se tomaron medidas de los valores de pH inicial y final. Para evaluar la eliminación de norfloxacin se tomaron alícuotas de 2 ml del reactor cada 15 minutos durante los primeros 60 minutos y posteriormente cada 30 min hasta un total de 4 horas de ensayo. A los 2 ml de muestra se le añadieron 8 ml agua ultrapura siendo así la dilución resultante de norfloxacin de 1:5. A la dilución preparada se le añade una gota de H₂SO₄ (Panreac) 1 M. Esto se debe a que la determinación de la concentración de norfloxacin y la mineralización deben llevarse a cabo en medio ácido. Para preparar la muestra para la medición del carbono orgánico total, se tomaron 5 ml de esta dilución y se llevaron a un volumen final de 10 ml, siendo la resultante de 1:10. Para el análisis por cromatografía iónica, se tomaron 3 ml y se llevaron a 12 ml de agua ultrapura (dilución 1:20).

2.6. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS

En esta sección se desarrollan los fundamentos de cada una de las técnicas analíticas empleadas en la evaluación del proceso de degradación del norfloxacin. Las técnicas analíticas empleadas han sido las siguientes: espectroscopía UV/vis, determinación del carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés), cromatografía iónica y cromatografía líquida de alta eficacia (High Performance Liquid Chromatography, HPLC).

2.6.1. Espectroscopía UV/Vis

La espectroscopía UV/vis es una técnica empleada para la determinación cuantitativa de especies en disolución. El método se fundamenta en la capacidad de una sustancia de absorber luz en una determinada longitud de onda. En el caso de la espectroscopía UV/visible, la sustancia debe absorber luz en el espectro de luz ultravioleta-visible (con longitudes de onda entre 160 y 780 nm) para poder ser identificada y cuantificada mediante esta técnica.

Un espectrómetro UV/vis mide la intensidad de la luz pasante a través de una muestra que se encuentra en una cubeta y lo compara con la intensidad de la luz antes de que ésta atraviese la muestra. El ratio entre las dos intensidades se conoce como transmitancia y se corresponde con el porcentaje de intensidad transmitida con respecto a la intensidad original [122].

El parámetro de interés y que resulta de especial aplicación en la química analítica es la absorbancia. La absorbancia es el logaritmo decimal de la transmitancia cambiado de signo. Conocida la absorbancia, la concentración de una determinada especie presente en la muestra se puede determinar con la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (17)$$

Dónde A es la absorbancia (adimensional), ε ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) el coeficiente de absortividad, b (cm) la longitud de la trayectoria del haz de luz (siendo ésta el ancho de la cubeta) y C (mol/L) la concentración de la muestra problema. Si la sustancia presenta capacidad de absorber luz en el espectro UV, presentará un pico de absorbancia característico en un valor de longitud de onda que permitirá su identificación. En el caso del norfloxacin, este pico de absorbancia se observa a 275 nm. Cabe destacar que el norfloxacin presenta otros picos en las longitudes de onda de 207 y 316 nm, pero el pico más característico y el que se utiliza mayormente en bibliografía para su detección es el pico que aparece a 275 nm [123]. Sin embargo, dado que la determinación del carbono orgánico total se realiza en medio ácido, este pico se desplaza a 277 nm [124].

Particularizando para el presente trabajo se elaboró una recta de calibrado que relaciona la absorbancia a 277 nm y la concentración de norfloxacin. Dicha recta de calibrado se presenta en la Figura 23. Se observa que la relación entre la absorbancia y la concentración es lineal hasta la concentración de 20 ppm, valor de concentración hasta el que se ha ajustado la recta de calibrado.

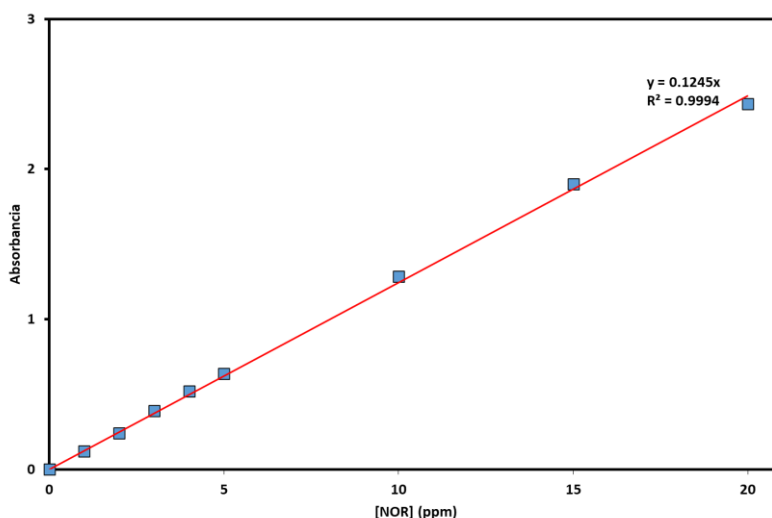


Figura 23. Recta de calibrado que relaciona la absorbancia y la concentración de norfloxacino

Las medidas de la absorbancia se han tomado empleando un espectrómetro UV/vis modelo Unicam UV4-200 equipado con una lámpara de deuterio para el rango del espectro ultravioleta y una lámpara de wolframio para el rango del espectro visible. El equipo empleado se puede ver en la Figura 24. En este se introducen dos cubetas, una de ellas con la referencia o el blanco y otra con la muestra a analizar. El barrido de absorbancias para cada una de las muestras se obtiene desde 190 hasta 400 nm.



Figura 24. Espectrómetro UV/vis empleado

Un ejemplo de un espectro de absorbancias se presenta en la Figura 25.

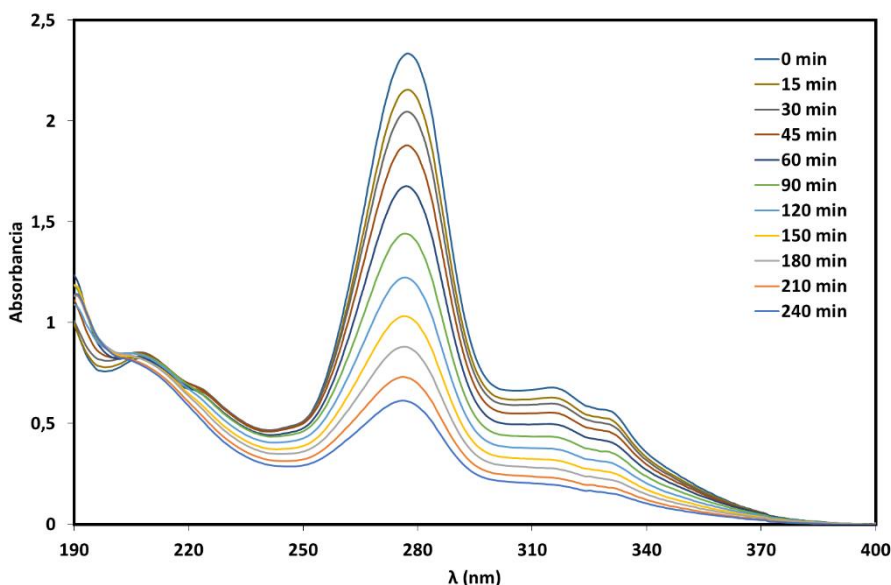


Figura 25. Ejemplo de espectro de absorancias obtenido para el norfloxacino en muestras tomadas a distintos tiempos durante un ensayo de degradación

2.6.2. Determinación del carbono orgánico total

El carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés) es una medida de la cantidad de componentes orgánicos presentes en una muestra acuosa [125]. El carácter no específico del TOC únicamente permite cuantificar la cantidad de materia orgánica presente sin identificar a qué compuesto en concreto corresponde. La determinación del carbono orgánico total presente permite evaluar la mineralización del contaminante. Se define como mineralización a la oxidación sucesiva de un compuesto orgánico cualquiera a CO_2 .

Lo interesante de la determinación de la mineralización radica en que ésta complementa la cuantificación del porcentaje de degradación del norfloxacino. La degradación únicamente permite observar cómo se está eliminando la molécula de norfloxacino, pero no identifica los compuestos intermedios que se generan, pudiendo ser estos también de carácter orgánico y en algunos casos incluso más tóxicos que la sustancia de partida. Por lo tanto, la mineralización permite comprobar que efectivamente la molécula de norfloxacino está siendo completamente eliminada y no quedan compuestos en disolución susceptibles de ser tóxicos.

La cuantificación del carbono orgánico se realiza empleando el analizador de carbono orgánico Shimadzu TNM-L ROHS presentado en la Figura 26. Este equipo determina el carbono orgánico presente en una muestra mediante un proceso de oxidación catalizada con platino de la muestra a 680°C . El procedimiento empleado por el equipo consiste en la determinación del carbono orgánico no purgable (NPOC, por sus siglas en inglés). La diferencia con el valor de TOC es que en el valor de NPOC únicamente se tiene en cuenta el carbono orgánico presente en la muestra, pues el carbono inorgánico (generalmente carbonatos) se elimina previamente mediante un proceso de acidificación de la muestra.



Figura 26. Analizador de carbono orgánico total empleado

2.6.3. Cromatografía iónica

La cromatografía iónica se utiliza para determinar especies catiónicas y aniónicas de bajo peso molecular disueltas en agua. Esta técnica permite cuantificar especies iónicas en base a su grado de interacción con una resina (fase fija).

En esta técnica las muestras atraviesan una columna cromatográfica presurizada donde los iones se adsorben a los constituyentes de la fase fija. Mientras que el líquido conocido como eluyente o fase móvil va atravesando la columna, y extrae los iones adsorbidos separándolos de la columna. Dependiendo de las características del ion, este tardará más o menos en ser retirado de la columna. El tiempo que tarda en retirarse por completo de la columna se conoce como tiempo de retención [121-122].

La cuantificación de la concentración se realiza mediante el uso de unas rectas de calibrado que relacionan el área debajo del pico correspondiente a cada especie (previamente identificado con el software controlador del equipo, MagIC Net 3.2, a partir de su tiempo de retención) con la concentración de la especie que le corresponde según su recta de calibrado.

El equipo empleado en la determinación de las diferentes especies iónicas es el Metrohm 883 Basic IC Plus presentado en la Figura 27. Este equipo emplea dos columnas, una columna de intercambio aniónico (derecha) y una columna de intercambio catiónico (izquierda). La columna aniónica consta de una resina intercambiadora (Metrosep A Sup 5 150/4.0), un eluyente aniónico (Na_2CO_3 3,2 mM y NaHCO_3 1 mM) y un supresor (100 mM H_2SO_4). Por otro lado, la columna catiónica consta de una resina intercambiadora (Metrosep C6-250/4.0) y un eluyente catiónico (HNO_3 1,7 mM y ácido dipicolínico 1,7 mM).



Figura 27. Cromatógrafo iónico empleado

2.6.4. *Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC)*

La cromatografía líquida de alta eficacia permite la identificación de un elevado número de componentes con carácter no volátil presentes en disolución. Se usa principalmente en la detección de fármacos, pesticidas y otros compuestos no volátiles presentes en un medio acuoso.

Es una técnica en la cual se inyecta un pequeño volumen de muestra en un lecho fijo de partículas (fase estacionaria) y los distintos componentes de la muestra se desplazan por la columna gracias a una fase móvil que se mueve como consecuencia de la presión ejercida por una bomba. La separación de cada uno de los componentes se debe a las distintas interacciones que habrá entre los compuestos presentes en la muestra y las partículas de la fase fija. Los componentes más importantes de un HPLC (High Performance Liquid Chromatography en inglés) son:

- **Bomba:** Se encarga de generar la presión que hará que la fase móvil se mueva a través de la fase estacionaria.
- **Inyector:** Se encarga de inyectar la muestra en el flujo de la fase móvil.
- **Columna:** Alberga la fase estacionaria que separa los componentes de la muestra.
- **Detector:** Su función es detectar las moléculas que salen de la columna.
- **Ordenador:** Controla los distintos componentes del HPLC y se encarga de la adquisición de datos.

En este TFM se emplea la técnica de HPLC con el fin de detectar los compuestos intermedios que se han generado en la degradación del norfloxacin. Una vez detectados estos intermedios, se propondrá un mecanismo de degradación de este. El equipo empleado es el presentado en la Figura 28, de la marca Agilent 1290 Infinity. La columna que emplea este cromatógrafo es la C-18 (Agilent ZORBAX Eclipse Plus) de tamaño 50 mm x 2.1 mm con partículas de tamaño de 1.8 μm .

Las fases móviles empleadas son agua ultrapura tipo 1 con 0.1 % (v/v) de ácido acético como fase A y acetonitrilo como fase B. El gradiente de inyección de las fases se halla recogido en la Tabla 8. El flujo

de inyección de fases fue de 0.2 ml/min. El volumen de muestra inyectado para cada prueba es de 10 μ l. El equipo de análisis se presenta en la Figura 28.

Tabla 8. Gradiente de inyección de las fases en la columna de HPLC empleado

Tiempo (min)	A (%)	B (%)
0	90	10
7	70	30
20	100	0
21	100	0
23	90	10
30	90	10

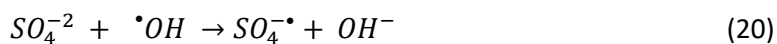


Figura 28. Equipo de análisis HPLC empleado

2.7. DETERMINACIÓN DE LOS OXIDANTES TOTALES GENERADOS

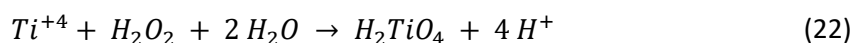
En el proceso de oxidación del norfloxacinó intervienen, además de los hidroxilos, otras especies oxidantes que se han formado como consecuencia de la oxidación del electrolito soporte empleado y de otros procesos secundarios. Por tanto, es importante en la determinación del mecanismo de oxidación del norfloxacinó identificar todas las especies participantes en este proceso. Una de estas especies son los iones persulfato ($S_2O_8^{2-}$), que se pueden formar debido a la oxidación del Na_2SO_4 (electrolito soporte). Además, los radicales hidroxilo pueden combinarse y formar peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Las reacciones mediante las que se forman los oxidantes mencionados anteriormente son:



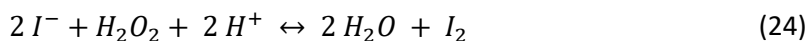
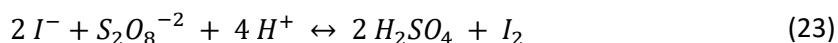
En el presente trabajo se ha llevado a cabo la determinación de los oxidantes totales. Tal y como se presenta en las ecuaciones (18)-(21) las especies oxidantes formadas son, H_2O_2 , $\cdot OH$, $SO_4^{\cdot-}$ y $S_2O_8^{2-}$. Dada la corta vida de $SO_4^{\cdot-}$, únicamente puede determinarse cuantitativamente la presencia de H_2O_2 y $S_2O_8^{2-}$.

Cabe destacar que en investigaciones anteriores se ha determinado de manera cuantitativa el peróxido de hidrógeno formado mediante espectrofotometría UV-vis [12]. Esta determinación se basa en la reacción que tiene lugar entre el titanio y el peróxido de hidrógeno para formar el ácido pertitánico (H_2TiO_4) según la reacción propuesta en (214):

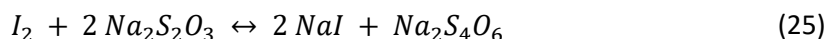


El ácido pertitánico formado puede identificarse por medio de espectrofotometría UV/vis ya que presenta un pico máximo en torno a 410 nm. La determinación del ácido pertitánico formado permite cuantificar la cantidad de H_2O_2 formada a partir de la reacción (18)

Sin embargo, en bibliografía se ha podido comprobar que no hay presencia de peróxido de hidrógeno como agente oxidante en el producto final de la electrooxidación, por lo que la cantidad de los oxidantes totales será igual a la de los iones persulfato, como consecuencia de la oxidación del electrolito soporte. La determinación de los persulfatos se realiza mediante una valoración indirecta, en este caso, una yodometría [12]. Para ello, la disolución problema se satura con KI. Cuando se añade KI, se produce la formación de yodo (I_2) según las reacciones (23) y (24), ya que el yoduro reacciona con los persulfatos y con el peróxido de hidrógeno.



Para determinar la cantidad de yodo formado y, por consiguiente, la cantidad de oxidantes totales, la disolución problema se valora con tiosulfato sódico 0.01 M hasta que el color cambie a un amarillo claro. En este instante se añaden unas gotas de almidón al 1% (peso/volumen) y la disolución cambia a un color marrón-azulado oscuro. Se sigue valorando la disolución problema hasta que cambie de color a transparente. La reacción que tiene lugar entre el yodo y el tiosulfato es la propuesta en (25):



Por lo tanto, conocido el volumen de valorante ($Na_2S_2O_3$) añadido, y por consiguiente, el número de moles, así como la relación estequiométrica entre el yodo y el valorante (1:2 según (25)), la determinación de yodo y por tanto, de los oxidantes totales, es inmediata.

2.8. PARÁMETROS DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN

2.8.1. Porcentaje de degradación

El porcentaje de degradación del norfloxacin se obtuvo de acuerdo con la ecuación (26), en la que se relaciona la cantidad de norfloxacin degradada con respecto a la concentración inicial del compuesto.

$$\text{Degradación (\%)} = \frac{[NOR]_0 - [NOR]_t}{[NOR]_0} \cdot 100 \quad (26)$$

Dónde $[NOR]_0$ es la concentración de norfloxacin inicial y $[NOR]_t$ la concentración de norfloxacin en cada instante t.

2.8.2. Porcentaje de mineralización

Además de determinar el porcentaje de degradación del norfloxacin, se debe estudiar el grado de mineralización del contaminante para comprobar que efectivamente el norfloxacin se está descomponiendo en CO_2 . El porcentaje de mineralización se calcula de acuerdo con la ecuación (27):

$$\text{Mineralización (\%)} = \frac{[TOC]_0 - [TOC]_t}{[TOC]_0} \cdot 100 \quad (27)$$

Dónde $[TOC]_0$ es el valor de carbono orgánico total inicial de la muestra de norfloxacin y $[TOC]_t$ es el valor de carbono orgánico total instante t.

2.8.3. Consumo energético

Otro de los parámetros que se ha determinado es el consumo energético del proceso. Este consumo se ha determinado con respecto a la masa de carbono orgánico total eliminado según la ecuación (28):

$$E_{TOC}(\text{kWh/kg TOC}) = \frac{16.67 \cdot \int_0^t U_c(t) \cdot I(t) dt}{V \cdot ([TOC]_0 - [TOC]_t)} \quad (28)$$

Dónde $U_c(t)$ es el voltaje de celda, $I(t)$ la intensidad aplicada y V el volumen del reactor. 16.67 es un factor de conversión que permite el siguiente cambio de unidades: $10^{-3} \text{ kW/W} \cdot 1/60 \text{ h}\cdot\text{min}^{-1} \cdot 10^6 \text{ mg TOC/kg TOC}$.

2.9. CINÉTICA DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN

En esta sección se estudiará el mecanismo cinético de degradación del norfloxacin. Se propondrán las diferentes etapas que tienen lugar en el proceso y además se plantearán las ecuaciones de velocidad de cada una de las etapas, identificándose el orden de la reacción y el coeficiente cinético asociado al proceso. La cinética de la oxidación electroquímica por medio de radicales $\cdot\text{OH}$ fue propuesta por Mora-Gómez en [12] y se utiliza como referencia en esta sección.

La oxidación del contaminante tiene lugar en una serie de etapas sucesivas representadas en la Figura 29. Primero tiene lugar la producción de radicales oxidantes por vía electroquímica (1). En el caso del ánodo estudiado en el presente trabajo, las especies oxidantes se generarán además por vía fotoquímica en los procesos en presencia de luz. En segundo lugar, el contaminante se transporta desde el seno de la disolución hasta las proximidades del electrodo, donde se han producido los radicales hidroxilo (2). Por último, una vez entran en contacto los radicales y el contaminante, se produce su oxidación a otro compuesto orgánico intermedio. 3).

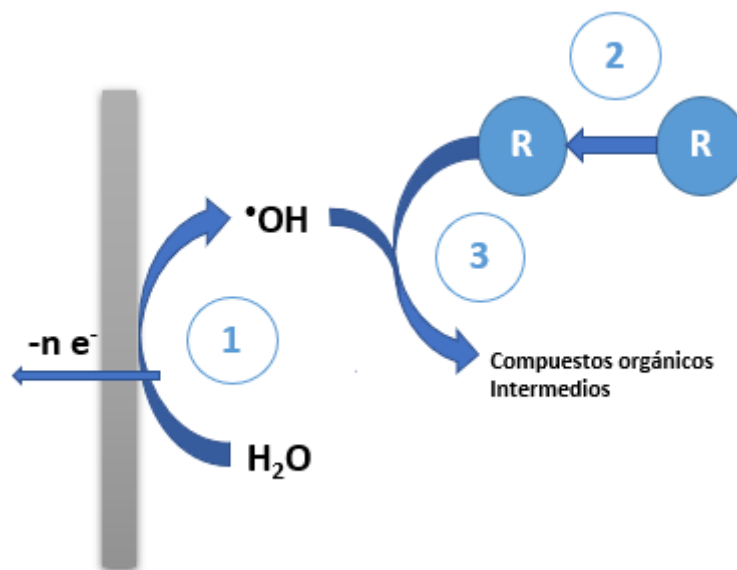


Figura 29. Etapas de la oxidación electroquímica indirecta. Adaptado de [12].

La cinética del proceso de eliminación del contaminante quedará definida por la reacción más lenta. Dado que la generación de los radicales oxidantes tiene lugar por vía electroquímica fundamentalmente, la velocidad de formación de los radicales se describe según (29):

$$r_{\cdot\text{OH}} (\text{mol/s}) = V \frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = \frac{I \cdot \phi}{n \cdot F} \quad (29)$$

Dónde $r_{\cdot\text{OH}}$ es la velocidad de generación de $\cdot\text{OH}$ en (mol/s), V es el volumen del reactor (m^3), I la intensidad de trabajo (A), ϕ el rendimiento eléctrico del proceso (cantidad de carga empleada para la formación de los radicales con respecto a la carga total suministrada), n es el número de electrones

que participan en la reacción de generación de los radicales hidroxilo y F es la constante de Faraday (96485 C/equivalente).

En cuanto a la etapa de transferencia del norfloxacin hacia las proximidades del electrodo, la velocidad de esta etapa se describe según (30):

$$N_{NOR} (mol/s) = k_m \cdot A_e \cdot ([NOR] - [NOR]_e) \quad (30)$$

Dónde N_{NOR} es la velocidad de transferencia de materia (mol/s), k_m es el coeficiente de transferencia de materia (m/s), A_e el área de electrodo, $[NOR]$ es la concentración de contaminante en la disolución y $[NOR]_e$ la concentración de norfloxacin en las proximidades del electrodo (ambas en mol/m³).

Por último, la velocidad de reacción entre los radicales $\cdot OH$ y el compuesto a degradar, asumiendo que se trate de una reacción de orden uno con respecto a cada uno de los reactivos, es la presentada en (31):

$$r_{NOR} (mol/s) = V \frac{d[NOR]}{dt} = -k \cdot [\cdot OH] \cdot [NOR] \quad (31)$$

Dónde r_{NOR} es la velocidad de la reacción entre los radicales y el norfloxacin (mol/s) y k el coeficiente cinético de la reacción entre estos compuestos. Se asume que para una corriente de trabajo constante la concentración de radicales es constante, y se puede incluir dentro del coeficiente cinético de la ecuación (31):

$$r_{NOR} (mol/s) = V \frac{d[NOR]}{dt} = -k' \cdot [NOR] \quad (32)$$

Dado que el sistema se encuentra en agitación, no habrá limitación por transferencia del norfloxacin desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo, por lo que la cinética del proceso quedará definida por la velocidad del proceso de transferencia de carga o la reacción entre los radicales y el norfloxacin.

- Si el proceso se encuentra limitado por la **transferencia de carga**: En este caso, la formación de los radicales hidroxilo es muy lenta. Esto tendrá lugar cuando la intensidad de trabajo del sistema es muy baja. Por lo tanto, la velocidad de eliminación del compuesto quedará descrita según la ecuación (29). Si se trabaja a una intensidad constante, la velocidad de desaparición del contaminante será la propuesta en la ecuación (33):

$$\frac{d[NOR]}{dt} = - \frac{I \cdot \phi}{n \cdot F \cdot V} = -k_0 \quad (33)$$

Integrando (33), la desaparición del norfloxacin será lineal (34):

$$[NOR]_t = [NOR]_0 - k_0 \cdot t \quad (34)$$

- Si el proceso se encuentra limitado por la **reacción entre el norfloxacin y los radicales $\cdot OH$** : La velocidad del proceso es la de la ecuación (32), donde el coeficiente k'_1 es el coeficiente cinético de pseudo-primer orden:

$$k'_1 = \frac{k[\cdot OH]}{V} \quad (35)$$

Integrando se obtiene la expresión (36) que determina que la concentración de norfloxacinó desciende exponencialmente con el tiempo.

$$[NOR]_t = [NOR]_0 \cdot e^{-k'_1 \cdot t} \quad (36)$$

El coeficiente que multiplica al tiempo corresponde al coeficiente cinético de pseudo-primer orden.

Por lo tanto, para determinar el coeficiente cinético se representará la relación entre la concentración a cada instante y la concentración inicial y se comprobará si la evolución de esta representación es lineal o exponencial. Un esquema de las posibles tendencias se presenta en la Figura 30. Si la relación es lineal (recta roja), quiere decir que el proceso se encuentra limitado por la transferencia de carga. Si la relación es exponencial (curva azul), el proceso se encuentra limitado por la reacción entre los radicales y el norfloxacinó.

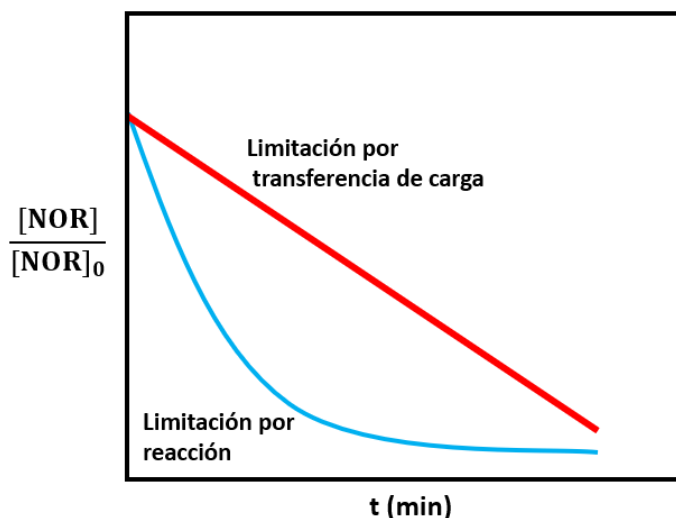


Figura 30. Evolución temporal de la concentración relativa de norfloxacinó y posibles etapas limitantes del proceso.

Para determinar el coeficiente cinético, en el caso de que el proceso se encuentre limitado por la transferencia de carga, se representará la concentración de norfloxacinó a cada instante y la pendiente de la recta obtenida es el coeficiente cinético del proceso. Por otro lado, en el caso de que la evolución de la concentración relativa presente un carácter exponencial, se empleará el ajuste de Excel a una curva de tipo exponencial y el coeficiente cinético según lo predicho en la ecuación (36).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.1.1. Voltametría lineal

En una voltametría lineal o curva de polarización, la representación de la evolución de la corriente con el potencial de electrodo o la sobretensión aplicada permite realizar una primera aproximación a los fenómenos electroquímicos que tienen lugar en el sistema. La pendiente de los tramos lineales puede asociarse a la inversa de la resistencia del sistema electroquímico. En la Figura 31 se presentan las voltametrías lineales en ausencia y en presencia de luz del ánodo sometido a estudio en la presente Tesis Fin de Máster. Se ha representado la densidad de corriente frente a la sobretensión (η), que corresponde a la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de circuito abierto (i.e. potencial del sistema en ausencia de corriente). El potencial de circuito abierto, E_{OCP} , presenta un valor de 1.4 y 1.38 V en ausencia y en presencia de luz, respectivamente. En ambas condiciones se observan tres regiones con comportamientos diferentes que pueden atribuirse a distintos fenómenos que tienen lugar en la superficie anódica y en el interior del electrodo, tal y como se ha comentado con anterioridad. Dado que existe un comportamiento diferenciado de estas tres zonas, en la Figura 31 se han separado las tres regiones y serán comentadas por separado. Además, se han determinado de forma cualitativa las pendientes de cada uno de los tramos y las resistencias asociadas a cada uno de ellos. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores de resistencias de cada uno de los tramos de la curva de polarización

	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_3 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Sin luz	192.31	243.90	142.86
Con luz	169.49	56.50	161.29

La primera región presenta un valor bajo de pendiente que se asocia a una resistencia elevada. En este caso, para aumentar la corriente se requiere una elevada sobretensión. Esta primera zona podría ser atribuida a la zona de activación del electrodo, pues se trata de un electrodo poroso y heterogéneo que requiere un tiempo determinado para que se active su superficie y se produzca eficazmente la transferencia de carga. Una vez activada la superficie, en la curva se observa una segunda zona en la

pendiente que aumenta, y por tanto, disminuye la resistencia del sistema. Esto conlleva que se requieran menores sobretensiones para aumentar la corriente en el sistema.

La saturación del sistema se alcanza en la tercera zona (3), en la que de nuevo vuelve a aumentar la resistencia. Este aumento de resistencia se atribuye a la reacción de evolución del oxígeno y la consiguiente formación de burbujas que quedan atrapadas en los poros del electrodo.

En cuanto al efecto de la luz, el comportamiento de la voltametría en su presencia es análogo al observado en su ausencia. Se debe destacar que el efecto más significativo de la luz se observa en la segunda región. Este efecto se manifiesta en términos de un aumento de la densidad de corriente para un mismo valor de sobretensión aplicada. Por lo tanto, puede concluirse que el recubrimiento presenta fotoactividad. Sin embargo, el fosfato de bismuto necesita de un determinado sobrepotencial para poder actuar como un material fotoactivo. El valor de sobretensión a partir del cual se observa un aumento de corriente en presencia de luz es de aproximadamente 0.6 V. El efecto sinérgico de la presencia de luz y la sobretensión aplicada por vía electroquímica mejora la velocidad del proceso.

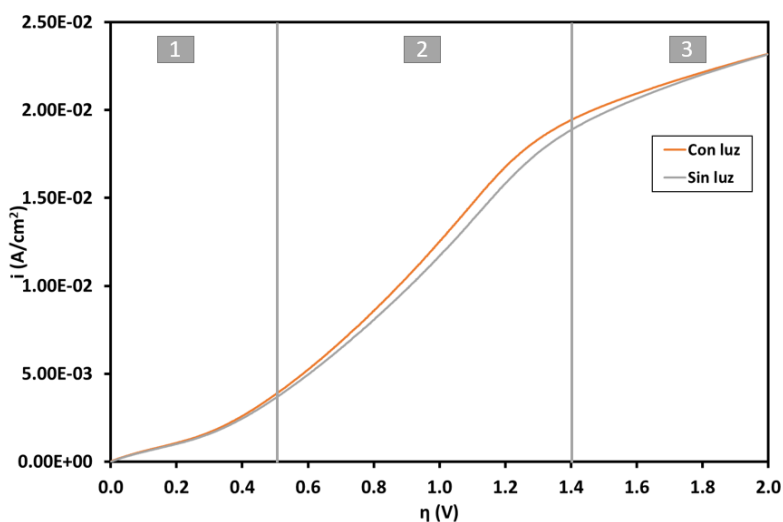


Figura 31. Voltametría lineal en ausencia y presencia de luz

A partir de la voltametría lineal se han seleccionado los valores de potencial o de corriente de trabajo para las distintas aplicaciones del electrodo. Conviene trabajar en presencia de luz en la segunda zona de la voltametría, tal y como se ha mencionado anteriormente. Operando en modo galvanostático (valor de corriente constante) en ausencia de luz, la sobretensión será superior y por lo tanto, la resistencia a la transferencia de carga también será superior, traduciéndose esto en un mayor consumo energético del proceso.

Desde el punto de vista industrial, interesa que se trabaje en modo galvanostático. El modo galvanostático permite un mayor control del proceso de degradación, ya que es más fácil fijar la corriente que el potencial de electrodo. Por lo tanto, la foto-electrooxidación del norfloxacino en este Trabajo se llevará a cabo en modo galvanostático.

3.1.2. Cronoamperometría con pulsos de luz

La cronoamperometría con pulsos de luz permite estudiar la respuesta de la corriente en un sistema electroquímico cuando se le aplica una perturbación, en este caso en forma de potencial de electrodo. Dado que se ha comprobado en la sección anterior que el electrodo es fotoactivo a partir de un cierto valor de sobretensión, las mejoras en términos de densidad de corriente sólo se observarán si se le impone un sobrepotencial superior a dicho umbral. Por tanto, en base a los resultados obtenidos con anterioridad en la voltametría lineal, se han seleccionado dos valores de sobretensión a los que aplicar los pulsos de luz al electrodo. Se ha escogido un primer valor en el que se observa una buena respuesta del sistema (1 V) y el segundo valor seleccionado (1.7 V) corresponde a una región en la que la corriente del sistema disminuye con respecto a la observada a 1 V.

Las cronoamperometrías con pulsos de luz a los dos valores de sobretensión seleccionados se presentan en la Figura 32. Se observa que el sistema responde de forma instantánea al encendido de la lámpara. Una vez el sistema ha recibido el estímulo lumínico, la corriente continúa subiendo hasta alcanzarse un valor estable de corriente. Las lecturas de corriente presentan cierto ruido, pudiendo atribuirse éste a que se trata de valores de corriente muy pequeños. Una mínima alteración (burbujas de aire, movimiento involuntario del cableado, entre otros) puede producir variaciones en las lecturas de corriente. De la misma manera que el sistema responde al encendido de la luz, la respuesta al apagado de la luz también es instantánea, con una caída brusca de la corriente del sistema. Sin embargo, la corriente tarda un tiempo en estabilizarse una vez apagada la luz. Esto se debe a la inercia del sistema a la conducción eléctrica, ya que los electrones se continúan moviendo como consecuencia del sobrepotencial aplicado aún sin encontrarse iluminada la superficie del electrodo.

En cuanto a los pulsos obtenidos a la sobretensión de 1 V se observa que la corriente no alcanza valores estables y continúa bajando. Esto se debe a que el sistema no ha alcanzado la estabilidad, aunque sí que tiende a ello. No obstante, se puede ver que los pulsos presentan la misma amplitud. La amplitud del pulso se determina como la diferencia entre el promedio de los 10 últimos valores de densidad de corriente en presencia de luz y el promedio de los 10 últimos valores de densidad de corriente una vez deja de aplicarse luz al sistema. Posteriormente se determinarán numéricamente los valores de amplitud de cada uno de los pulsos.

En cuanto a los pulsos obtenidos a 1.7 V se puede ver claramente que la línea base se mantiene prácticamente constante, por lo que se deduce que el sistema ya ha alcanzado la estabilidad. Esta estabilidad se ha alcanzado debido a que los pulsos para cada uno de los sobrepotenciales se han obtenido de forma consecutiva, por lo que el electrodo ya se encuentra polarizado. Sin embargo, el ruido en las lecturas de la densidad de corriente es superior cuando la sobretensión aplicada es más alta. En este caso, el valor sobretensión que se le aplica hace que el electrodo se encuentre en la zona de trabajo de la evolución del oxígeno, como se ha podido comprobar experimentalmente en la voltametría lineal previamente obtenida. Encontrarse en la zona de evolución del oxígeno implica que los poros del electrodo se están llenando de burbujas, lo que se traduce en unas lecturas de corriente con mayor ruido y menos estables. Además, se obtiene menores valores de corriente como consecuencia de la resistencia al paso de la corriente que ofrece la presencia de burbujas en los poros.

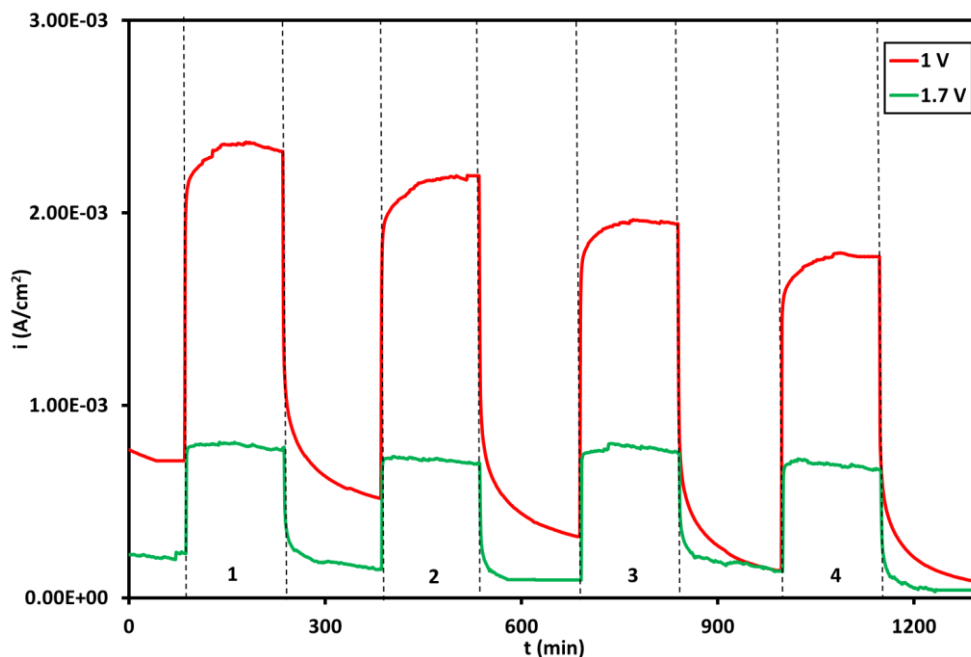


Figura 32. Cronoamperometría con pulsos de luz. Sobretensiones aplicadas: 1 y 1.7 V

Se ha cuantificado la amplitud de cada uno de los pulsos de la Figura 32. Los resultados de amplitud para cada uno de los pulsos y las sobretensiones se recogen en la Tabla 10. Tal y como se ha comentado anteriormente, se observa que los pulsos presentan prácticamente el mismo valor de amplitud para cada uno de los dos valores de sobretensión estudiados, lo que corrobora que el electrodo presenta una respuesta constante con el tiempo al estímulo lumínico. Además, la amplitud promedio del pulso a la sobretensión de 1 V ($1.64 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$) es superior a la obtenida a la sobretensión de 1.7 V ($5.44 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$), lo que corrobora la menor resistencia a la transferencia de carga obtenida a menores sobretensiones.

Tabla 10. Amplitud de los pulsos para cada una de las sobretensiones aplicadas

	1 V	1.7 V
Pulso	Amplitud (A/cm ²)	
1	1.61E-03	5.43E-04
2	1.68E-03	5.46E-04
3	1.63E-03	5.54E-04
4	1.63E-03	5.33E-04
Amplitud promedio (A/cm²)	1.64E-03	5.44E-04

3.1.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Como se ha comentado anteriormente, la espectroscopía de impedancia electroquímica permite estudiar la respuesta del sistema a una entrada variable y dependiente del tiempo, que se traduce en términos de una impedancia. En los espectros de impedancia electroquímica se pueden evaluar los distintos fenómenos electroquímicos que tienen lugar en el electrodo y sus proximidades.

Con esta técnica se obtendrá un diagrama que relaciona la componente real e imaginaria de la impedancia. A partir de esta relación es posible identificar los distintos procesos electroquímicos que intervienen en el funcionamiento del electrodo. Junto con el resto de las técnicas electroquímicas, la espectroscopía de impedancia electroquímica permitirá seleccionar las condiciones de trabajo más adecuadas para el electrodo.

Las espectroscopías de impedancia electroquímica se han obtenido a tres valores de sobretensión: 0.1, 0.5 y 1 V en ausencia y en presencia de luz. La selección de estos valores se ha basado en los resultados obtenidos en la voltametría lineal. Bajo estas condiciones, se han sometido a estudio las dos primeras zonas de la voltametría lineal. Los diagramas de Nyquist para cada una de las condiciones se presentan en la Figura 33.

En los diagramas de Nyquist las frecuencias aplicadas aumentan de derecha a izquierda. A altas frecuencias se observan valores muy bajos de impedancia tanto real como imaginaria, que sube ligeramente y presenta un primer máximo, a partir del cual vuelve a descender. Esta respuesta es independiente de las condiciones en las que se lleva a cabo el estudio (sobretensión aplicada y ausencia o presencia de luz). Esta respuesta homogénea e independiente de las condiciones se atribuye a que los fenómenos rápidos que tienen lugar en el electrodo se producen a frecuencias elevadas. Estos fenómenos rápidos podrían ser, por ejemplo, procesos de transferencia de carga y de adaptación del sistema a las condiciones del trabajo.

Superada esta zona, se observa un aumento de la impedancia tanto real como imaginaria, comportamiento que puede atribuirse a fenómenos de difusión del electrolito hacia los poros del electrodo. El sistema presenta dificultades a la conducción eléctrica y, por lo tanto, manifiesta valores superiores de impedancia, ya que no todos los poros se encuentran ocupados por el electrolito. Una vez todos los poros se encuentran ocupados por el electrolito el sistema tiene mayor facilidad para la conducción eléctrica. Este hecho pone en evidencia que en el diagrama de Nyquist el comportamiento observado es de la zona que corresponde a la resistencia difusiva del sistema electroquímico.

En cuanto a la sobretensión aplicada, los semicírculos disminuyen en radio conforme aumenta la sobretensión aplicada. El semicírculo con mayor radio es el semicírculo a 0.1 V. Esta observación concuerda con lo esperado, ya que a 0.1 V el electrodo se encuentra en su zona de activación, donde para aumentar la corriente ligeramente se requieren sobretensiones elevadas (valor más elevado de R_1 , tal y como se mostró en la Tabla 9).

En cuanto al efecto de la luz, se observa que existen grandes diferencias de radio de los semicírculos en presencia y en ausencia de luz. Se espera que las impedancias tengan valores inferiores en presencia de luz debido a que el electrodo tiene un estímulo adicional que favorece el salto de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

Sin embargo, el efecto de la luz no es homogéneo para todos los sobrepotenciales estudiados. A 0.1 V se observa que los valores de impedancia son superiores en ausencia de luz. Este comportamiento podría atribuirse a que el electrodo se encuentra en la zona de activación, donde las diferencias en términos de corriente son prácticamente despreciables, es decir, no hay mejora de la corriente al iluminar el electrodo. Por lo tanto, esta diferencia en los valores de impedancia no es significativa y puede deberse a que el electrodo se encuentra trabajando prácticamente a circuito abierto, es decir, en ausencia de corriente. En cambio, la tendencia se modifica a partir de 0.5 V, donde el semicírculo con menor radio es el semicírculo de la impedancia obtenida con luz.

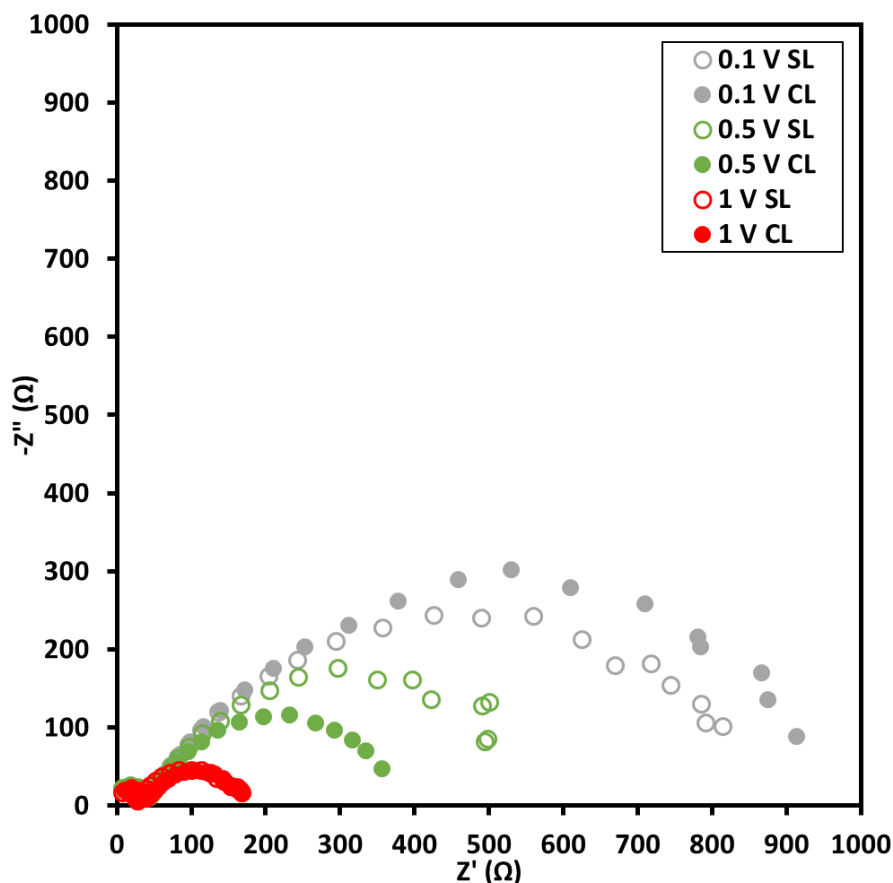


Figura 33. Diagramas de Nyquist en las condiciones sometidas a estudio. SL - Sin luz, CL - Con luz. .

La velocidad del sistema para superar las limitaciones de carácter difusivo viene representada por el valor de frecuencia en la que se observa el máximo del componente imaginario de la impedancia, tal y como se muestra en la Figura 33. Valores más altos de frecuencia implican una mayor velocidad en el sistema en responder al impulso, ya que los diagramas de Nyquist se obtienen desde frecuencias más altas a más bajas.

Las frecuencias en las cuales se han observado estos máximos en cada una de las condiciones de estudio se presentan en la Tabla 11. Se observa que al aumentar la sobretensión aplicada aumenta la frecuencia a la que se manifiesta el máximo. El hecho de que este máximo sea dependiente del potencial aplicado implica que además de tratarse un proceso difusivo, existen procesos de transferencia de carga en el sistema que mejoran con el sobrepotencial aplicado. Además, para una misma sobretensión se observa que la luz también aumenta el valor de la frecuencia del máximo, excepto a 0.1 V. Este resultado es coherente con los obtenido en la voltametría lineal, pues para este valor de sobretensión el efecto de la luz es despreciable.

Tabla 11. Frecuencias para las que se observa el máximo del segundo semicírculo en los diagramas de Nyquist

Sobretensión (V)	Frecuencia (Hz)	
	Sin luz	Con luz
0.1	5.60	3.84
0.5	11.89	17.32
1	53.60	78.11

3.1.4. Análisis de Mott-Schottky

En esta sección se obtiene el valor de potencial de banda plana (E_{FB}) a partir del ajuste de Mott-Schottky, explicado con anterioridad en la sección 2.4.3, tal y como se presenta en la Figura 34. En esta representación se ajusta la zona lineal de los últimos puntos y el potencial de banda plana se obtiene a partir del punto de corte de dicho ajuste con el eje de abscisas. Por tanto, el valor de potencial de banda plana, E_{FB} es igual a 2.63 V. Este valor de potencial de banda plana es elevado en comparación a otros semiconductores como WO_3 , con valores de potencial comprendidos entre 0.3 y 0.4 V [119]. Por tanto, este valor de potencial indica que el recubrimiento fotoactivo requiere de sobrepotenciales elevados para que su superficie se active, hecho que se corresponde con lo obtenido en la voltametría lineal de la Figura 31.

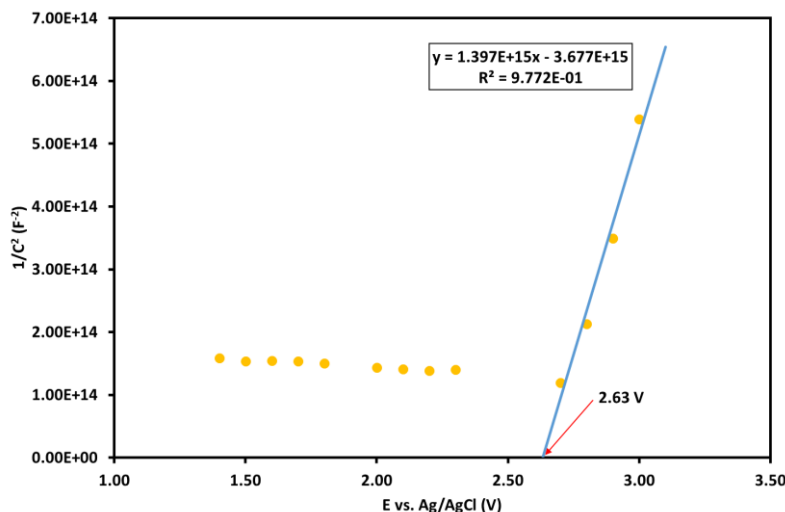


Figura 34. Determinación del potencial de banda plana (E_{FB}) a partir de la ecuación de Mott-Schottky. Frecuencia de estudio: 1000 Hz.

3.2. OXIDACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DEL NORFLOXACINO

En esta sección se analizará la aplicación del ánodo cerámico previamente caracterizado en la foto-electrooxidación del norfloxacin. Para ello, se analizarán los resultados en términos de degradación, mineralización y consumo energético. Además, la foto-electrooxidación del norfloxacin se evaluará por medio de la cromatografía iónica, en la que se analizará la evolución temporal de las especies aniónicas formadas.

Los ensayos se han realizado en ausencia de luz y en presencia de luz: con un simple haz (CL) y con un doble haz (DHL), para comprobar el efecto del área iluminada.

3.2.1. Degradación

La evolución temporal de la concentración relativa de norfloxacin en presencia y ausencia de luz se presenta en la Figura 35. En todos los casos, la concentración relativa de norfloxacin disminuye exponencialmente con el tiempo. Este descenso es más pronunciado en presencia de luz, lo que se atribuye a que existe una mayor cantidad de especies oxidantes, puesto que los radicales $\cdot\text{OH}$ se generan también por vía fotoquímica, como se ha comentado con anterioridad. En presencia de luz o a mayor intensidad, el descenso inicial de la concentración relativa de norfloxacin es prácticamente lineal. A medida que avanza el experimento, una vez que se va agotando el norfloxacin, este descenso asume una tendencia exponencial, siendo ésta la predominante. Por tanto, se puede asumir que el proceso limitante de la degradación del norfloxacin es la reacción química entre los radicales $\cdot\text{OH}$ y la molécula de norfloxacin.

En cuanto al efecto de la intensidad aplicada, se espera que las mayores intensidades de trabajo proporcionen mayores niveles de degradación, pues la ley de Faraday determina que la generación de oxidantes es directamente proporcional a la intensidad aplicada. Con los datos de la Figura 35,

aplicando la ecuación (26), se han calculado los porcentajes de degradación. Dichos porcentajes de degradación alcanzados al término de cada ensayo son del 73.77 % para 0.2 A, 83.37 % para 0.4 A, 88.47 % para 0.6 A y 97.11 % para 0.8 A. Así pues, tal y como se esperaba, a medida que aumenta la intensidad de trabajo, la degradación del norfloxacino alcanza porcentajes superiores.

Por otro lado, también se analiza el efecto de la presencia de luz a todas las intensidades trabajadas. Se espera que dada la fotoactividad del recubrimiento de fosfato de bismuto y la consiguiente generación de $\cdot\text{OH}$ por vía fotoquímica, se obtengan mayores porcentajes de degradación del norfloxacino en presencia de luz. Dichos porcentajes en presencia de un doble haz son del 79.76 % para 0.2 A, 98.82 % para 0.4 A, 96.75 % para 0.6 A y 99.83 % para 0.8 A. En todas las intensidades de ensayo se alcanzan mayores porcentajes de degradación en presencia de luz en comparación con los ensayos llevados a cabo en ausencia de luz. La mayor mejora como consecuencia de la presencia de luz se observa a 0.4 A, donde el porcentaje de degradación pasa de 83.37 % en ausencia de luz a 98.82 % en presencia de luz. Por lo tanto, en vista de los resultados de la degradación, el proceso fotoquímico de generación de radicales hidroxilo proporciona mejores resultados a intensidades intermedias.

Además, también se estudia el efecto del área de electrodo iluminada. Cabe esperar que un mayor área implique mayores porcentajes de degradación dado que en una mayor superficie del electrodo se produce el salto de banda que favorece la generación de radicales hidroxilo. A 0.4 A, la degradación de norfloxacino alcanza un 92.24 % y un 93.35 % a 0.8 A en presencia de un doble haz de luz. En ambos casos se observa una mejora de la degradación frente a las experiencias de electrólisis sin luz. En el caso de 0.8 A, la degradación alcanza porcentajes inferiores en presencia de un único haz de luz (97.11 %). Se concluye que conforme aumenta el área de electrodo iluminada aumenta la degradación de norfloxacino.

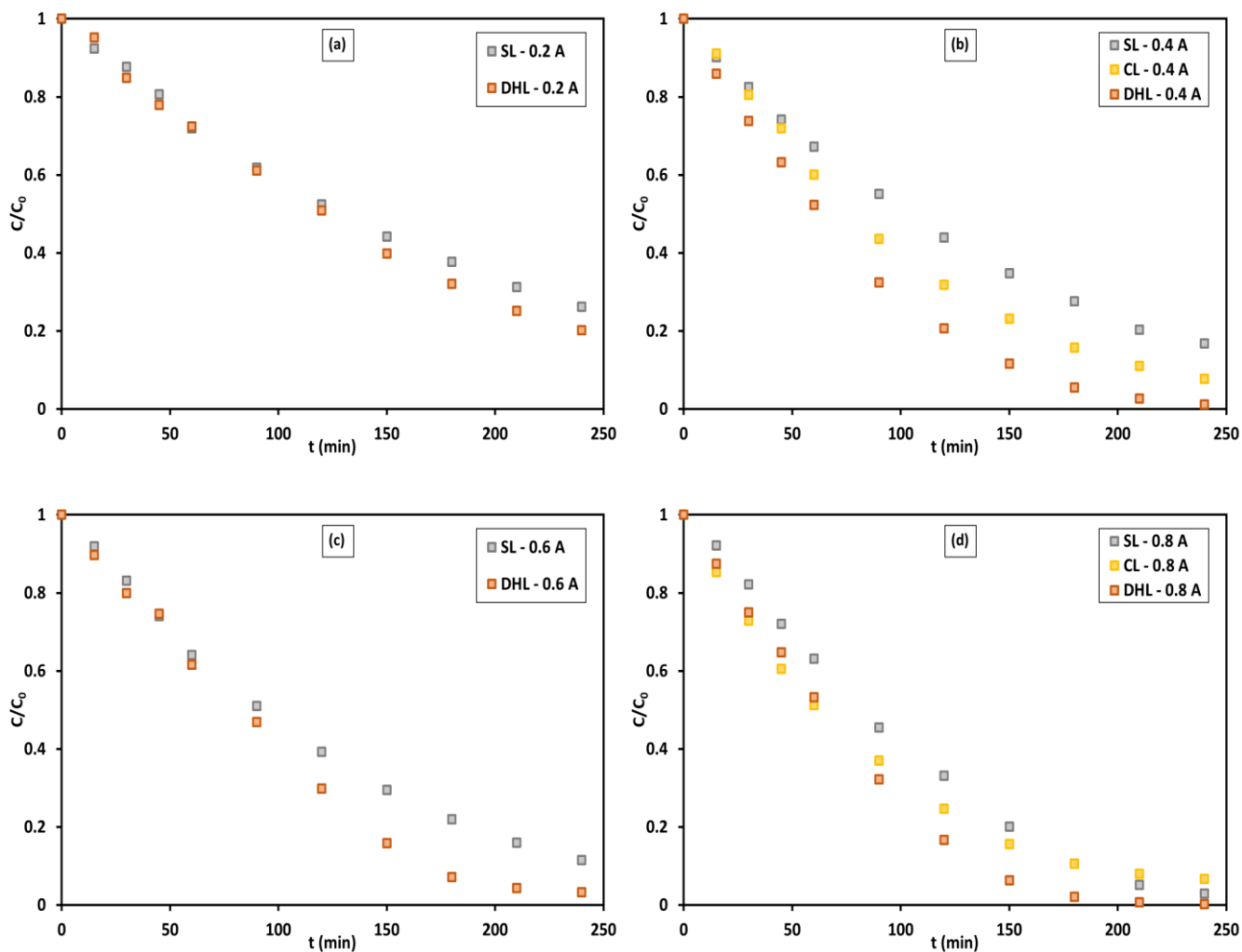


Figura 35. Evolución temporal de la concentración relativa de norfloxacin. SL – Sin luz, CL – Con simple haz de luz, DHL – Con doble haz de luz (a) 0.2 A, (b) 0.4 A, (c) 0.6 A, (d) 0.8 A

Una vez llevado a cabo el análisis de los resultados de la degradación de norfloxacin, se procede a la caracterización de la cinética de este proceso por el medio de la obtención de los coeficientes cinéticos según lo propuesto en la sección 2.9 del presente Trabajo Fin de Máster.

3.2.2. Cinética del proceso

La determinación de los parámetros cinéticos permite evaluar de forma sencilla la velocidad del proceso de oxidación fotoelectroquímica del norfloxacin. Además, la determinación del coeficiente cinético aparente del proceso permitirá corroborar la existencia de un efecto sinérgico entre la luz y la intensidad aplicada. Por ello, en este apartado se estudiará el efecto de la intensidad aplicada y la luz sobre el valor del coeficiente cinético.

Se espera que mayores intensidades de trabajo se traduzcan en mayores coeficientes cinéticos pues se está generando una mayor cantidad de especies oxidantes y por lo tanto, el norfloxacin se elimina de forma más rápida. Asimismo, el efecto de la luz también se espera que sea positivo debido a que los radicales hidroxilo se generarán también por vía fotoquímica.

En la Figura 36 se presenta la evolución temporal de la concentración relativa de norfloxacin tanto en ausencia (a) como en presencia de luz (b). En cuanto al nivel de ajuste del modelo, se puede observar que en ausencia de luz el modelo asociado a una cinética de pseudo-primero orden presenta un mejor ajuste a los datos experimentales. El mejor ajuste en ausencia de luz puede deberse a que el modelo propuesto no considera la generación de oxidantes por vía fotoquímica. El ajuste empeora a medida que aumenta la intensidad tanto en ausencia como en presencia de luz y también a partir del minuto 150 de la experiencia. Este hecho podría atribuirse a que en estas condiciones, el norfloxacin está siendo degradado por otras especies oxidantes además del $\cdot\text{OH}$, y esto no lo tiene en cuenta el modelo, por tanto la concentración relativa experimental es ligeramente más baja que la predicha por el modelo, y por lo tanto, la degradación es mayor.

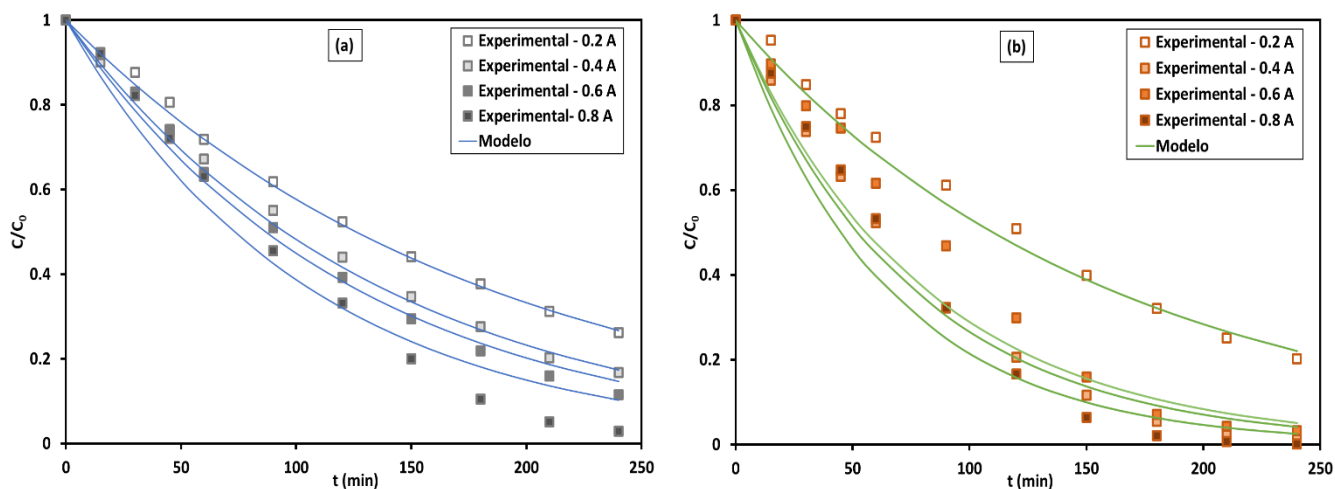


Figura 36. Ajuste de los datos experimentales de la concentración relativa de norfloxacin al modelo de una cinética de pseudo-primero orden (a) en ausencia de luz (b) en presencia de un doble haz de luz

Los coeficientes cinéticos obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto se recogen en la Tabla 12. A rasgos generales, los coeficientes cinéticos son superiores en presencia de luz, sobre todo a intensidades intermedias. El efecto de la luz parece más significativo a intensidades moderadas, ya que en este caso la reacción electroquímica tiene menor contribución que la fotoquímica.

Tabla 12. Valores de coeficientes cinéticos asumiendo cinética de pseudo-primer orden

	k'_1 (min^{-1})	
	Sin luz	Con luz
0.2 A	0.0056	0.0063
0.4 A	0.0073	0.0132
0.6 A	0.008	0.0134
0.8 A	0.095	0.0154

3.2.3. Mineralización

Los resultados de la mineralización relativa obtenidos para cada una de las intensidades de trabajo se presentan en la Figura 37.

Se espera que tanto la intensidad como la presencia de luz tengan un efecto positivo sobre la mineralización del compuesto, resultando en porcentajes de mineralización superiores para las intensidades más elevadas y en presencia de luz. En general, se observa que la mineralización aumenta a medida que avanza el experimento y, en algunos casos, se estabiliza para tiempos más largos. Dicha estabilización podría explicarse en base a las reacciones de terminación de los radicales. También se observa que, a medida que aumenta la intensidad aplicada, aumenta el porcentaje final de mineralización alcanzado. Esto es debido a la mayor generación de radicales hidroxilo capaces de reaccionar con los compuestos orgánicos.

Los porcentajes finales de mineralización en ausencia de luz son del 34.16 % para 0.2 A, 37.63 % para 0.4 A, 60.08 % para 0.6 A y 66.89 % para 0.8 A. Aunque existe un aumento del porcentaje de mineralización con el aumento de la intensidad aplicada éste no presenta carácter lineal.

Por otro lado, se puede concluir que aplicar luz al sistema no mejora el porcentaje de mineralización obtenido. Dado que el porcentaje de eliminación de norfloxacino sí que aumenta en presencia de luz (ver Figura 35), esto podría deberse a que la luz lo que hace es provocar la ruptura de la molécula de norfloxacino en la zona donde está el átomo de flúor (ver Figura 2), y por tanto, esta degradación de la molécula no conllevaría la mineralización de materia orgánica.

Caracterización electroquímica de un electrodo cerámico con recubrimiento fotoactivo de fosfato de bismuto: aplicación a la degradación de un contaminante orgánico emergente

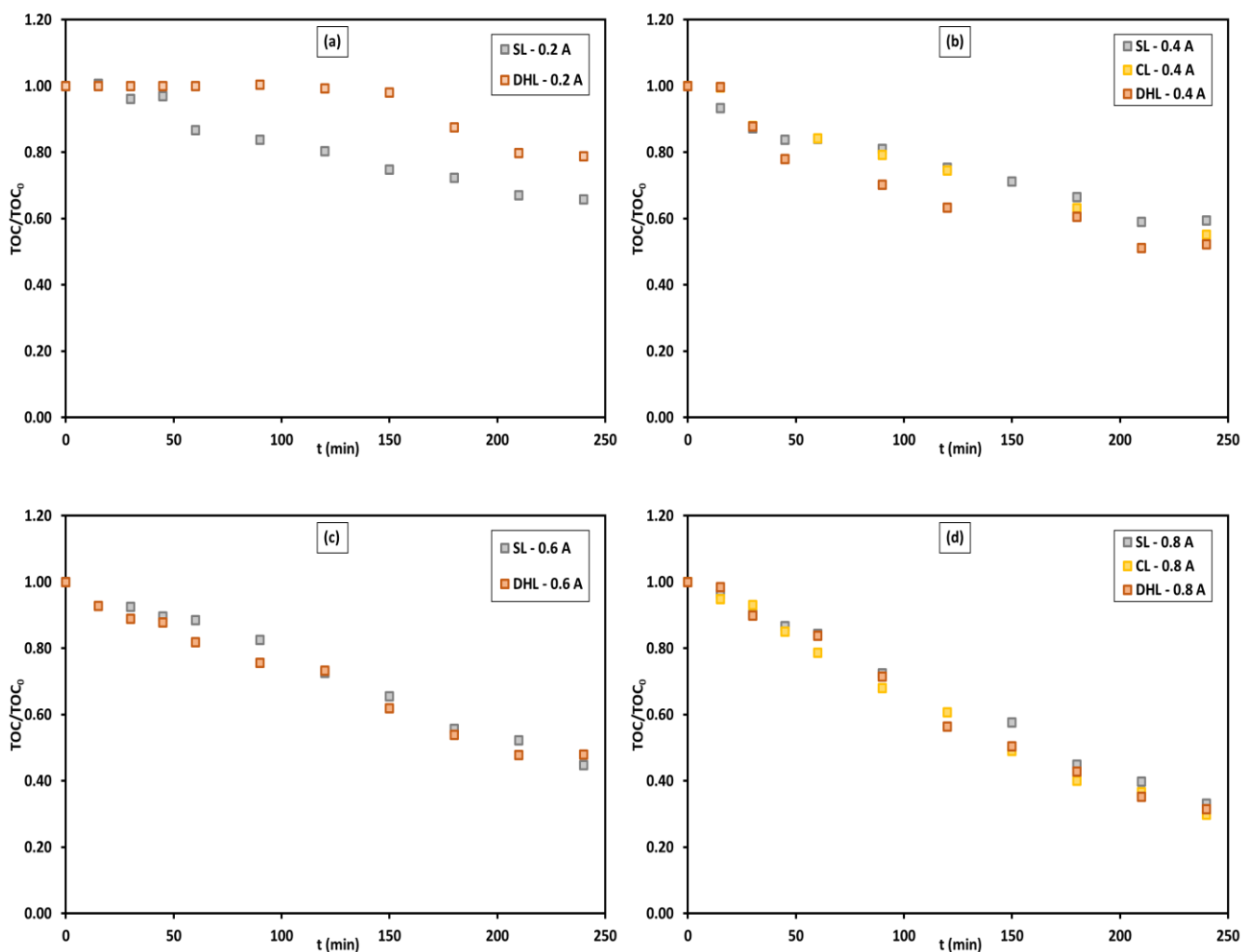


Figura 37. Evolución de la mineralización relativa del norfloxacin. SL – Sin luz, CL – Con simple haz de luz, DHL – Con doble haz de luz. (a) 0.2 A, (b) 0.4 A, (c) 0.6 A, (d) 0.8 A

3.2.4. Especies aniónicas formadas

Las especies aniónicas formadas más relevantes que se han analizado por cromatografía iónica son los iones F^- , $HCOO^-$ y NO_3^- .

La evolución temporal de la concentración de los iones F^- para las cuatro intensidades de trabajo, en ausencia y presencia de luz se presenta en la Figura 38. De forma general, se puede ver que su concentración aumenta a medida que avanza la experiencia, tanto en ausencia como en presencia de luz. Esto quiere decir que se está eliminando la molécula de flúor del norfloxacino. Se observa en algunos casos que existe una concentración inicial no nula de iones fluoruro. Esto se puede corresponder con el hecho de que existe una ligera actividad de degradación de norfloxacino antes de comenzar la experiencia.

La concentración a los 240 minutos de ensayo de iones fluoruro en ausencia de luz que se ha obtenido ha sido de 2.93 mg/l para 0.2 A, 4.58 mg/l para 0.4 A, 4.21 mg/l para 0.6 A y 4.76 mg/l para 0.8 A. La concentración de iones fluoruro aumenta a mayor velocidad con un aumento de la intensidad aplicada, exceptuando el caso de 0.6 A. El aumento de concentración tiene una tendencia asintótica. Este hecho se atribuye a que llega un momento en el que todas las moléculas de norfloxacino han perdido el átomo de flúor que tenían. Por lo tanto, existe una concentración máxima de flúor que puede haber en el medio. Sin embargo, este comportamiento no se observa a 0.2 A, dónde puede verse que la concentración de los iones fluoruro continúa aumentando de forma lineal. Esto puede atribuirse a que al ser una intensidad más baja no todas las moléculas de flúor han podido a oxidarse al ion fluoruro, como puede verse en la Figura 37.

En cuanto al efecto de la luz, se espera que este sea también positivo como consecuencia de la generación de radicales por vía fotoquímica. La cantidad de iones fluoruro generados en presencia de luz es superior a los detectados en ausencia de luz. Esto explica el efecto observado previamente en relación con la mineralización, ya que la presencia de luz favorece la liberación de fluoruros en la disolución que provienen de la ruptura de la molécula de norfloxacino.

En cuanto al efecto del área iluminada, a 0.4 A se observa que los dos últimos puntos de la serie con doble haz son dos puntos anómalos, por lo que si se toma como último punto el valor obtenido a los 180 min, 5.36 mg/l se comprueba que se genera una mayor cantidad de fluoruros cuando se duplica el área iluminada, ya que la concentración de fluoruros en presencia de un único haz es de 4.58 mg/l. A 0.8 A también se generan más iones en presencia de un doble haz (5.13 mg/l) que con un simple haz (4.03 mg/l).

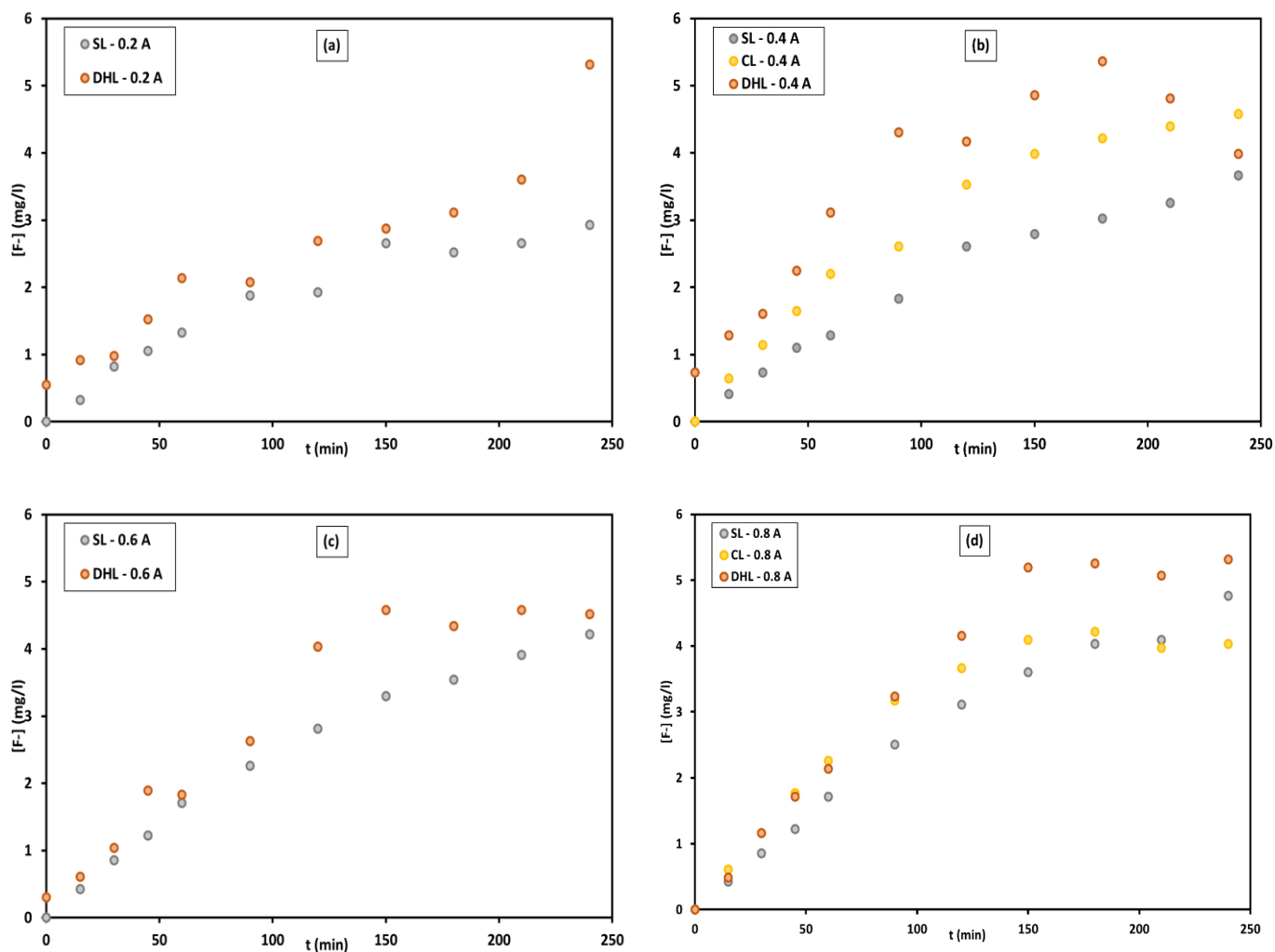


Figura 38. Evolución temporal de la concentración de iones F^- . SL – Sin luz, CL – Con simple haz de luz, DHL – Con doble haz de luz. (a) 0.2 A, (b) 0.4 A, (c) 0.6 A, (d) 0.8 A

La evolución temporal de la concentración de los iones formiato para las cuatro intensidades de trabajo en ausencia y presencia de luz se presenta en la Figura 39. Esta molécula se desprende como consecuencia del ataque al grupo carboxilo de la molécula de norfloxacin. En líneas generales, la concentración de esta especie aumenta con el tiempo como consecuencia de la degradación de la molécula de norfloxacin, sin embargo, dado que presenta carácter orgánico, también puede ser atacada por los radicales hidroxilo, por lo que su concentración disminuye con el tiempo a medida que se prosigue la mineralización.

En presencia de luz, la concentración de formiatos aumenta más rápidamente durante las primeras horas del ensayo. Las concentraciones finales alcanzadas son de 7.48 mg/l a 0.2 A, 4.49 mg/l a 0.4 A, 5.23 mg/l a 0.6 A y 4.30 mg/l a 0.8 A. Tal y como se ha comentado con anterioridad, la generación de $HCOO^-$ es mayor debido a que existe una mayor cantidad de radicales hidroxilo en disolución que atacan esta especie. A 0.4, 0.6 y 0.8 A se puede ver que la concentración de formiatos alcanza un máximo y se estabiliza o empieza a disminuir a partir de los 150 min de ensayo. Este cambio de tendencia se debe a que la velocidad de mineralización de formiatos pasa a ser mayor que la velocidad

de generación de estos como consecuencia de la degradación de norfloxacin. En presencia de luz, la degradación de formiatos empieza a intensidades de trabajo más bajas. La mayor mejora como consecuencia de la presencia de luz se observa a 0.4 A, donde la concentración final obtenida en presencia de luz es un 75.28 % más baja que la obtenida en el proceso de electrólisis en ausencia de luz.

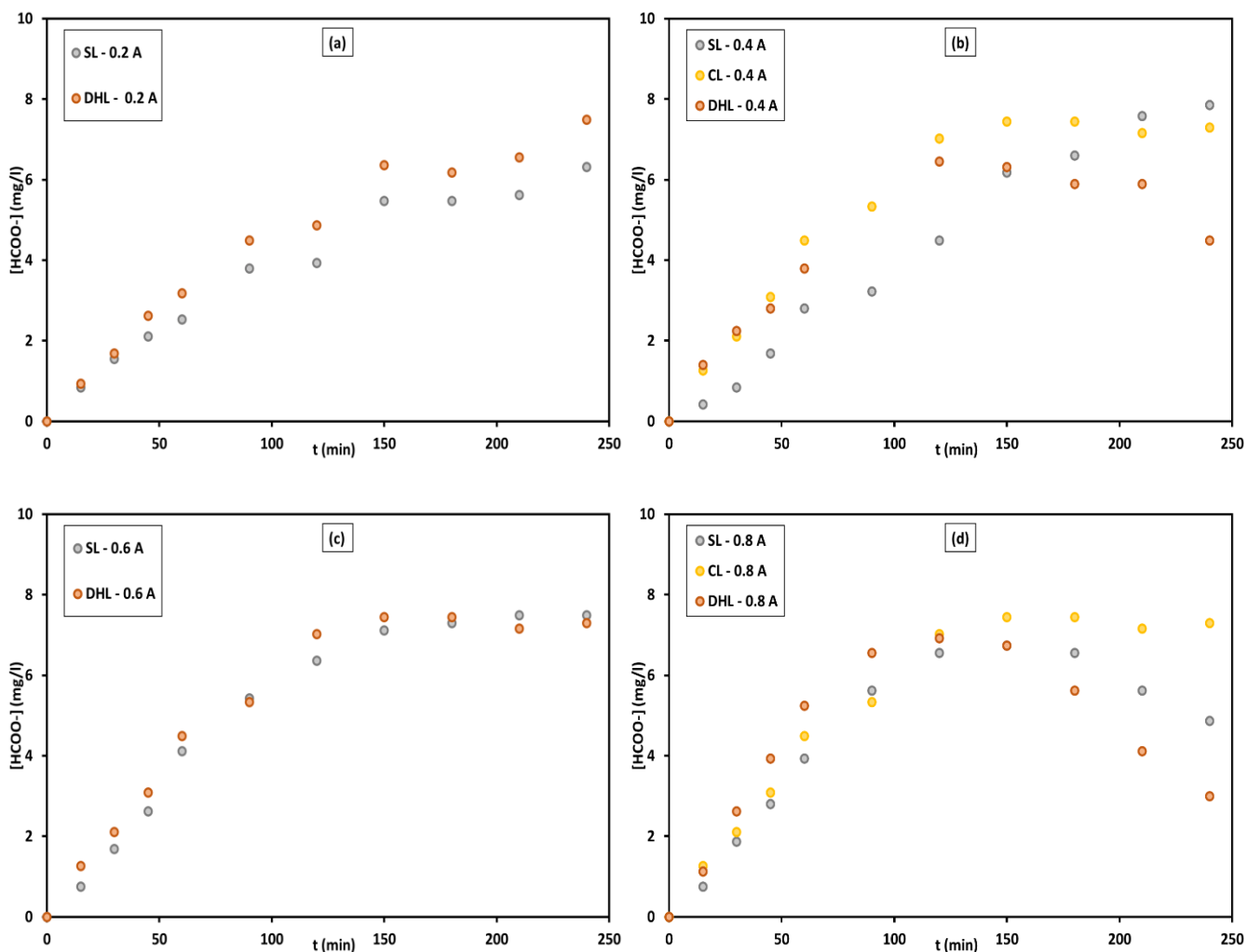


Figura 39. Evolución temporal de la concentración de iones HCOO⁻. SL – Sin luz, CL – Con simple haz de luz, DHL – Con doble haz de luz. (a) 0.2 A, (b) 0.4 A, (c) 0.6 A, (d) 0.8 A

Con respecto a la liberación de nitratos en el medio, esta es consecuencia de la ruptura de los anillos con átomos de nitrógeno presentes en el norfloxacin (ver Figura 2). La concentración final de NO_3^- alcanzada en los ensayos sin luz es de 4.80 mg/l a 0.2 A, 10.48 mg/l a 0.4 A, 10.86 mg/l a 0.6 A y 22.91 mg/l a 0.8 A. Se observa que la cantidad de nitratos generada aumenta a medida que aumenta la intensidad de trabajo. Esta concentración aumenta de forma homogénea para todas las intensidades de trabajo. Esta tendencia corrobora la mineralización del norfloxacin y su descomposición en moléculas más sencillas.

En general, la presencia de luz supone un efecto positivo en la descomposición del norfloxacin en términos de la cantidad de nitratos detectada. Esta mejora es prácticamente igual a todas las intensidades de trabajo, exceptuando a la intensidad de 0.6 A, donde la cantidad de nitratos final obtenida es muy superior en las mismas condiciones en presencia de luz. En líneas generales, se puede concluir que el aumento del área iluminada no tiene mejoras muy significativas en términos de generación de nitratos.

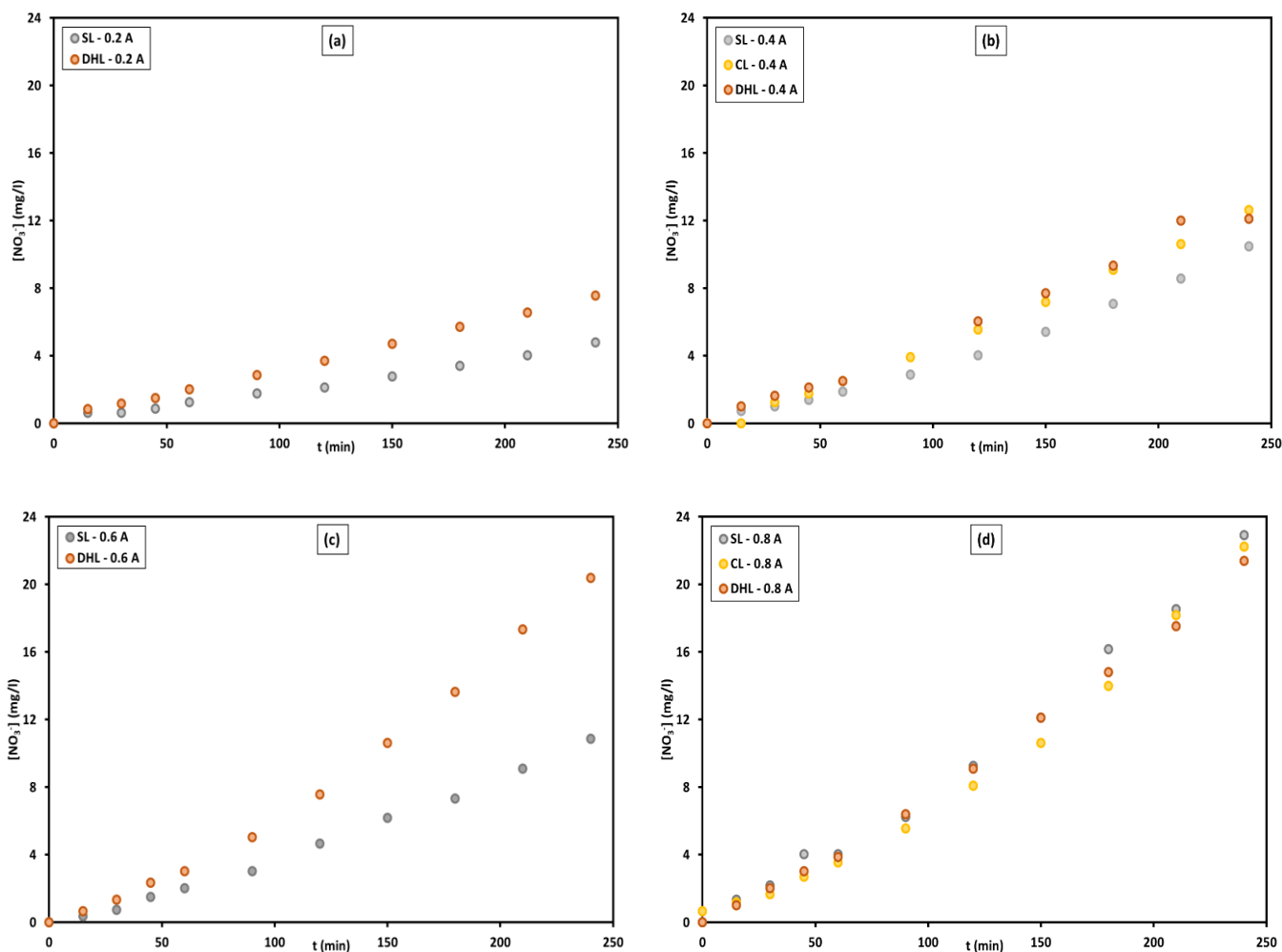


Figura 40. Evolución temporal de la concentración de iones NO_3^- . SL – Sin luz, CL – Con simple haz de luz, DHL – Con doble haz de luz. (a) 0.2 A, (b) 0.4 A, (c) 0.6 A, (d) 0.8 A

3.2.5. Consumo energético

El consumo energético específico del proceso es una medida de la rentabilidad en tanto que es la energía eléctrica que se invierte en el proceso para mineralizar el contaminante.

Cabe destacar que el aumento de la intensidad resultará en aumentos del consumo energético, aunque si bien es cierto que debe destacarse que existe un efecto contrapuesto de la mineralización, ya que a mayores intensidades de trabajo mayor es la mineralización, tal y como se ha obtenido anteriormente.

Asimismo, el efecto de la presencia de la luz también debe ser positivo, ya que la corriente que se genera como consecuencia de la fuente lumínica externa permite reducir el potencial de trabajo necesario para llevar a cabo el proceso, y esto conlleva un menor consumo energético. Aunque en estos experimentos se emplea una fuente lumínica externa que supone un consumo energético adicional, se espera que a escala industrial los electrodos fotoactivos sean capaces de funcionar con la luz solar, por lo que no se contempla ese consumo de energía adicional asociado a la fuente de luz.

La comparación de los resultados de consumo energético específico para cada uno de los ensayos realizados se presenta en la Figura 41. El consumo energético en ausencia de luz es aproximadamente de 1800 kWh/kg para 0.2 A, 4003 kWh/kg para 0.4 A, 3478 kWh/kg para 0.6 A, y 6958 kWh/kg para 0.8 A. Se observa que a medida que aumenta la intensidad de trabajo aumenta el consumo energético, tal y como es de esperar. La excepción se observa a 0.6 A donde el consumo energético desciende ligeramente. Existen dos efectos contrapuestos, al aumentar la intensidad aplicada aumenta el potencial de celda (U_c), pues se encuentra en el numerador de la ecuación (28) con la que se determina el consumo energético específico. Por otro lado, un aumento de la intensidad también implica un aumento de la mineralización (denominador de la ecuación (28)), lo que se traduce en un menor consumo energético específico.

El consumo energético en presencia de luz es de 1922 kWh/kg para 0.2 A, 1906 kWh/kg para 0.4 A, 2306 kWh/kg para 0.6 A, y 3793.06 kWh/kg para 0.8 A. Por tanto, se observa que los consumos energéticos son inferiores en presencia de luz, exceptuando a 0.2 A, dónde se obtiene consumos energéticos ligeramente inferiores en los ensayos sin luz. Esto podría atribuirse a la baja mineralización de la molécula.

Además de compararse el efecto de la intensidad y de la luz, se debe analizar el efecto del área iluminada sobre el consumo energético. El consumo energético en presencia de un simple haz de luz disminuye ligeramente frente al consumo energético específico en los ensayos sin luz, pero sigue siendo superior a los ensayos empleado un doble haz de luz. Por lo tanto, conviene que el área de electrodo iluminada sea la mayor posible.

Por tanto, se puede concluir que sí que se observan mejoras de consumos energéticos del proceso si el electrodo se ilumina. Al suponer un coste económico adicional del proceso en caso de efectuarse con iluminación artificial, conviene que los consumos energéticos sean más bajos.

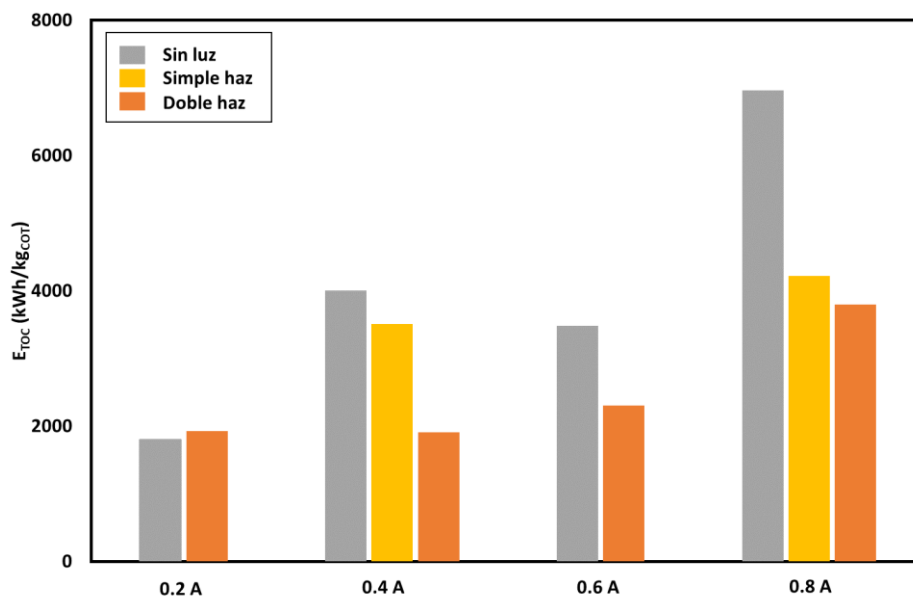


Figura 41. Comparación de los resultados de consumo energético

3.3. OXIDANTES TOTALES GENERADOS EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA

La generación de especies oxidantes parásitas como los iones persulfato resulta desventajosa para el proceso de eliminación de norfloxacin, ya que implica que la corriente que se está suministrando al sistema no se está invirtiendo en la formación de radicales hidroxilo (que presentan un mayor carácter oxidante), sino en la generación de estas especies como consecuencia de la oxidación del electrolito soporte (Na_2SO_4). Los iones persulfato, $\text{S}_2\text{O}_8^{=}$, presentan carácter oxidante y pueden contribuir también en el proceso de eliminación del contaminante, pero son altamente tóxicas [128]. Por lo tanto, se desea que la cantidad de persulfatos detectada en la disolución sea lo más baja posible. Se espera que al aumentar la intensidad aplicada, la cantidad de persulfatos generados sea superior como consecuencia de la mayor velocidad a la que se oxidará el medio. En cuanto al efecto de la luz, la tendencia debería ser que la cantidad de persulfatos generados sea inferior, ya que la energía que se le suministra al sistema se invierte en la producción del salto de banda de los electrones, que permite así la generación fotoquímica de $\cdot\text{OH}$.

En la Figura 42 se presenta una comparación de los resultados de la concentración de iones persulfato generados en cada uno de los ensayos realizados. La concentración final de persulfatos en ausencia de luz fue de 48.03 ppm a 0.2 A, 67.25 ppm a 0.4 A, 144.10 ppm a 0.6 A y 163.31 ppm a 0.8 A. Por tanto, sí se observa un aumento de la generación de persulfatos a medida que aumenta la corriente de trabajo, lo que corrobora la hipótesis de partida.

La concentración de persulfatos en presencia de doble haz de luz fue de 38.43 ppm a 0.2 A, 48.03 ppm a 0.4 A, 48.03 ppm a 0.6 A y 67.25 ppm a 0.8 A. Se puede ver que la cantidad de persulfatos presente en disolución es inferior en los ensayos de oxidación fotoelectroquímica. En promedio, se genera aproximadamente un 50 % menos de persulfatos en presencia de luz. Por tanto, se puede concluir que la presencia de la luz supone un efecto positivo en términos de generación de especies tóxicas para el medio ambiente.

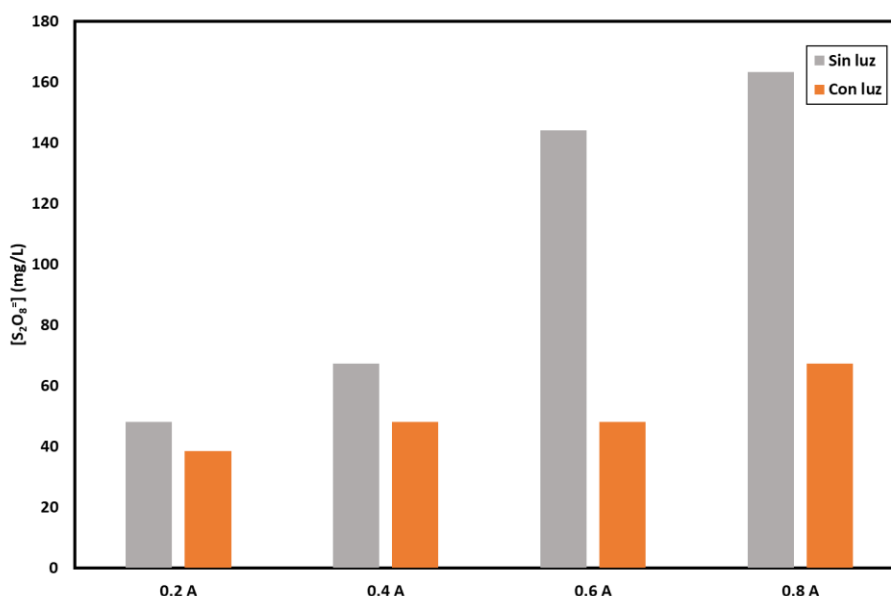


Figura 42. Comparación de concentración de iones persulfato en las diferentes experiencias

3.4. PROPUESTA DE MECANISMO DE DEGRADACIÓN

El mecanismo de degradación de norfloxacin se ha propuesto a partir del análisis mediante cromatografía líquida de alta eficacia. Mediante esta técnica se han identificado los picos característicos de los intermedios formados en el proceso de degradación y se han comparado con aquellos que se han encontrado en literatura. Una vez identificados estos picos, y los compuestos a los que corresponden, se ha propuesto un mecanismo de degradación de la molécula. Asimismo, se ha analizado cualitativamente el efecto de la intensidad aplicada y la presencia o ausencia de luz sobre la formación de los intermedios y si existen diferencias significativas en el proceso de degradación del norfloxacin para las distintas condiciones estudiadas.

En la cromatografía líquida de alta eficacia se detectan los picos de cada molécula mediante el valor del ratio masa/carga o m/z . Para la determinación de m/z se toma un electrón de las moléculas para crear iones con una carga individual. Si se eliminan dos electrones, se producen iones de doble carga. El número de electrones eliminados es el número de carga (para iones positivos) [129].

El cromatograma de la molécula de norfloxacin se presenta en la Figura 43. En él se detectan una serie de picos que corresponden al blanco empleado, y el máximo del pico se observa a los ocho minutos, que corresponde al norfloxacin.

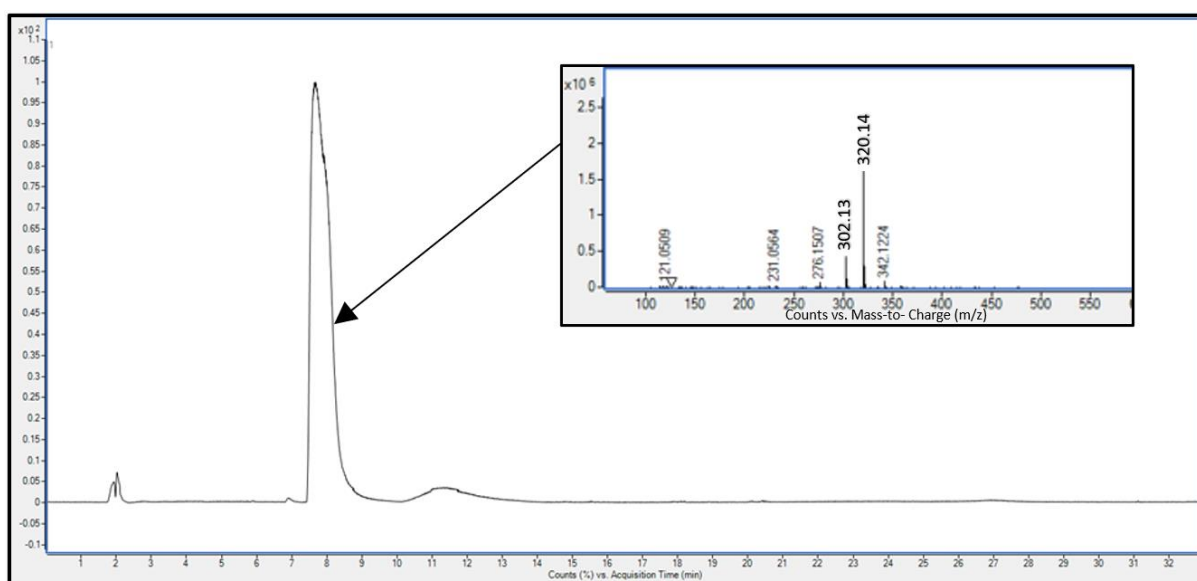


Figura 43. Cromatograma del norfloxacin

Los picos que se han detectado en todas las muestras analizadas son los picos con valores de m/z 302.13, 320.14, 294.14 y 276.11. Los dos primeros picos corresponden a la molécula de norfloxacin, mientras que los picos de 294.14 y 276.11 corresponden a los picos de los productos finales formados, y su pico característico se presenta en la Figura 44. Otros picos que se han detectado a tiempos intermedios y en menor medida son los picos con valor de m/z de 233.07 y 322.11.

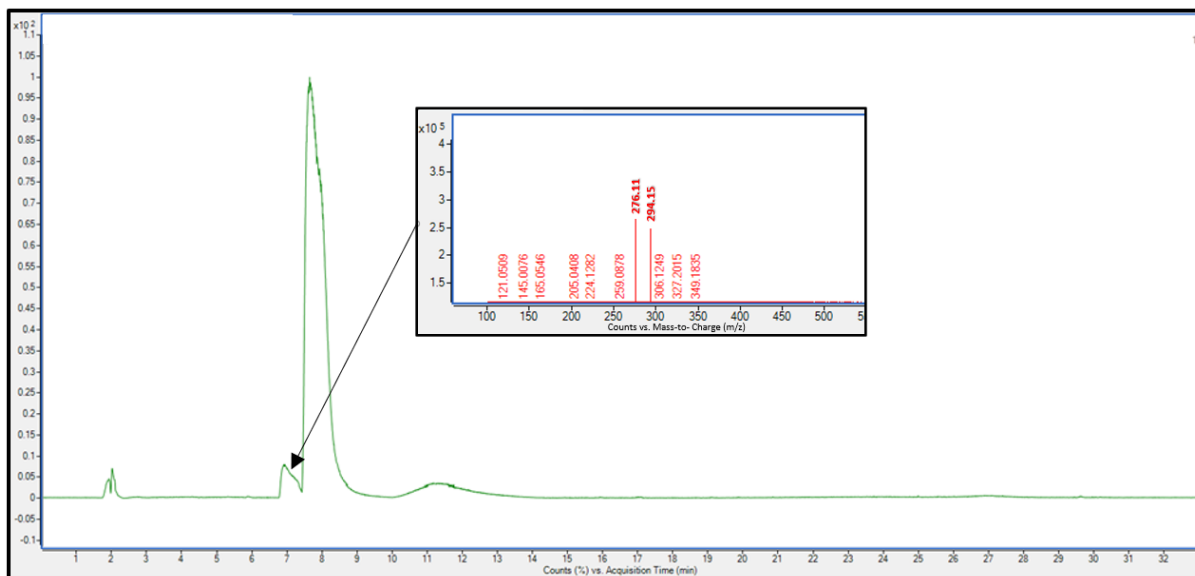


Figura 44. Intermedios detectados a 0.2 A a los 15 min de experiencia

El pico de norfloxacin disminuye a medida que avanza la experiencia, no detectándose norfloxacin en la muestra final. Una comparación de los cromatogramas a 0.6 A en presencia del doble haz de luz para el tiempo inicial y final del experimento se presenta en la Figura 45, donde puede observarse que a los 240 min no se detecta el pico característico de norfloxacin al tiempo de retención de 8 minutos.

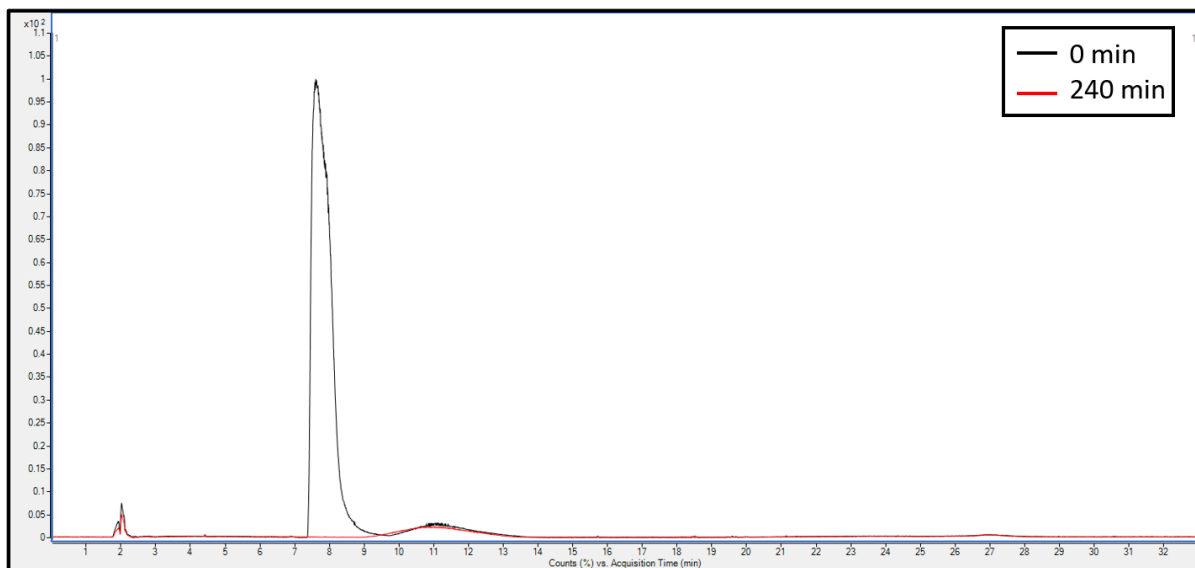


Figura 45. Comparación de los cromatogramas obtenidos a 0.6 A en presencia de un doble haz de luz.

El mecanismo propuesto se presenta en la Figura 46. La degradación del norfloxacin (NOR1) por medio de los radicales hidroxilo no se lleva a cabo de forma instantánea, sino que los radicales atacan posiciones específicas de la molécula. La primera posición en ser atacada es la del flúor, formando el

intermedio NOR2 El aumento de la concentración de flúor observado en la cromatografía iónica permite corroborarlo. A continuación, los radicales hidroxilo atacan el enlace carboxílico con la consiguiente rotura del anillo y la formación del intermedio NOR3. La transformación de NOR3 a NOR4 se lleva por medio de la ruptura del enlace C=O. Por último, se forman los intermedios NOR5, que ha perdido un oxígeno y NOR6, éste último como consecuencia de la pérdida de un protón y cierre del anillo.

En cuanto al efecto de la intensidad, se ha comprobado que aparecen menos intermedios al aumentar la intensidad aplicada. Este hecho se debe a la rápida transformación del norfloxacino y la alta inestabilidad de los intermedios que se forman. En cuanto a la presencia o ausencia de luz, el efecto sobre la formación de intermedios es análogo al observado a aumentar la intensidad aplicada en el proceso de degradación.

Cabe destacar que el mecanismo de degradación de la molécula propuesto de acuerdo con los intermedios detectados no conlleva mineralización completa de la especie, pues los intermedios obtenidos presentan prácticamente el mismo número de átomos de carbono que la molécula de norfloxacino de la que se parte. Se pierde un átomo de carbono de NOR3 a NOR4 que se manifiesta en la formación de iones formiato. Sin embargo, en los resultados obtenidos con la cromatografía iónica se puede comprobar que sí que existe cierta mineralización, fundamentalmente de los iones HCOO^- formados a partir de 0.6 A y en presencia de luz (ver Figura 39 (c)). Asimismo, se comprueba que se está degradando molécula con la formación de iones F^- y NO_3^- (Figura 38 y Figura 40, respectivamente). Sin embargo, al obtenerse especies orgánicas finales de elevado peso molecular, la mineralización de los iones orgánicos más pequeños no es significativa sobre la mineralización global del norfloxacino y por tanto no se refleja sobre los valores finales del parámetro.

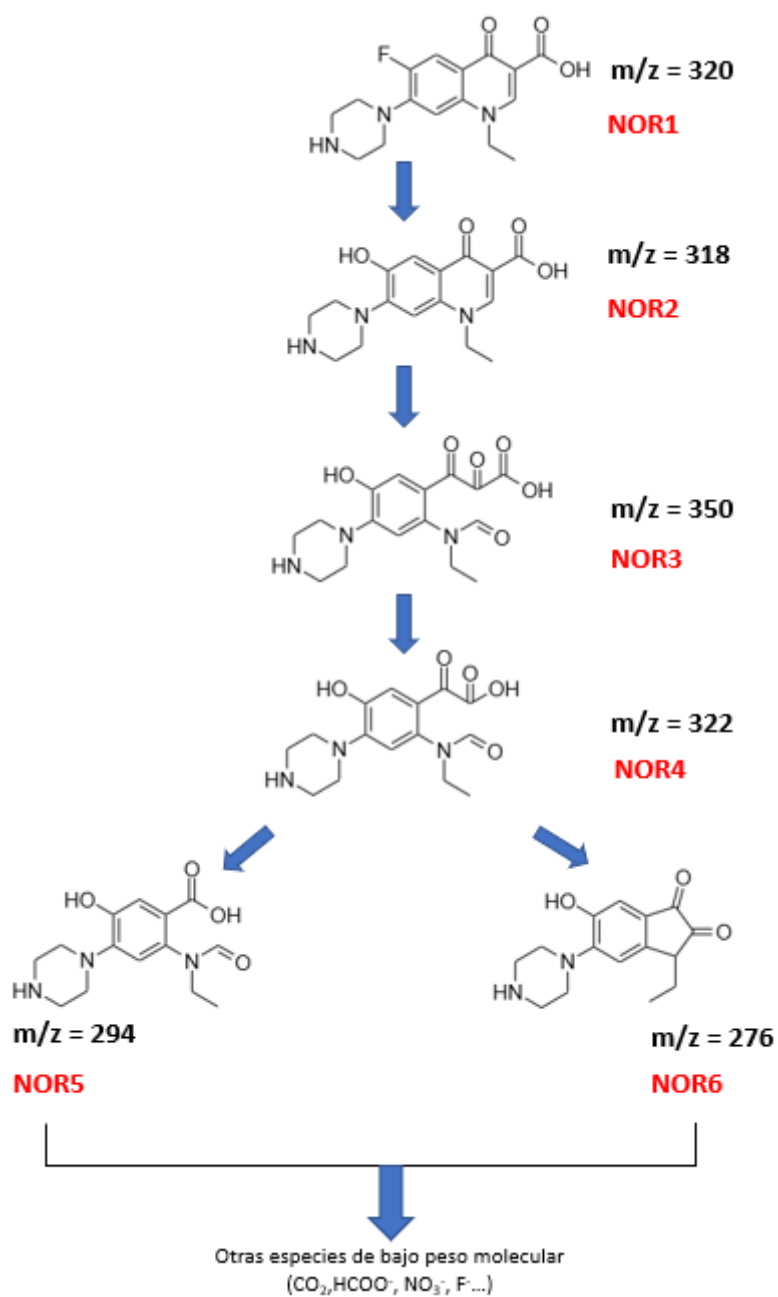


Figura 46. Propuesta de mecanismo de degradación del norfloxacino de acuerdo con el análisis HPLC realizado

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

El futuro de las próximas generaciones está en nuestras manos. Es nuestra responsabilidad reducir en la medida de lo posible el impacto negativo de nuestras acciones sobre el planeta y sus habitantes. Sin embargo, el alcance de las acciones individuales es limitado. Es por ello por lo que se debe invertir en ciencia y en investigaciones que se traduzcan en productos o tecnologías que reduzcan los impactos nocivos del ser humano sobre el medio ambiente y además, permitan una gestión adecuada de los recursos que nos proporciona la Tierra. El presente Trabajo Fin de Máster ha permitido caracterizar y evaluar la aplicación de un nuevo tipo de electrodo formado por un recubrimiento fotoactivo de fosfato de bismuto depositado sobre un soporte cerámico de dióxido de estaño dopado con antimonio. Este se ha destinado a la eliminación de un contaminante orgánico con elevada presencia en aguas residuales.

En cuanto a la caracterización electroquímica, se ha comprobado que el electrodo manifiesta corrientes superiores en presencia de luz, responde de forma instantánea al estímulo lumínico y exhibe menores valores de resistencia cuando es iluminado. Además, el efecto de la luz es más notable en un rango intermedio de sobretensiones.

La molécula de norfloxacin se elimina mejor a mayores valores de intensidad de trabajo, en presencia de luz y cuando el área iluminada se duplica. El mayor efecto sinérgico entre la intensidad y la presencia de luz se observa a intensidades intermedias. En cuanto a la cinética del proceso, se han obtenido mayores coeficientes cinéticos cuando aumenta la intensidad de trabajo y en presencia de luz. Por lo tanto, el proceso es más rápido si además existe formación de radicales por vía fotoquímica. En cuanto a la mineralización de la molécula, se alcanzan mayores porcentajes de mineralización cuando aumenta la intensidad aplicada. Sin embargo, no existe un efecto significativo de la presencia de luz sobre la mineralización. Esto se atribuye a que los productos finales formados presentan todavía un elevado peso molecular. En cuanto al consumo energético específico del proceso, éste es menor en presencia de luz. Por lo tanto, se requieren menores valores de corriente de trabajo para alcanzar mayores porcentajes de degradación y por lo tanto, habrá menor consumo energético, lo que aumenta su rentabilidad a nivel industrial.

Por último, se ha propuesto un mecanismo de degradación de la molécula de norfloxacin. El número de intermedios formados disminuye cuando aumenta la intensidad aplicada y en presencia de luz. En vista de la formación de especies aniónicas de bajo peso molecular y otras especies oxidantes se deduce que además del mecanismo presentado, existen otros mecanismos de degradación de la molécula.

Se puede concluir que el electrodo cerámico con recubrimiento fotoactivo de fosfato de bismuto sí que es un electrodo alternativo viable y con potencial aplicación a nivel industrial en la oxidación fotoelectroquímica de contaminantes emergentes. Sin embargo, los estudios realizados ponen de manifiesto la necesidad de continuar investigando sobre este material y su comportamiento. Estas

investigaciones se deben centrar fundamentalmente en estudios exhaustivos de los mecanismos electroquímicos, la iluminación del área del electrodo y la mineralización de las moléculas orgánicas.

REFERENCIAS

- [1] «Población | Naciones Unidas». <https://www.un.org/es/global-issues/population> (accedido may 01, 2022).
- [2] «Pandemia incrementó consumo de productos de aseo y salud para el hogar | El Nuevo Siglo». <https://www.elnuevosiglo.com.co/articulos/08-09-2021-pandemia-incremento-consumo-de-productos-de-aseo-y-de-salud-para-el-hogar> (accedido may 01, 2022).
- [3] A. J. Browne *et al.*, «Global antibiotic consumption and usage in humans, 2000–18: a spatial modelling study», *Lancet Planet. Heal.*, vol. 5, n.º 12, pp. e893-e904, 2021, doi: 10.1016/S2542-5196(21)00280-1.
- [4] X. Kang, S. Liu, Z. Dai, Y. He, X. Song, y Z. Tan, *Titanium dioxide: From engineering to applications*, vol. 9, n.º 2. 2019.
- [5] «Océanos - Desarrollo Sostenible». <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/oceans/> (accedido may 01, 2022).
- [6] I. C. Vasilachi, D. M. Asimnicesei, D. I. Fertu, y M. Gavrilescu, «Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their removal», *Water (Switzerland)*, vol. 13, n.º 2, pp. 1-34, 2021, doi: 10.3390/w13020181.
- [7] M. Stuart, D. Lapworth, E. Crane, y A. Hart, «Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater», *Sci. Total Environ.*, vol. 416, pp. 1-21, 2012, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.072.
- [8] M. Lei *et al.*, «Overview of emerging contaminants and associated human health effects», *Biomed Res. Int.*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/404796.
- [9] A. F. Gilca, C. Teodosiu, S. Fiore, y C. P. Musteret, «Emerging disinfection byproducts: A review on their occurrence and control in drinking water treatment processes», *Chemosphere*, vol. 259, p. 127476, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127476.
- [10] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C. U. Pittman, y D. Mohan, «Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods», *Chem. Rev.*, vol. 119, n.º 6, pp. 3510-3673, 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00299.
- [11] S. Dey, F. Bano, y A. Malik, *Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination-a global discharge inventory*. Elsevier Inc., 2019.
- [12] J. Mora Gómez, «Eliminación de contaminantes orgánicos emergentes mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada», Universitat Politècnica de València, 2020.
- [13] A. J. Ebele, M. Abou-Elwafa Abdallah, y S. Harrad, «Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment», *Emerg. Contam.*, vol. 3, n.º 1, pp. 1-16, 2017, doi: 10.1016/j.emcon.2016.12.004.
- [14] T. Vlachogianni y A. Valavanidis, «Pharmaceuticals and personal care products as contaminants in the aquatic environment α category of organic wastewater pollutants with special characteristics», *Pharmakeftiki*, vol. 25, n.º 1, pp. 16-23, 2013.
- [15] B. S. Rath, P. S. Kumar, y D. V. N. Vo, «Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment», *Sci.*

- Total Environ.*, vol. 797, p. 149134, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149134.
- [16] M. Petrović, M. D. Hernando, M. S. Díaz-Cruz, y D. Barceló, «Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: A review», *J. Chromatogr. A*, vol. 1067, n.º 1-2, pp. 1-14, 2005, doi: 10.1016/j.chroma.2004.10.110.
- [17] X. Li, Q. Zhang, P. Wang, J. Fu, y G. Jiang, «Post Dioxin Period for Feed: Cocktail Effects of Emerging POPs and Analogues», *Environ. Sci. Technol.*, pp. 2019-2021, 2020, doi: 10.1021/acs.est.9b07160.
- [18] E. Baralla, M. P. Demontis, F. Dessì, y M. V. Varoni, «An overview of antibiotics as emerging contaminants: Occurrence in bivalves as biomonitoring organisms», *Animals*, vol. 11, n.º 11, pp. 1-17, 2021, doi: 10.3390/ani11113239.
- [19] V. Naddeo, M. F. N. Secondes, L. Borea, S. W. Hasan, F. Ballesteros, y V. Belgiorno, «Removal of contaminants of emerging concern from real wastewater by an innovative hybrid membrane process – UltraSound, Adsorption, and Membrane ultrafiltration (USAME®)», *Ultrason. Sonochem.*, vol. 68, n.º June, p. 105237, 2020, doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105237.
- [20] M. Godoy y J. Sánchez, *Antibiotics as Emerging Pollutants in Water and Its Treatment*. Elsevier Inc., 2020.
- [21] J. A. Orsini, «Antimicrobial drugs», *Equine Emerg. Crit. Care Med.*, pp. 711-731, 2014, doi: 10.1201/b17486.
- [22] R. C. Rowen, D. J. Michel, y J. C. Thompson, «Norfloxacin: Clinical Pharmacology and Clinical Use», *Pharmacother. J. Hum. Pharmacol. Drug Ther.*, vol. 7, n.º 4, pp. 92-106, jul. 1987, doi: <https://doi.org/10.1002/j.1875-9114.1987.tb04030.x>.
- [23] «Norfloxacin Oral: Uses, Side Effects, Interactions, Pictures, Warnings & Dosing - WebMD». <https://www.webmd.com/drugs/2/drug-11054/norfloxacin-oral/details> (accedido abr. 17, 2022).
- [24] E. J. C. Goldstein, «Norfloxacin, a fluoroquinolone antibacterial agent: Classification, mechanism of action, and in vitro activity», *Am. J. Med.*, vol. 82, n.º 6, Supplement 2, pp. 3-17, 1987, doi: [https://doi.org/10.1016/0002-9343\(87\)90612-7](https://doi.org/10.1016/0002-9343(87)90612-7).
- [25] B. Holmes, R. N. Brogden, y D. M. Richards, «Norfloxacin», *Drugs*, vol. 30, n.º 6, pp. 482-513, 1985, doi: 10.2165/00003495-198530060-00003.
- [26] National Library of Medicine, «Norfloxacin». <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Norfloxacin> (accedido abr. 17, 2022).
- [27] J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, M. J. Sánchez-Rivera, S. Mestre, y V. Pérez-Herranz, «Evaluation of new ceramic electrodes based on Sb-doped SnO₂ for the removal of emerging compounds present in wastewater», *Ceram. Int.*, vol. 44, n.º 2, pp. 2216-2222, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.178.
- [28] I. Gonzalez, I. Muga, J. Rogríguez, y M. Blanco, «Contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas y efluentes hospitalarios», *Tecnoaqua*, vol. 29, n.º Enero-Febrero, pp. 42-54, 2018.
- [29] C. Liu, V. Nanaboina, G. V. Korshin, y W. Jiang, «Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin, norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater», *Water Res.*, vol. 46, n.º 16, pp. 5235-5246, 2012, doi: 10.1016/j.watres.2012.07.005.
- [30] I. Martínez, J. Soto, y A. Lahora, «Antibióticos como contaminantes emergentes. Riesgo ecotoxicológico y control en aguas residuales y depuradas», *Rev. científica Ecol. y medio*

- Ambient.*, vol. 29, n.º 3, p. 2070, 2020, [En línea]. Disponible en: <https://www.revistaecosistemas.net/index.php/ecosistemas/article/view/2070>.
- [31] N. H. Tran, M. Reinhard, y K. Y. H. Gin, «Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review», *Water Res.*, vol. 133, pp. 182-207, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2017.12.029.
- [32] A. Saravanan *et al.*, «Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development», *Chemosphere*, vol. 280, p. 130595, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130595.
- [33] M. F. Hanafi y N. Sapawe, «A review on the current techniques and technologies of organic pollutants removal from water/wastewater», *Mater. Today Proc.*, vol. 31, n.º 2020, pp. A158-A165, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2021.01.265.
- [34] L. García, J. C. Leyva-Díaz, E. Díaz, y S. Ordóñez, «A review of the adsorption-biological hybrid processes for the abatement of emerging pollutants: Removal efficiencies, physicochemical analysis, and economic evaluation», *Sci. Total Environ.*, vol. 780, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146554.
- [35] R. Mailler *et al.*, «Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents», *Water Res.*, vol. 72, pp. 315-330, 2015, doi: 10.1016/j.watres.2014.10.047.
- [36] G. Ersan, Y. Kaya, O. G. Apul, y T. Karanfil, «Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets, carbon nanotubes and granular activated carbons under natural organic matter preloading conditions.», *Sci. Total Environ.*, vol. 565, pp. 811-817, sep. 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.224.
- [37] M. Kárászová, M. Bourassi, y J. Gaálová, «Membrane removal of emerging contaminants from water: Which kind of membranes should we use?», *Membranes (Basel)*, vol. 10, n.º 11, pp. 1-23, 2020, doi: 10.3390/membranes10110305.
- [38] K. Ranganathan y S. D. Kabadgi, «Studies on Feasibility of Reverse Osmosis (Membrane) Technology for Treatment of Tannery Wastewater», *J. Environ. Prot. (Irvine, Calif.)*, vol. 02, n.º 01, pp. 37-46, 2011, doi: 10.4236/jep.2011.21004.
- [39] C. Jiang *et al.*, «Complexation Electrodialysis as a general method to simultaneously treat wastewaters with metal and organic matter», *Chem. Eng. J.*, vol. 348, n.º March, pp. 952-959, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.05.022.
- [40] J. M. Hudkins, «Membrane Treatment Processes & their Ability to Address Emergent Pollutants of Concern», n.º November, pp. 41-43, 2005.
- [41] S. Gabarrón, W. Gernjak, F. Valero, A. Barceló, M. Petrovic, y I. Rodríguez-Roda, «Evaluation of emerging contaminants in a drinking water treatment plant using electrodialysis reversal technology», *J. Hazard. Mater.*, vol. 309, pp. 192-201, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.02.015.
- [42] G. Crini y E. Lichtfouse, «Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment», *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, n.º 1, pp. 145-155, 2019, doi: 10.1007/s10311-018-0785-9.
- [43] W. Guo, H. H. Ngo, y J. Li, «A mini-review on membrane fouling», *Bioresour. Technol.*, vol. 122, pp. 27-34, 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.04.089.
- [44] M. B. Ahmed, J. L. Zhou, H. H. Ngo, W. Guo, N. S. Thomaidis, y J. Xu, «Progress in the biological

- and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review», *J. Hazard. Mater.*, vol. 323, pp. 274-298, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.045.
- [45] D. K. Kanaujiya, T. Paul, A. Sinharoy, y K. Pakshirajan, «Biological Treatment Processes for the Removal of Organic Micropollutants from Wastewater: a Review», *Curr. Pollut. Reports*, vol. 5, n.º 3, pp. 112-128, 2019, doi: 10.1007/s40726-019-00110-x.
- [46] J. M. J. Millanar-Marfa, L. Borea, S. W. Hasan, M. D. G. de Luna, V. Belgiorno, y V. Naddeo, *Advanced membrane bioreactors for emerging contaminant removal and quorum sensing control*. Elsevier B.V., 2020.
- [47] S. C. . Meijer, *Theoretical and practical aspects of modelling activated sludge processes*. 2004.
- [48] «Bioreactor de membrana MBR - GEDAR - Tratamiento de Aguas». <https://www.gedar.com/residuales/tratamiento-biologico-aerobio/bioreactor-membrana-mbr.htm> (accedido abr. 27, 2022).
- [49] B. Petrie, E. J. McAdam, J. N. Lester, y E. Cartmell, «Assessing potential modifications to the activated sludge process to improve simultaneous removal of a diverse range of micropollutants», *Water Res.*, vol. 62, pp. 180-192, 2014, doi: 10.1016/j.watres.2014.05.036.
- [50] B. Tiwari, B. Sellamuthu, Y. Ouarda, P. Drogui, R. D. Tyagi, y G. Buelna, «Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach», *Bioresour. Technol.*, vol. 224, pp. 1-12, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.11.042.
- [51] A. Mannucci y C. Lubello, *Membrane Bioreactors treating tannery wastewaters: Limits and potentials for an optimized full-scale application*. Elsevier B.V., 2020.
- [52] W. H. Glaze, J.-W. Kang, y D. H. Chapin, «The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation», *Ozone Sci. Eng.*, vol. 9, n.º 4, pp. 335-352, sep. 1987, doi: 10.1080/01919518708552148.
- [53] A. S. Stasinakis, «Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment - A mini review», *Glob. Nest J.*, vol. 10, n.º 3, pp. 376-385, 2008, doi: 10.30955/gnj.000598.
- [54] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, y R. Ocampo-Pérez, «Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review», *Chemosphere*, vol. 93, n.º 7, pp. 1268-1287, 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
- [55] I. Sirés, E. Brillas, M. A. Oturan, M. A. Rodrigo, y M. Panizza, «Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, n.º 14, pp. 8336-8367, 2014, doi: 10.1007/s11356-014-2783-1.
- [56] D. Kanakaraju, B. D. Glass, y M. Oelgemöller, «Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review», *J. Environ. Manage.*, vol. 219, pp. 189-207, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103.
- [57] M. Salimi *et al.*, «Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies», *Environ. Monit. Assess.*, vol. 189, n.º 8, 2017, doi: 10.1007/s10661-017-6097-x.
- [58] M. Sayed *et al.*, «Environmental Technology Degradation of ciprofloxacin in water by advanced oxidation process: kinetics study, influencing parameters and degradation pathways Degradation of ciprofloxacin in water by advanced oxidation process: kinetics study, influencing parameters and degradation pathways», 2015, doi: 10.1080/09593330.2015.1075597.
- [59] E. A. Serna-Galvis *et al.*, «Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in

- municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes», *Water Res.*, vol. 154, pp. 349-360, 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.01.045.
- [60] M. Fryda, T. Matthée, S. Mulcahy, M. Höfer, L. Schäfer, y I. Tröster, «Applications of DIACHEM® electrodes in electrolytic water treatment», *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 12, n.º 1, pp. 40-44, 2003, doi: 10.1149/2.f10031if.
- [61] F. C. Moreira, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, y V. J. P. Vilar, «Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 202, pp. 217-261, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.037.
- [62] C. Barrera-Díaz, P. Cañizares, F. J. Fernández, R. Natividad, y M. A. Rodrigo, «Electrochemical advanced oxidation processes: An overview of the current applications to actual industrial effluents», *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 58, n.º 3, pp. 256-275, 2014, doi: 10.29356/jmcs.v58i3.133.
- [63] C. A. Martínez-Huitle y L. S. Andrade, «Electrocatalysis in wastewater treatment: Recent mechanism advances», *Quim. Nova*, vol. 34, n.º 5, pp. 850-858, 2011, doi: 10.1590/S0100-40422011000500021.
- [64] S. S. A. A. Mohammed J. K. Bashir, Jun-Wei Lim¹, Shuokr Qarani Aziz, «Electrochemical Oxidation Process Contribution in Remediating Complicated Wastewaters Wastewater Engineering : Types , Characteristics and Treatment Technologies Chapter 4 : Electrochemical Methods», *Res. gate*, n.º November 2015, pp. 81-91, 2014.
- [65] E. Brillas, I. Sirés, y M. A. Oturan, «Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry», *Chem. Rev.*, vol. 109, n.º 12, pp. 6570-6631, 2009, doi: 10.1021/cr900136g.
- [66] P. V. Nidheesh y R. Gandhimathi, «Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview», *Desalination*, vol. 299, pp. 1-15, 2012, doi: 10.1016/j.desal.2012.05.011.
- [67] N. Oturan, J. Bo, C. Trellu, y M. A. Oturan, «Comparative Performance of Ten Electrodes in Electro-Fenton Process for Removal of Organic Pollutants from Water», 2021, doi: 10.1002/celc.202100588.
- [68] J. Hanania, Jordana; Stenhouse, Kailyn; Donev, «Valence band - Energy Education», *Energy Education*, 2018. https://energyeducation.ca/encyclopedia/Valence_band (accedido abr. 20, 2022).
- [69] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8.^a ed. Nashville, TN: John Wiley & Sons, 2004.
- [70] J. Wilson, «What is a Semiconductor? Types, Examples & Applications - The Engineering Projects», *The Engineering Projects*, 2020. <https://www.theengineeringprojects.com/2020/08/introduction-to-semiconductors.html> (accedido abr. 20, 2022).
- [71] J. M. Peralta Hernández, «Construcción De Un Reactor Fotoelectroquímico Para La Destrucción De Contaminantes Orgánicos En Efluentes Acuáticos», pp. 1-107, 2003, [En línea]. Disponible en: [https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/257/1/Construcción de un reactor fotoelectroquímico para la destrucción de contaminantes orgánicos en efluentes acuosos..pdf](https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/257/1/Construcción_de_un_reactor_fotoelectroquímico_para_la_destrucción_de_contaminantes_orgánicos_en_efluentes_acuosos..pdf).
- [72] «P-type Semiconductor and N-type Semiconductor and Their Differences». <https://www.elprocus.com/difference-between-p-type-semiconductor-and-n-type-semiconductor/> (accedido may 01, 2022).

- [73] O. Monfort y G. Plesch, «Bismuth vanadate-based semiconductor photocatalysts: a short critical review on the efficiency and the mechanism of photodegradation of organic pollutants», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, n.º 20, pp. 19362-19379, 2018, doi: 10.1007/s11356-018-2437-9.
- [74] «Semiconductor – Properties, Types and uses – pnpntransistor». <https://pnpntransistor.com/semiconductor-properties-types-uses/> (accedido may 09, 2022).
- [75] X. Yang y D. Wang, «Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications», *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, n.º 12, pp. 6657-6693, 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b01345.
- [76] J. C. Colmenares y R. Luque, «Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: Prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n.º 3, pp. 765-778, 2014, doi: 10.1039/c3cs60262a.
- [77] K. Nakata y A. Fujishima, «TiO₂ photocatalysis: Design and applications», *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, n.º 3, pp. 169-189, 2012, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
- [78] M. A. Mohd Adnan, N. M. Julkapli, y S. B. Abd Hamid, «Review on ZnO hybrid photocatalyst: impact on photocatalytic activities of water pollutant degradation», *Rev. Inorg. Chem.*, vol. 36, n.º 2, pp. 77-104, 2016, doi: doi:10.1515/revic-2015-0015.
- [79] R. M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, B. Lucas-Granados, M. J. Muñoz-Portero, y J. García-Antón, «Elimination of pesticide atrazine by photoelectrocatalysis using a photoanode based on WO₃ nanosheets», *Chem. Eng. J.*, vol. 350, n.º February, pp. 1114-1124, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.06.015.
- [80] C. Athanasekou, G. E. Romanos, S. K. Papageorgiou, G. K. Manolis, F. Katsaros, y P. Falaras, «Photocatalytic degradation of hexavalent chromium emerging contaminant via advanced titanium dioxide nanostructures», *Chem. Eng. J.*, vol. 318, pp. 171-180, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.06.033.
- [81] E. D. Mohamed Isa, K. Shameli, H. J. Ch'ng, N. W. Che Jusoh, y R. Hazan, «Photocatalytic degradation of selected pharmaceuticals using green fabricated zinc oxide nanoparticles», *Adv. Powder Technol.*, vol. 32, n.º 7, pp. 2398-2409, 2021, doi: 10.1016/j.apt.2021.05.021.
- [82] A. Maleki, F. Moradi, B. Shahmoradi, R. Rezaee, y S. M. Lee, «The photocatalytic removal of diazinon from aqueous solutions using tungsten oxide doped zinc oxide nanoparticles immobilized on glass substrate», *J. Mol. Liq.*, vol. 297, p. 111918, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111918.
- [83] E. Mousset y D. D. Dionysiou, «Photoelectrochemical reactors for treatment of water and wastewater: a review», *Environ. Chem. Lett.*, vol. 18, n.º 4, pp. 1301-1318, 2020, doi: 10.1007/s10311-020-01014-9.
- [84] G. Iervolino, I. Zammit, V. Vaiano, y L. Rizzo, *Limitations and Prospects for Wastewater Treatment by UV and Visible-Light-Active Heterogeneous Photocatalysis: A Critical Review*, vol. 378, n.º 1. Springer International Publishing, 2020.
- [85] V. T. Tan y L. T. Vinh, «Supported-Metal Oxide Nanoparticles-Potential Photocatalysts», *Photophysics, Photochem. Substit. React. - Recent Adv.*, jul. 2020, doi: 10.5772/INTECHOPEN.93238.
- [86] M. E. Borges, D. M. García, T. Hernández, J. C. Ruiz-Morales, y P. Esparza, «Supported Photocatalyst for Removal of Emerging Contaminants from Wastewater in a Continuous

- Packed-Bed Photoreactor Configuration», *Catal. 2015, Vol. 5, Pages 77-87*, vol. 5, n.º 1, pp. 77-87, feb. 2015, doi: 10.3390/CATAL5010077.
- [87] R. T. Pelegrini, R. S. Freire, N. Duran, y R. Bertazzoli, «Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: Process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach Kraft mill effluent», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, n.º 13, pp. 2849-2853, 2001, doi: 10.1021/es001784j.
- [88] N. K. Esvar, S. Adhikari, P. C. Ramamurthy, y G. Madras, «Efficient interfacial charge transfer through plasmon sensitized Ag@Bi₂O₃ hierarchical photoanodes for photoelectrocatalytic degradation of chlorinated phenols», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, n.º 5, pp. 3710-3723, 2018, doi: 10.1039/c7cp04888b.
- [89] H. Shao *et al.*, «Enhanced photoelectrocatalytic degradation of bisphenol a by BiVO₄ photoanode coupling with peroxymonosulfate», *J. Hazard. Mater.*, vol. 394, n.º August 2019, p. 121105, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121105.
- [90] H. Du *et al.*, «Synthesis of BiVO₄/WO₃ composite film for highly efficient visible light induced photoelectrocatalytic oxidation of norfloxacin», *J. Alloys Compd.*, vol. 787, pp. 284-294, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.390.
- [91] X. Meng y Z. Zhang, «Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches», *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 423, pp. 533-549, 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.07.030.
- [92] B. O. Orimolade y O. A. Arotiba, «Bismuth vanadate in photoelectrocatalytic water treatment systems for the degradation of organics: A review on recent trends», *J. Electroanal. Chem.*, vol. 878, 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114724.
- [93] Z.-T. Hu, S. K. Lua, X. Yan, y T.-T. Lim, «Nanostructured hexahedron of bismuth ferrite clusters: delicate synthesis processes and an efficient multiplex catalyst for organic pollutant degradation», *RSC Adv.*, vol. 5, n.º 106, pp. 86891-86900, 2015, doi: 10.1039/C5RA16409E.
- [94] T. Soltani y M. H. Entezari, «Sono-synthesis of bismuth ferrite nanoparticles with high photocatalytic activity in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation», *Chem. Eng. J.*, vol. 223, pp. 145-154, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.02.124.
- [95] L. Yao, H. Yang, Z. Chen, M. Qiu, B. Hu, y X. Wang, «Bismuth oxychloride-based materials for the removal of organic pollutants in wastewater», *Chemosphere*, vol. 273, p. 128576, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128576>.
- [96] A. Bouddouch *et al.*, «Customized synthesis of functional bismuth phosphate using different methods: photocatalytic and photoluminescence properties enhancement», *Nanotechnol. Environ. Eng.*, vol. 6, n.º 1, pp. 1-12, 2021, doi: 10.1007/s41204-020-00097-7.
- [97] J. G. Reynolds, J. S. Page, G. A. Cooke, y J. Pestovich, «A scanning electron microscopy study of bismuth and phosphate phases in bismuth phosphate process waste at Hanford», *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 304, n.º 3, pp. 1253-1259, 2015, doi: 10.1007/s10967-015-3980-1.
- [98] M. Sheng *et al.*, «Humidity sensing properties of bismuth phosphates», *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 166-167, pp. 642-649, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.03.030>.
- [99] C. Wang *et al.*, «A facile one-step solvothermal synthesis of bismuth phosphate-graphene nanocomposites with enhanced photocatalytic activity», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 435, pp. 156-163, 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2014.06.031.
- [100] W. K. Darkwah, B. B. Adormaa, M. K. Christelle Sandrine, y Y. Ao, «Modification strategies for

- enhancing the visible light responsive photocatalytic activity of the BiPO₄ nano-based composite photocatalysts», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, n.º 3, pp. 546-566, 2019, doi: 10.1039/c8cy02039f.
- [101] G. Li, Y. Ding, Y. Zhang, Z. Lu, H. Sun, y R. Chen, «Microwave synthesis of BiPO₄ nanostructures and their morphology-dependent photocatalytic performances», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 363, n.º 2, pp. 497-503, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.07.090.
- [102] S. E. Braslavsky *et al.*, «Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC recommendations 2011)», *Pure Appl. Chem.*, vol. 83, n.º 4, pp. 931-1014, 2011, doi: 10.1351/PAC-REC-09-09-36.
- [103] P. Lianos, «Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field», *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, n.º 2, pp. 575-590, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.083>.
- [104] J. C. Cardoso, T. M. Lizier, y M. V. B. Zanoni, «Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, n.º 1, pp. 96-102, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.005>.
- [105] M. F. Brugnera, M. Miyata, G. J. Zocolo, C. Q. Fujimura Leite, y M. V. Boldrin Zanoni, «A photoelectrocatalytic process that disinfects water contaminated with *Mycobacterium kansasii* and *Mycobacterium avium*», *Water Res.*, vol. 47, n.º 17, pp. 6596-6605, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.027>.
- [106] F. M. M. Paschoal, G. Pepping, M. V. B. Zanoni, y M. A. Anderson, «Photoelectrocatalytic Removal of Bromate Using Ti/TiO₂ Coated as a Photocathode», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n.º 19, pp. 7496-7502, oct. 2009, doi: 10.1021/es803366d.
- [107] N. Lu, S. Chen, H. Wang, X. Quan, y H. Zhao, «Synthesis of molecular imprinted polymer modified TiO₂ nanotube array electrode and their photoelectrocatalytic activity», *J. Solid State Chem.*, vol. 181, n.º 10, pp. 2852-2858, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.07.004>.
- [108] S. Wohlmuth da Silva, A. N. Arenhart Heberle, A. Pereira Santos, M. A. Siqueira Rodrigues, V. Pérez-Herranz, y A. Moura Bernardes, «Antibiotics mineralization by electrochemical and UV-based hybrid processes: evaluation of the synergistic effect», *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 40, n.º 26, pp. 3456-3466, 2019, doi: 10.1080/09593330.2018.1478453.
- [109] S. Wu y Y. H. Hu, «A comprehensive review on catalysts for electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of antibiotics», *Chem. Eng. J.*, vol. 409, n.º October 2020, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127739.
- [110] A. C. Lucilha, R. Afonso, P. R. C. Silva, L. F. Lepre, R. A. Ando, y L. H. Dall'Antonia, «ZnO prepared by solution combustion synthesis: Characterization and application as photoanode», *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 25, n.º 6, pp. 1091-1100, 2014, doi: 10.5935/0103-5053.20140085.
- [111] Y. M. Hunge, A. A. Yadav, M. A. Mahadik, V. L. Mathe, y C. H. Bhosale, «A highly efficient visible-light responsive sprayed WO₃/FTO photoanode for photoelectrocatalytic degradation of brilliant blue», *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 85, pp. 273-281, 2018, doi: 10.1016/j.jtice.2018.01.048.
- [112] F. Marken, A. N. Bondarchuk, y A. Luis, «Hematite photoelectrodes grown on porous CuO – Sb₂O₅ – SnO₂ ceramics for photoelectrochemical water splitting», vol. 221, n.º November 2020, 2021.
- [113] A. R. de Araujo Scharnberg *et al.*, «Porous ceramic supported TiO₂ nanoparticles: Enhanced

- photocatalytic activity for Rhodamine B degradation», *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 59, n.º 6, pp. 230-238, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.12.001>.
- [114] B. Araldi Silva, L. F. Belchior Ribeiro, S. Y. Gómez González, D. Hotza, R. de Fátima Peralta Muniz Moreira, y A. De Noni Junior, «SiOC and SiCN-based ceramic supports for catalysts and photocatalysts», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 327, p. 111435, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111435>.
- [115] S. Danwittayakul, M. Jaisai, T. Koottatep, y J. Dutta, «Enhancement of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Supported Zinc Oxide Nanorods/Zinc Stannate (ZnO/ZTO) on Porous Substrates», 2013, doi: 10.1021/ie4019726.
- [116] M. P. Gurrola, J. Gutiérrez, S. Rivas, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, y L. G. Arriaga, «Evaluation of the corrosion of Sb-doped SnO₂ supports for electrolysis systems», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, n.º 29, pp. 16763-16770, oct. 2014, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2014.02.156.
- [117] M. P. Gurrola, M. Guerra-Balcázar, L. Álvarez-Contreras, R. Nava, J. Ledesma-García, y L. G. Arriaga, «High surface electrochemical support based on Sb-doped SnO₂», *J. Power Sources*, vol. 243, pp. 826-830, 2013, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2013.06.078.
- [118] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao, y M. E. Orazem, «Electrochemical impedance spectroscopy», *Nat. Rev. Methods Prim.*, vol. 1, n.º 1, p. 41, 2021, doi: 10.1038/s43586-021-00039-w.
- [119] G. Roselló-Márquez, «Eliminación de pesticidas organofosforados mediante fotoelectrocatalisis», Universitat Politècnica de València, 2021.
- [120] A. Hankin, F. E. Bedoya-Lora, J. C. Alexander, A. Regoutz, y G. H. Kelsall, «Flat band potential determination: Avoiding the pitfalls», *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n.º 45, pp. 26162-26176, 2019, doi: 10.1039/c9ta09569a.
- [121] J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, M. J. Sánchez-Rivera, S. Mestre, y V. Pérez-Herranz, «Evaluation of new ceramic electrodes based on Sb-doped SnO₂ for the removal of emerging compounds present in wastewater», *Ceram. Int.*, vol. 44, n.º 2, pp. 2216-2222, feb. 2018, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2017.10.178.
- [122] Metler-Toledo AB, «UV-Vis Spectrophotometry -fundamentals and Application». 2019.
- [123] J. Mora-Gomez, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, y M. García-Gabaldón, «Electrochemical degradation of norfloxacin using BDD and new Sb-doped SnO₂ ceramic anodes in an electrochemical reactor in the presence and absence of a cation-exchange membrane», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 208, n.º May 2018, pp. 68-75, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.05.017.
- [124] Inamullah, S. Singh, S. Sharma, A. K. Yadav, y H. Gautam, «Estimation of norfloxacin in tablet dosage form by using UV-Vis spectrophotometer», *Der Pharm. Lett.*, vol. 4, n.º 6, pp. 1837-1842, 2012.
- [125] «Total Organic Carbon (TOC) - Water Quality Parameter Overview and Products | Hach». <https://www.hach.com/parameters/toc> (accedido may 18, 2022).
- [126] C. Pohl, «Ion chromatography», *Sep. Sci. Technol.*, vol. 6, n.º C, pp. 219-254, 2005, doi: 10.1016/S0149-6395(05)80052-2.
- [127] M. Z. Bruckner, «Ion Chromatography», *Microbial life - SERC Carleton*, 2022. https://serc.carleton.edu/microbelife/research_methods/biogeochemical/ic.html (accedido may 18, 2022).

- [128] M. T. Montañés, M. García-Gabaldón, L. Roca-Pérez, J. J. Giner-Sanz, J. Mora-Gómez, y V. Pérez-Herranz, «Analysis of norfloxacin ecotoxicity and the relation with its degradation by means of electrochemical oxidation using different anodes», *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 188, n.º October 2019, p. 109923, 2020, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109923.
- [129] «What does m/z mean? : SHIMADZU (Shimadzu Corporation)». <https://www.shimadzu.com/an/service-support/faq/gas-chromatograph-mass-spectrometry/mz/index.html> (accedido jun. 16, 2022).

PRESUPUESTO

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 49. Esquema seguido para la determinación del presupuesto del Trabajo Fin de Máster..... 83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 13. Listado de precios simples.....	84
Tabla 14. Cuadro de precios Mano de Obra	87
Tabla 15. Cuadro de precios Equipos.....	88
Tabla 16. Cuadro de precios Reactivos	89
Tabla 17. Cuadro de precios Material.....	91
Tabla 18. Determinación del Presupuesto de Ejecución Material.....	94
Tabla 19. Determinación del Presupuesto Base de Licitación	94

PRESUPUESTO

En la presente sección se determinará la inversión económica requerida para la realización del presente Trabajo Fin de Máster. Para ello, se presentarán los cuadros de precios con el conjunto de los elementos presupuestados. Los cuadros de precios que se incluyen son:

- Cuadro de precios de Mano de Obra
- Cuadro de precios de Equipos
- Cuadro de precios de Materiales
- Cuadro de precios de Reactivos

El esquema que se va a seguir en esta sección para presupuestar el TFM se presenta en la Figura 47 . Para la determinación del precio de cada uno de los componentes de los cuadros de precios mencionados anteriormente se determinará la medición y su precio unitario. Una vez determinada la medición, se obtendrá el Presupuesto Parcial, siendo éste el producto de la medición y el precio unitario. A partir de la suma de los Presupuestos Parciales se determinará el Presupuesto de Ejecución Material (PEM). Al PEM se le aplicará un 113 % de gastos generales. El presupuesto final del Trabajo se obtendrá aplicándole un 21 % de IVA al Presupuesto de Ejecución por Contrata.

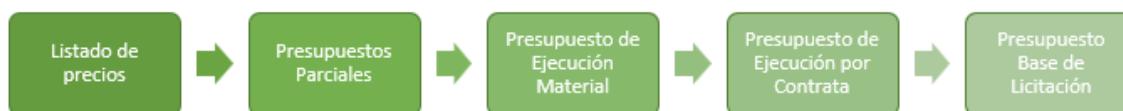


Figura 47. Esquema seguido para la determinación del presupuesto del Trabajo Fin de Máster

Las consideraciones que se han tenido en cuenta en la elaboración del Presupuesto han sido:

- El precio unitario de los equipos que se han empleado se ha calculado como una amortización del precio de adquisición (obtenido a partir de los precios de los equipos en el mercado). La vida útil que se ha aplicado a los equipos es de 5 años, con 200 días laborables y un uso diario de 8 horas. Por ejemplo, si un equipo cuesta 3000 €, su precio unitario será:

$$\text{Precio Unitario (€/h)} = \frac{3000 \text{ €}}{5 \text{ años} \cdot 200 \text{ días/año} \cdot 8 \text{ horas/día}} = 0.5 \text{ €/h}$$

- El importe de cada uno de los elementos de los distintos cuadros de precios se ha obtenido como el producto de la medición y el coste. Se define como medición la cantidad empleada en las unidades del elemento. Por ejemplo, si un equipo se emplea un total de 8 horas, su medición será 8.
- Los reactivos se han adquirido en Sigma-Aldrich [130] y Panreac [131].
- El material empleado en el análisis electroquímico (electrodos de referencia y contraelectrodos, entre otro) se ha adquirido en Metrohm [132] y Crison [133].

- El material de vidrio de laboratorio se ha adquirido en Labbox [134] y Vidrafoc [135].
- Al Presupuesto de Ejecución Material se la ha aplicado un porcentaje en concepto de Gastos Generales del 13 %. En este porcentaje se han incluido los gastos asociados a la energía empleada, el agua así como otros suministros. También se han incluido los gastos asociados al personal de apoyo.
- Se ha considerado un porcentaje de IVA del 21 %
- No se contempla el Beneficio Industrial dado que se trata de un proyecto ejecutado en una Universidad Pública.
- Se ha empleado MS Office para la elaboración del Trabajo. El precio unitario se ha calculado teniendo en cuenta que la licencia cuesta 99 € al año y el año tiene 365 días y 24 horas.

1. LISTADO DE PRECIOS SIMPLES

En la Tabla 13 se presenta el listado de precios empleado para la elaboración del presupuesto del Trabajo Fin de Máster.

Tabla 13. Listado de precios simples

Código	Unidad (ud)	Descripción	Coste (€/ud)
MANO DE OBRA			
O01	h	Graduada en Ingeniería Química	20.00
O02	h	Tutor Trabajo Fin de Máster	60.00
O03	h	Cotutora Trabajo Fin de Máster	60.00
EQUIPOS			
E01	h	Balanza de precisión	0.17
E02	h	Agitador magnético	0.05
E03	h	pH-metro	0.09
E04	h	Potenciostato Autolab PGSTAT302N	3.33
E05	h	Fuente de alimentación PeakTech	0.08
E06	h	Fuente lumínica Hamatsu Ligthinig Cure LC8 L9566-03A	0.5
E07	h	Espectrofotómetro UV/Vis Unicam UV4-200	1.25
E08	h	Medidor Carbono Orgánico Total Shimadzu TNM-L ROHS	3.67
E09	h	Cromatógrafo Iónico Metrohm 833 Basic IC y accesorios	3.33
E10	h	Cromatógrafo HPLC Agilent 1290 Infinity y accesorios	8.33
E11	h	Ordenador portátil "HP 15s-fq2115ns"	0.11
E12	h	Licencia Office 365	0.01
REACTIVOS			
R01	kg	Sodio Sulfato anhidro (Reag. USP) para análisis, ACS, ISO	39.50

Caracterización electroquímica de un electrodo cerámico con recubrimiento fotoactivo de fosfato de bismuto: aplicación a la degradación de un contaminante orgánico emergente

Código	Unidad (ud)	Descripción	Coste (€/ud)
R02	kg	Norfloxacino, estándar analítico, ≥98%	54.80
R03	kg	Sodio Carbonato anhidro (Reag. USP, Ph. Eur.) para análisis, ACS	104.40
R04	kg	Sodio Hidrógeno Carbonato (USP, BP, Ph. Eur.) puro, grado farma	28.40
R05	kg	Sodio Tiosulfato 5-hidrato (Reag. USP) para análisis, ACS	36.10
R06	kg	Potasio Yoduro para análisis, ACS, ISO	557.60
R07	kg	Ácido Sulfúrico 96% (Reag. Ph. Eur.) para análisis, ISO	28.30
R08	kg	Ácido Clorhídrico 37% (Reag. USP) para análisis, ACS, ISO	23.90
R09	L	HNO ₃ 17 mM y ácido dipicolínico 17 mM en agua, eluyente concentrado IC (10x) para Metrosep C 6	57.20
R10	L	Solución de ácido acético, adecuada para HPLC	536.00
R11	L	Acetonitrilo, adecuado para HPLC, grado gradiente, ≥99.9%	160.00
R12	L	Almidón solución 1% (Reag. Ph. Eur.) para análisis volumétrico	44.70
MATERIAL			
M01	ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato 25 ml	10.78
M02	ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato 50 ml	8.50
M03	ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato 250 ml	15.40
M04	ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato de 1000 ml	21.73
M05	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 10 ml	18.92
M06	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 50 ml	24.45
M07	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 100 ml	22.12
M08	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 200 ml	4.50
M09	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 250 ml	4.00
M10	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 500 ml	6.30
M11	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 2000 ml	19.60
M12	ud	Reactor de cuarzo de 250 ml	27.71

Caracterización electroquímica de un electrodo cerámico con recubrimiento fotoactivo de fosfato de bismuto: aplicación a la degradación de un contaminante orgánico emergente

Código	Unidad (ud)	Descripción	Coste (€/ud)
M13	ud	Cubeta de cuarzo para espectrofotómetro UV/Vis	87.06
M14	ud	Pipeta graduada de vidrio de 10 ml	1.41
M15	ud	Pipeta graduada de vidrio de 25 ml	4.30
M16	ud	Bureta de 50 ml	16.74
M17	ud	Vial de vidrio con boca de rosca	0.11
M18	ud	Viales de 2 ml para análisis HPLC	0.50
M19	ud	Micropipeta de 5 ml	381.96
M20	ud	Pera de goma para pipeta	4.75
M21	ud	Punta de micropipeta de 5 ml	1.30
M22	ud	Pipeta pasteur de 3 ml de polietileno	0.02
M23	ud	Bote de plástico de 25 ml	0.50
M24	ud	Viales de plástico para cromatografía iónica	1.40
M25	ud	Bandeja de plástico	18.10
M26	ud	Capilar de Haber-Luggin	13.41
M27	m ²	Adhesivo reductor de superficie	0.18
M28	ud	Imán magnético plano recubierto de PFTE	1.54
M29	ud	Varilla recoge imanes de PFTE	11.92
M30	ud	Espátula de cuchara plana	1.24
M31	ud	Soporte de pie de plato	13.54
M32	ud	Pinza universal	6.39
M33	ud	Nuez	3.17
M34	ud	Electrodo de hoja de platino	200.00
M35	ud	Electrodo de acero inoxidable	15.80
M36	ud	Electrodo cerámico con recubrimiento de fosfato de bismuto	25.70
M37	ud	Electrodo de referencia Ag/AgCl 3 M	118.50
M38	ud	Cable de conexión banana-banana	5.58
M39	ud	Hilo de platino	231.00
M40	ud	Multímetro	33.18
M41	ud	Guantes de nitrilo (100 unidades)	23.90

2. PRESUPUESTO PARCIAL

La elaboración del presupuesto parcial del Trabajo se realizará a partir del desarrollo de los cuadros de precios de cada una de las partes que integran su realización. Dentro de estos se encuentran la mano de obra, los equipos y los reactivos.

2.1. CUADRO DE PRECIOS MANO DE OBRA

Tabla 14. Cuadro de precios Mano de Obra

Código	Unidad (ud)	Descripción	Medición (ud)	Coste (€/ud)	Importe (€)
O01	h	Graduada en Ingeniería Química	200	20	4000
O02	h	Tutor Trabajo Fin de Máster	80	60	4800
O03	h	Cotutora Trabajo Fin de Máster	80	60	4800
TOTAL					13600

Total Mano de Obra: 13600 €.

El coste total de la Mano de Obra del Trabajo Fin de Máster asciende a un total de: **TRECE MIL SEIS CIENTOS EUROS.**

2.2. CUADRO DE PRECIOS EQUIPOS

Tabla 15. Cuadro de precios Equipos

Código	Unidad (ud)	Descripción	Medición (ud)	Coste (€/ud)	Importe (€)
E01	h	Balanza de precisión	0.50	0.17	0.08
E02	h	Agitador magnético	50.00	0.05	2.73
E03	h	pH-metro	0.50	0.09	0.04
E04	h	Potenciostato Autolab PGSTAT302N	30.00	3.33	100.00
E05	h	Fuente de alimentación PeakTech	50.00	0.08	3.84
E06	h	Fuente lumínica Hamatsu Ligthinig Cure LC8 L9566- 03A	30.00	0.38	11.25
E07	h	Espectrofotómetro UV/Vis Unicam UV4-200	6.50	1.25	8.13
E08	h	Medidor Carbono Orgánico Total Shimadzu TNM-L R- OHS	78.00	3.67	286.00
E09	h	Cromatógrafo Iónico Metrohmm 833 Basic IC y accesorios	110.50	3.33	368.33
E10	h	Cromatógrafo HPLC Agilent 1290 Infinity y accesorios	111.00	8.33	925.00
E11	h	Ordenador portátil "HP 15s-fq2115ns"	200	0.11	22.00
E12	h	Licencia Office 365	200	0.02	4.00
TOTAL					1731.40

Total Equipos: 1731.40 €.

El coste de Equipos del Trabajo Fin de Máster asciende a un total de: **MIL SETECIENTOS TREINTA Y UN EUROS CON CUARENTA CÉNTIMOS.**

2.3. CUADRO DE PRECIOS REACTIVOS

Tabla 16. Cuadro de precios Reactivos

Código	Unidad (ud)	Descripción	Medición (ud)	Coste (€/ud)	Importe (€)
R01	kg	Sodio Sulfato anhidro (Reag. USP) para análisis, ACS, ISO	0.0065	39.50	0.26
R02	kg	Norfloxacino, estándar analítico, ≥98%	0.00033	54.80	0.02
R03	kg	Sodio Carbonato anhidro (Reag. USP, Ph. Eur.) para análisis, ACS	0.00048	104.40	0.05
R04	kg	Sodio Hidrógeno Carbonato (USP, BP, Ph. Eur.) puro, grado farma	0.001176	28.40	0.03
R05	kg	Sodio Tiosulfato 5-hidrato (Reag. USP) para análisis, ACS	0.0008	36.10	0.03
R06	kg	Potasio Yoduro para análisis, ACS, ISO	0.02	557.60	11.15
R07	kg	Ácido Sulfúrico 96% (Reag. Ph. Eur.) para análisis, ISO	0.0086	28.30	0.24
R08	kg	Ácido Clorhídrico 37% (Reag. USP) para análisis, ACS, ISO	0.0013	23.90	0.03
R09	L	HNO ₃ 17 mM y ácido dipicolínico 17 mM en agua, eluyente concentrado IC (10x) para Metrosep C 6	1.4	57.20	80.08
R10	L	Solución de ácido acético, adecuada para HPLC	0.0004	536	0.21

Caracterización electroquímica de un electrodo cerámico con recubrimiento fotoactivo de fosfato de bismuto: aplicación a la degradación de un contaminante orgánico emergente

Código	Unidad (ud)	Descripción	Medición (ud)	Coste (€/ud)	Importe (€)
R11	L	Acetonitrilo, adecuado para HPLC, grado gradiente, ≥99.9%	2	160	320.00
R12	L	Almidón solución 1% (Reag. Ph. Eur.) para análisis volumétrico	0.005	44.70	0.22
TOTAL					412.33

Total Reactivos: 412.33 €

El coste de Reactivos del Trabajo Fin de Máster asciende a un total de: **CUATROCIENTOS DOCE EUROS CON TREINTA Y TRES CÉNTIMOS.**

2.4. CUADRO DE PRECIOS MATERIAL

Tabla 17. Cuadro de precios Material

Código	Unidad (ud)	Descripción	Medición (ud)	Coste (€/ud)	Importe (€)
M01	ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato 25 ml	1.00	10.78	10.78
M02	ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato 50 ml	1.00	8.50	8.50
M03	ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato 250 ml	1.00	15.40	15.40
M04	ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato de 1000 ml	1.00	21.73	21.73
M05	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 10 ml	1.00	18.92	18.92
M06	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 50 ml	1.00	24.45	24.45
M07	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 100 ml	1.00	22.12	22.12
M08	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 200 ml	1.00	4.50	4.50
M09	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 250 ml	1.00	4.00	4.00
M10	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 500 ml	1.00	6.30	6.30
M11	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 2000 ml	1.00	19.60	19.60
M12	ud	Reactor de cuarzo de 250 ml	2.00	27.71	55.42
M13	ud	Cubeta de cuarzo para espectrofotómetro UV/Vis	2.00	87.06	174.12

Caracterización electroquímica de un electrodo cerámico con recubrimiento fotoactivo de fosfato de bismuto: aplicación a la degradación de un contaminante orgánico emergente

Código	Unidad (ud)	Descripción	Medición (ud)	Precio (€/ud)	Importe (€)
M14	ud	Pipeta graduada de vidrio de 10 ml	1.00	1.41	1.41
M15	ud	Pipeta graduada de vidrio de 25 ml	1.00	4.30	4.30
M16	ud	Bureta de 50 ml	1.00	16.74	16.74
M17	ud	Vial de vidrio con boca de rosca	30.00	0.11	3.30
M18	ud	Viales de 2 ml para análisis HPLC	130.00	0.50	65.00
M19	ud	Micropipeta de 5 ml	1.00	381.96	381.96
M20	ud	Pera de goma para pipeta	1.00	4.75	4.75
M21	ud	Punta de micropipeta de 5 ml	100.00	1.30	130.00
M22	ud	Pipeta Pasteur de 3 ml de polietileno	100.00	0.02	2.00
M23	ud	Bote de plástico de 25 ml	30.00	0.50	15.00
M24	ud	Viales de plástico para cromatografía iónica	30.00	1.40	42.00
M25	ud	Bandeja de plástico	1.00	18.10	18.10
M26	ud	Capilar de Haber-Luggin	1.00	13.41	13.41
M27	m ²	Adhesivo reductor de superficie	0.01	0.18	0.00
M28	ud	Imán magnético plano recubierto de PFTE	1.00	1.54	1.54
M29	ud	Varilla recoge imanes de PFTE	1.00	11.92	11.92
M30	ud	Espátula de cuchara plana	1.00	1.24	1.24
M31	ud	Soporte de pie de plato	2.00	13.54	27.08
M32	ud	Pinza universal	5.00	6.39	31.95
M33	ud	Nuez	5.00	3.17	15.85
M34	ud	Electrodo de hoja de platino	1.00	200.00	200.00
M35	ud	Electrodo de acero inoxidable	1.00	15.80	15.80
M36	ud	Electrodo cerámico con recubrimiento de fosfato de bismuto	1.00	25.70	25.70
M37	ud	Electrodo de referencia Ag/AgCl 3 M	1.00	118.50	118.50

Caracterización electroquímica de un electrodo cerámico con recubrimiento fotoactivo de fosfato de bismuto: aplicación a la degradación de un contaminante orgánico emergente

Código	Unidad (ud)	Descripción	Medición (ud)	Precio (€/ud)	Importe (€)
M38	ud	Cable de conexión banana-banana	5.00	5.58	27.90
M39	ud	Hilo de platino	0.05	231.00	11.55
M40	ud	Multímetro	2.00	33.18	66.36
M41	ud	Guantes de nitrilo (100 unidades)	1.00	23.90	23.90
TOTAL					1663.10

Total Material: 1663.10 €

El coste de Material del Trabajo Fin de Máster asciende a un total de: **MIL SEISCIENTOS SESENTA Y TRES EUROS CON DIEZ CÉNTIMOS.**

3. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL Y PRESUPUESTO BASE DE LICITACIÓN

El Presupuesto de Ejecución Material se determina como la suma de los Presupuestos Parciales. Este se determina en la Tabla 18.

Tabla 18. Determinación del Presupuesto de Ejecución Material

TOTAL MANO DE OBRA (€)	13600
TOTAL EQUIPOS (€)	1731.40
TOTAL REACTIVOS (€)	412.33
TOTAL MATERIAL (€)	1663.10
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL, PEM (€)	17406.83

El Presupuesto de Ejecución Material del Trabajo Fin de Máster asciende a un total de: **DIECISIETE MIL CUATROCIENTOS SEIS EUROS CON OCHENTA Y TRES CÉNTIMOS.**

Al Presupuesto de Ejecución Material se le suma un 13 % en concepto de Gastos generales para determinar el Presupuesto de Ejecución por Contrata, PEC. A este último se le aplicará el 21 % de IVA. El Presupuesto Base de Licitación se calcula como la suma de los conceptos anteriores. Los resultados se presentan en la Tabla 19.

Tabla 19. Determinación del Presupuesto Base de Licitación

PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL, PEM (€)	17406.83
13 % GASTOS GENERALES (€)	2262.88
PEC = PEM + GASTOS GENERALES	19669.71
21 % IVA (€)	4130.64
PRESUPUESTO BASE DE LICITACIÓN, PBL (€)	23800.35

El Presupuesto Base de Licitación del Trabajo Fin de Máster asciende a un total de: **VEINTITRÉS MIL OCHOCIENTOS EUROS CON TREINTA Y CINCO CÉNTIMOS.**

REFERENCIAS

- [129] «Merck | Spain». <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es> (accedido jun. 22, 2022).
- [130] «Página principal - ITW Reagents». <https://www.itwreagents.com/iberia/es/home> (accedido jun. 22, 2022).
- [131] «Metrohm Spain». https://www.metrohm.com/es_es.html (accedido jun. 22, 2022).
- [132] «Crison Instruments». <https://www.crisoninstruments.com/> (accedido jun. 22, 2022).
- [133] «Material de laboratorio - Labbox España». <https://esp.labbox.com/> (accedido jul. 01, 2022).
- [134] «Vidrafoc - Página principal». <https://www.vidrafoc.com/> (accedido jun. 22, 2022).