



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio de degradación simultánea mediante
electrooxidación de tres fármacos: Atenolol, Ibuprofeno y
Norfloxacino

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Química

AUTOR/A: Patiño Cantero, Ignacio

Tutor/a: Martí Calatayud, Manuel César

Cotutor/a: Giner Sanz, Juan José

Cotutor/a externo: CARRILLO ABAD, JORDI

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

RESUMEN

En las últimas décadas se ha detectado un aumento de la cantidad de medicamentos presentes tanto en las aguas naturales como en los efluentes provenientes de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs). Muchos de ellos son tóxicos y recalcitrantes, lo cual les hace resistentes a los tratamientos convencionales de las EDARs. Por estos motivos, son considerados contaminantes de preocupación emergente (CEs). El uso excesivo de estas sustancias y su difícil eliminación conlleva su progresiva acumulación en el ciclo hídrico. Como consecuencia, los CEs se acaban introduciendo en pequeñas concentraciones en los organismos vivos, lo cual supone un problema tanto para la salud humana, como para los ecosistemas

En el ámbito de la UE la implantación de procesos de eliminación de CEs está en permanente discusión, y por tanto, es necesario llevar a cabo avances científicos en estas tecnologías. Esto, sumado a que hasta la fecha hay pocos trabajos que hayan estudiado la degradación simultánea de varios fármacos en mezclas multicomponente mediante electrooxidación avanzada, motiva la realización de este TFM.

El objetivo principal de este TFM es el estudio del proceso electroquímico de electrooxidación avanzada aplicado a la eliminación de una mezcla de tres contaminantes emergentes pertenecientes a la familia de los fármacos: Atenolol, Ibuprofeno y Norfloxacino, utilizando un ánodo de diamante dopado con boro (DDB). Los medicamentos empleados son representativos de las principales familias que se encuentran en las aguas reales: antiinflamatorios no esteroideos (Ibuprofeno), beta-bloqueantes (Atenolol) y antibióticos (Norfloxacino).

En primer lugar, se realizaron voltametrías cíclicas en presencia de cada contaminante para comprobar si hay indicios de oxidación directa; y también, en ausencia de contaminantes para verificar si se generan otras especies oxidantes a partir del electrolito soporte.

En segundo lugar, se realizaron experimentos de degradación con mezclas de los tres fármacos utilizando un ánodo de DDB. Se estudió la influencia de dos parámetros de operación: la densidad de corriente aplicada y la concentración inicial de los tres contaminantes escogidos. Para evaluar el proceso de degradación, además del grado de mineralización y la cinética del proceso de mineralización, también se obtuvieron los parámetros relacionados con el consumo energético, como la eficacia de corriente de mineralización y el consumo energético específico. Finalmente, se realizó un análisis de los subproductos de degradación detectados mediante cromatografía iónica.

Palabras Clave: Atenolol, Contaminantes emergentes, DDB, Degradación, Electrooxidación, Ibuprofeno, Norfloxacino

Estudio de degradación simultánea mediante electrooxidación de tres fármacos: Atenolol,
Ibuprofeno y Norfloxacin

RESUM

En les últimes dècades s'ha detectat un augment de la quantitat de medicaments presents tant en les aigües naturals com en els efluentos provinents de les estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR). Molts d'ells són tòxics i recalcitrants, la qual cosa els fa resistents als tractaments convencionals de les estacions depuradores municipals. Per estos motius, són considerats contaminants de preocupació emergent (CEs). L'ús excessiu d'estes substàncies comporta la seua progressiva acumulació en el cicle hídric. Com a conseqüència, els CE s'acaben introduint en xicotetes concentracions en els organismes vius, la qual cosa suposa un problema tant per a la salut humana, com per als ecosistemes.

En l'àmbit de la UE la implantació de processos d'eliminació de CE està en permanent discussió, i per tant, és necessari dur a terme avanços científics en estes tecnologies. Això, sumat al fet que fins a la data hi ha pocs treballs que hagen estudiat la degradació simultània de diversos fàrmacs en mescles multicomponent mitjançant electrooxidació avançada, motiva la realització d'este TFM.

L'objectiu principal d'este TFM és l'estudi del procés electroquímic d'electrooxidació avançada aplicat a l'eliminació d'una mescla de tres contaminants emergents pertanyents a la família dels fàrmacs: Atenolol, Ibuprofèn i Norfloxacin, utilitzant un ànode de diamant dopat amb bor (DDB). Els medicaments emprats són representatius de les principals famílies que es troben en les aigües reals: antiinflamatoris no esteroïdals (Ibuprofèn), bloquejadors β (Atenolol) i antibiòtics (Norfloxacin).

En primer lloc, es van realitzar voltametries cícliques en presència de cada contaminant per a comprovar si hi ha indicis d'oxidació directa; i també, en absència de contaminants per a verificar si es generen altres espècies oxidants a partir de l'electròlit suport.

En segon lloc, es van realitzar experiments de degradació amb mescles dels tres fàrmacs utilitzant ànodes (DDB). Es va estudiar la influència de dos paràmetres d'operació: la densitat de corrent aplicada i la concentració inicial dels tres contaminants triats. Per a avaluar el procés de degradació, a més del grau de mineralització i la cinètica del procés de mineralització, també s'han obtingut paràmetres relacionats amb el consum energètic, com l'eficàcia de corrent de mineralització i el consum energètic específic. Finalment, es realitza una anàlisi dels subproductes de degradació detectats mitjançant cromatografia iònica.

Paraules clau: Atenolol, Contaminants emergents, DDB, Degradació, Electrooxidació, Ibuprofèn, Norfloxacin

Estudio de degradación simultánea mediante electrooxidación de tres fármacos: Atenolol,
Ibuprofeno y Norfloxacin

ABSTRACT

In recent decades, an increase in the amount of pharmaceuticals present both, in natural waters and in effluents from wastewater treatment plants (WWTPs), has been detected. Many of them are toxic and recalcitrant, which makes them resistant to conventional treatments at WWTPs. For these reasons, they are considered pollutants of emerging concern (ECs). The excessive use of these substances leads to their progressive accumulation in the water cycle. As a consequence, ECs end up being introduced in small concentrations into living organisms, what poses a problem for both, human health and ecosystems.

At the EU level, the implementation of EC elimination processes is under constant discussion, and therefore, it is necessary to research on these technologies. This, added to the fact that to date there are few works that have studied the simultaneous degradation of several drugs in multicomponent mixtures through advanced electrooxidation, motivates this TFM.

The main goal of this TFM is to study the application of advanced electrooxidation to the elimination of a mixture of three emerging contaminants belonging to the drugs family: Atenolol, Ibuprofen and Norfloxacin, using a boron-doped diamond (BDD) anode. The pharmaceuticals used are representative of the main families found in real waters: non-steroidal anti-inflammatory drugs (Ibuprofen), beta-blockers (Atenolol) and antibiotics (Norfloxacin). First, cyclic voltammetry was performed in the presence of each contaminant to check for signs of direct oxidation; and also, in the absence of contaminants to verify if other oxidizing species are generated from the supporting electrolyte.

Secondly, degradation experiments were performed with mixtures of the three drugs using BDD anodes. The influence of two operation parameters was studied: the applied current density and the initial concentration of the three contaminants. To evaluate the degradation process, in addition to the degree of mineralization and the kinetics of the mineralization process, parameters related to energy consumption have also been obtained, such as mineralization current efficiency and specific energy consumption.

Finally, an analysis of the degradation byproducts was carried out by ion chromatography.

Keywords: Atenolol, BDD, Degradation, Emerging contaminants, Electrooxidation, Ibuprofen, Norfloxacin

Estudio de degradación simultánea mediante electrooxidación de tres fármacos: Atenolol,
Ibuprofeno y Norfloxacin

ÍNDICE

1 DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFM

- Memoria
- Presupuesto

2 ÍNDICE DE LA MEMORIA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1 Importancia del agua.....	1
2 Contaminantes emergentes.....	4
2.1 Fármacos.....	7
2.2 Productos de higiene y cuidado personal.....	10
2.3 Pesticidas.....	10
2.4 Nanopartículas.....	11
2.5 Hormonas.....	12
2.6 Retardantes de llama.....	12
2.7 Surfactantes.....	13
2.8 Drogas.....	14
3 Eliminación de contaminantes emergentes en una estación depuradora de aguas residuales.....	15
3.1 Pretratamiento.....	16
3.2 Tratamiento primario.....	16
3.3 Tratamiento secundario.....	17
3.4 Tratamiento terciario.....	19
3.4.1 Adsorción.....	20
3.4.2 Procesos de membrana.....	21
3.4.3 Procesos de oxidación avanzada.....	23
4 Electrooxidación avanzada.....	24

4.1	Fundamentos.....	24
4.2	Influencia del material del ánodo	26
CAPÍTULO 2. OBJETIVO DEL TRABAJO Y RELACIÓN CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE		29
1	Objetivos	29
2	Relación de los objetivos de desarrollo sostenible con el TFM	30
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		33
1	Contaminantes seleccionados para los estudios de degradación	33
1.1	Atenolol	33
1.2	Ibuprofeno.....	34
1.3	Norfloxacin	35
2	Voltametrías cíclicas.....	37
2.1	Procedimiento experimental.....	37
3	Ensayos de electrooxidación de los contaminantes emergentes	40
3.1	Procedimiento experimental de los ensayos destinados a estudiar el efecto de intensidad aplicada.	40
3.2	Procedimiento experimental de los ensayos de electrolisis con distinta concentración inicial	44
3.3	Técnicas analíticas empleadas	45
3.3.1	Determinación del carbono orgánico total	45
3.3.2	Cromatografía iónica	46
4	Parámetros del proceso de degradación	47
4.1	Porcentaje de mineralización.....	47
4.2	Eficacia de corriente de mineralización	48
4.3	Consumo energético específico	49
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		51
1	Caracterización electroquímica del electrodo	51
1.1	Obtención del potencial de descarga del oxígeno y anchura de la ventana electroquímica mediante voltametría	51
2	Estudio voltamétrico en presencia de los contaminantes	52
2.1	Estudio voltamétrico del electrolito soporte	52
2.2	Estudio voltamétrico del Atenolol.....	54
2.3	Estudio voltamétrico del Norfloxacin.....	55
2.4	Estudio voltamétrico del Ibuprofeno	57

3	Ensayos de degradación de los contaminates	58
3.1	Efecto de la intensidad de corriente aplicada.....	59
3.1.1	Evolución del COT y del grado de mineralización	59
3.1.2	Evolución de los parámetros energéticos: ECM y E_c	64
3.1.3	Evolución de los iones formados durante la degradación	69
3.2	Efecto de la concentración inicial de contaminante	74
3.2.1	Evolución del COT y del grado de mineralización	74
3.2.2	Evolución de los parámetros energéticos: ECM y E_c	76
3.2.3	Evolución de los iones formados durante la degradación	78
	CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	83
	BIBLIOGRAFÍA.....	85

3 ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

	PRESUPUESTO	1
1	Presupuesto de elaboración del Trabajo Final de Máster	1
1.1	Presupuestos parciales.....	2
1.1.1	Cuadro de precios Mano de Obra	2
1.1.2	Cuadro de precios de Equipos e Instrumentación	2
1.1.3	Cuadro de precios de Materiales y Reactivos	4
1.1.4	Cuadro de precios parcial de la Gestión de Residuos	7
1.2	Presupuesto de ejecución material, por contrata y base de licitación	7
	BIBLIOGRAFÍA.....	9

Estudio de degradación simultánea mediante electrooxidación de tres fármacos: Atenolol,
Ibuprofeno y Norfloxacin

MEMORIA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1 IMPORTANCIA DEL AGUA

El agua es indispensable para la existencia de los seres vivos. Tanto es así que, por ejemplo, el agua representa casi dos terceras partes del peso corporal de una persona (Vilaplana Batalla, 2010).

El agua tiene diversas funciones vitales (Calleja, 2023), entre las cuales, cabe destacar que:

- Actúa como disolvente universal, permitiendo el transporte y disolución (verdadera o coloidal) de la mayoría de las sustancias biológicas (nutrientes, biomoléculas, sustancias de desecho, etc.).
- Permite la regulación de la temperatura corporal a través del sudor.
- Actúa como amortiguador mecánico protegiendo órganos vitales y reduciendo la fricción en las articulaciones.
- Es el medio en el que transcurren las reacciones bioquímicas y, además, funciona como reactivo en muchas de estas reacciones: hidrólisis de biomoléculas, ciclo de Krebs, fijación del carbono en la fotosíntesis (ciclo Calvin), etc.

Además de estas funciones, el agua también es fundamental en muchas actividades esenciales como la circulación sanguínea, la excreción y la reproducción (Kılıç, 2020).

Asimismo, el agua es necesaria para el crecimiento y desarrollo de los países y de su economía.

A nivel mundial, tal como se puede ver en la Figura 1. a, la agricultura es la actividad a la que se destina la mayor parte del agua extraída (69%), seguida del sector industrial (19%) y el uso doméstico (12%). Estos porcentajes varían según el nivel de desarrollo de cada país: cuanto mayor es el grado de desarrollo, el porcentaje destinado a la industria y al uso doméstico aumenta (UNESCO, 2021). En países desarrollados y muy industrializados, como Alemania (Figura 1 b), prima el agua destinada a la industria (62.08%) y a la generación de energía, mientras que el uso agrícola de agua en este país apenas supera el 1.4% del total. Por el contrario, en Marruecos, que es un país con un nivel de desarrollo menor y con un escaso tejido industrial, la agricultura acapara la mayor parte del agua. Además, el porcentaje de agua municipal es aproximadamente tres veces inferior a Alemania, lo que pone de manifiesto que no toda la población tiene acceso al agua. Como se puede ver, la cantidad de agua destinada a cada sector dentro de un país está estrechamente relacionada con el grado de desarrollo e industrialización del mismo, lo que pone de manifiesto la importancia del agua en las economías.

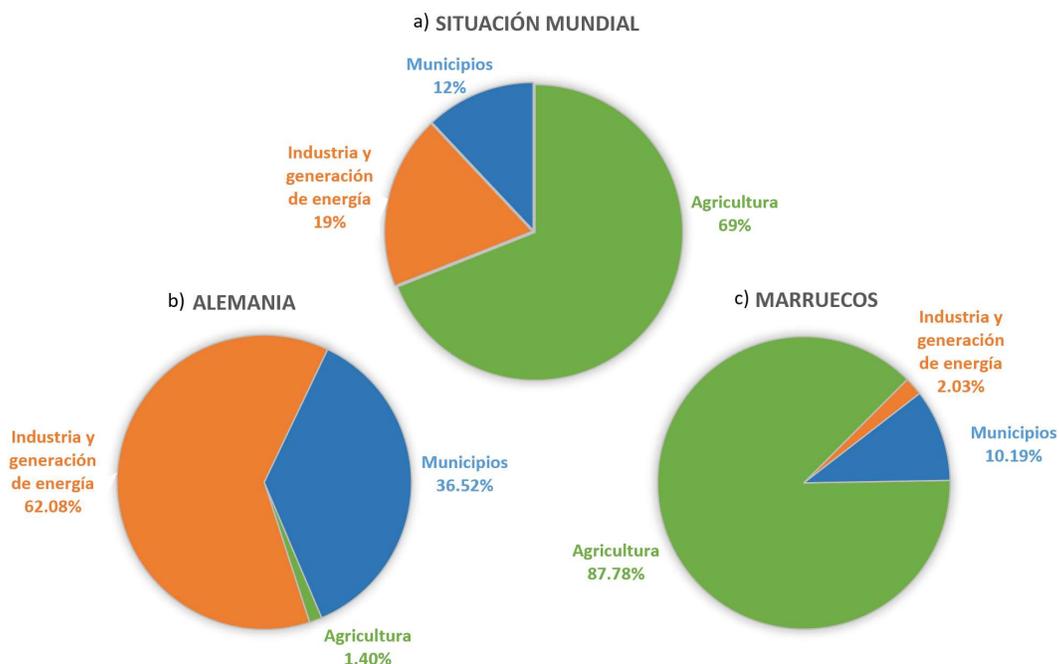


Figura 1. Uso del agua dulce superficial y subterránea en: a) mundo, b) Alemania y c) Marruecos. Elaborado a partir de (FAO, 2023).

La Figura 2 muestra cómo se distribuye el agua de la hidrosfera entre sus diferentes compartimentos. En esta figura se puede ver que, a pesar de la gran cantidad de agua que existe en el planeta ($1\ 386\ 000\ 000\ \text{m}^3$) (Aqua, 2023), solo un pequeño porcentaje es agua dulce (2.5%); el resto es agua salada no apta para el consumo humano. Además, la mayor parte del agua dulce se encuentra congelada en glaciares, icebergs y en el suelo (77.0%), el 22% son aguas subterráneas y el restante (1%) es el agua superficial y atmosférica. De este 1%, las aguas superficiales de fácil acceso son los ríos y lagos, que significan el 0.4% y 60.8%, respectivamente. Estas aguas superficiales, que tan solo representan el 0.3% del agua terrestre, son la principal fuente de suministro de agua dulce a la población.

Se hace patente que el agua dulce disponible para su utilización por el ser humano es limitada. A esto se le suma el problema del aumento de la demanda de agua como consecuencia del aumento de la población. Autores como Burek han estimado que el consumo de agua a nivel global aumenta a un ritmo del 1% anual, lo que para el año 2050 resultará en un aumento de entre el 20 y 30% del consumo actual (Burek, 2016), acentuando el estrés hídrico.

Los efectos del cambio climático reducen aún más las reservas de agua, debido al incremento de la temperatura de la superficie terrestre y a la disminución de las precipitaciones.

Por otro lado, el problema de la contaminación del agua agrava el de la escasez, ya que genera efectos perjudiciales tanto para la salud humana como para los ecosistemas. El rápido crecimiento que han experimentado muchos países ha provocado un gran desarrollo de actividades como el transporte, la agricultura, la industria, la construcción, etc.

El crecimiento de estas actividades, junto con el aumento de la calidad de vida (aumento del consumo), son los responsables del alto grado de contaminación que sufren las aguas hoy en día. Se estima que el 80% de las aguas municipales y residuales provenientes de estas actividades se vierten directamente, sin tratamiento alguno, a los cauces naturales y los mares, contaminándolos (UNESCO, 2021).

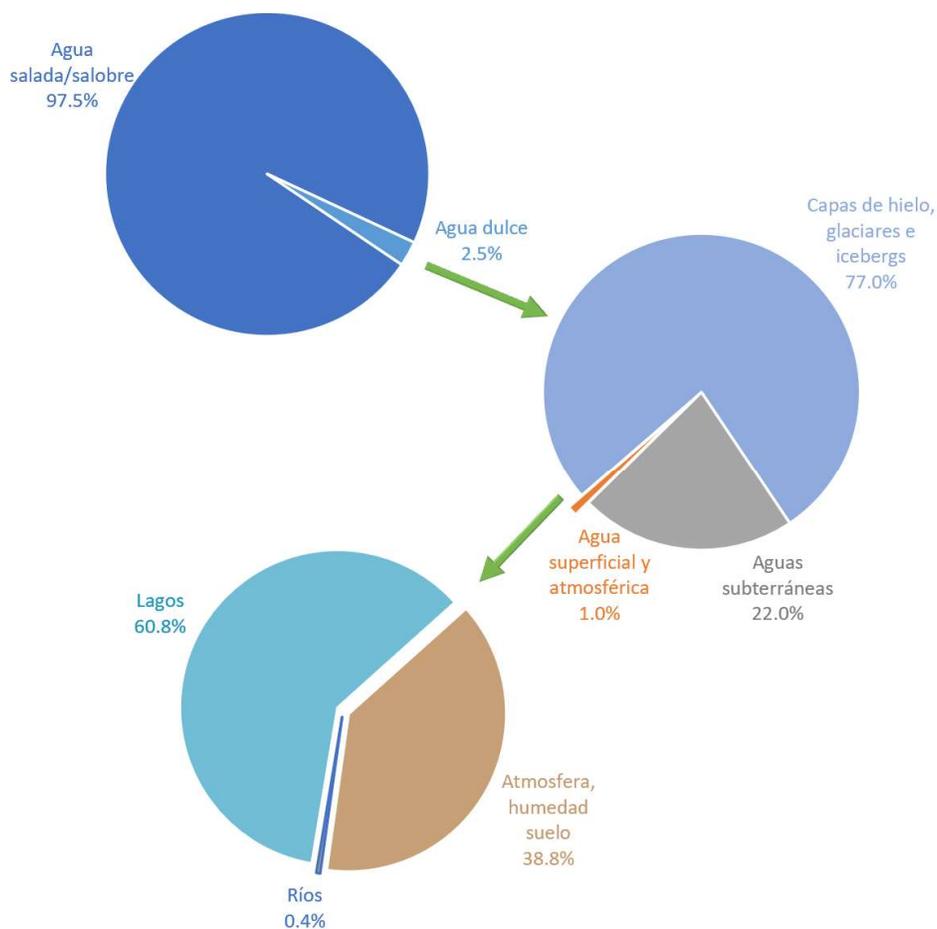


Figura 2. distribución del agua en la tierra. Elaboración propia a partir de (Nace, 1967) y (Survey, 1984).

Es de señalar que no solamente se produce contaminación por el vertido directo de aguas residuales, ya que incluso tras tratar estas aguas en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs), sigue habiendo contaminantes presentes en el agua de los efluentes. Además, la eficacia de las EDARs convencionales se reduce considerablemente cuando se trata de sustancias recalcitrantes como son los contaminantes emergentes orgánicos (Lopez, 2022). Por este motivo, en las últimas décadas, los investigadores han centrado su atención en el estudio de nuevas técnicas de eliminación de CEs.

2 CONTAMINANTES EMERGENTES

Los contaminantes emergentes (CEs) son un grupo amplio y heterogéneo de sustancias químicas, tanto inorgánicas como orgánicas, no necesariamente nuevas, cuya presencia en aguas residuales se ha detectado hace relativamente pocos años, gracias al desarrollo de técnicas de análisis como la espectrofotometría de masas acoplada a la cromatografía de gases o líquida.

Algunas instituciones, como la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés), sustituyen el término de “contaminantes emergentes” por el de “contaminantes de preocupación emergente” con el fin de remarcar que no se trata exclusivamente de productos químicos nuevos, sino que también se incluyen en este grupo, contaminantes que se conocen desde hace décadas, pero cuya presencia y efectos sobre el medio ambiente no se habían determinado hasta ahora (Ankley, 2008).

Muchos de ellos poseen grupos funcionales y estructuras químicas complejas que hacen que sean difíciles de degradar: son recalcitrantes y, por tanto, tienden a acumularse en el medio ambiente, pudiendo pasar a la cadena trófica.

Otra particularidad de los CEs es que se encuentran en el agua en bajas concentraciones, del orden de $\mu\text{g/L}$ o ng/L . A estas concentraciones, la probabilidad de que estos compuestos provoquen toxicidad aguda es baja. Sin embargo, la exposición continua de los organismos acuáticos a los contaminantes emergentes durante todo su ciclo de vida puede dar lugar a efectos crónicos (toxicidad crónica), como cambios en el comportamiento, el crecimiento y la reproducción (Kovalakova, y otros, 2020). A esto hay que sumar que los CEs no se encuentran aislados en el medio ambiente, sino que normalmente se presentan como mezclas de varios contaminantes y, aunque la concentración de cada CE por separado es demasiado baja para generar preocupación, cuando se mezclan pueden resultar más tóxicos, especialmente cuando comparten el mismo mecanismo de actuación (sinérgicos) (Ebele, Abdallah, & Harrad, 2017). Incluso compuestos que no comparten el mismo modo de acción pueden causar efectos más dañinos para los seres vivos que los contaminantes aislados (Di Poi, Costil, Bouchart, & Halm-Lemeille, 2018).

Por otra parte, su baja presencia en las aguas hace que no suelen ser monitorizados cuando se miden parámetros de calidad del agua, pasando desapercibidos (Pachés Giner, 2020).

Además de otros efectos tóxicos, muchos CEs actúan como disruptores endocrinos, comportándose como hormonas y alterando el sistema endocrino. Se han observado alteraciones en el crecimiento, disminución de la fertilidad, desmasculinización y alteraciones en el sistema inmune. Además, se cree que pueden estar relacionados con la aparición de determinados tipos de cáncer (pecho, ovarios y próstata) (Rubén Irusta, 2010). Otra consecuencia negativa derivada de la presencia de antibióticos en las aguas es la aparición de las superbacterias.

La mayoría de estos contaminantes carecen de una regulación que limite su presencia en el agua. No obstante, la Comisión Europea elabora cada dos años la Lista de Observación en la que se incluyen CEs que se piensa que pueden suponer riesgos para el ecosistema. Estas sustancias son analizadas en profundidad por los Estados Miembros y, si se determina que suponen un riesgo para el medio acuático, podrán ser objeto de regulación en un futuro,

pasando a incluirse en la Lista de Sustancias Prioritarias (MITECO, Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2023).

Debido a su continua incorporación al medio, a que son compuestos persistentes y a su fácil transporte a través del agua, los CE presentan una gran ubicuidad y se encuentran presentes en la mayoría de las masas de agua (superficiales continentales, marinas, subterráneas, etc) de todo el mundo, incluso en el agua potable.

Estos compuestos se introducen en el medio a través de diversas vías que suelen estar relacionadas con los residuos y aguas resultantes de la actividad industrial, agrícola, ganadera y municipal, como se ilustra en el esquema de la Figura 3.

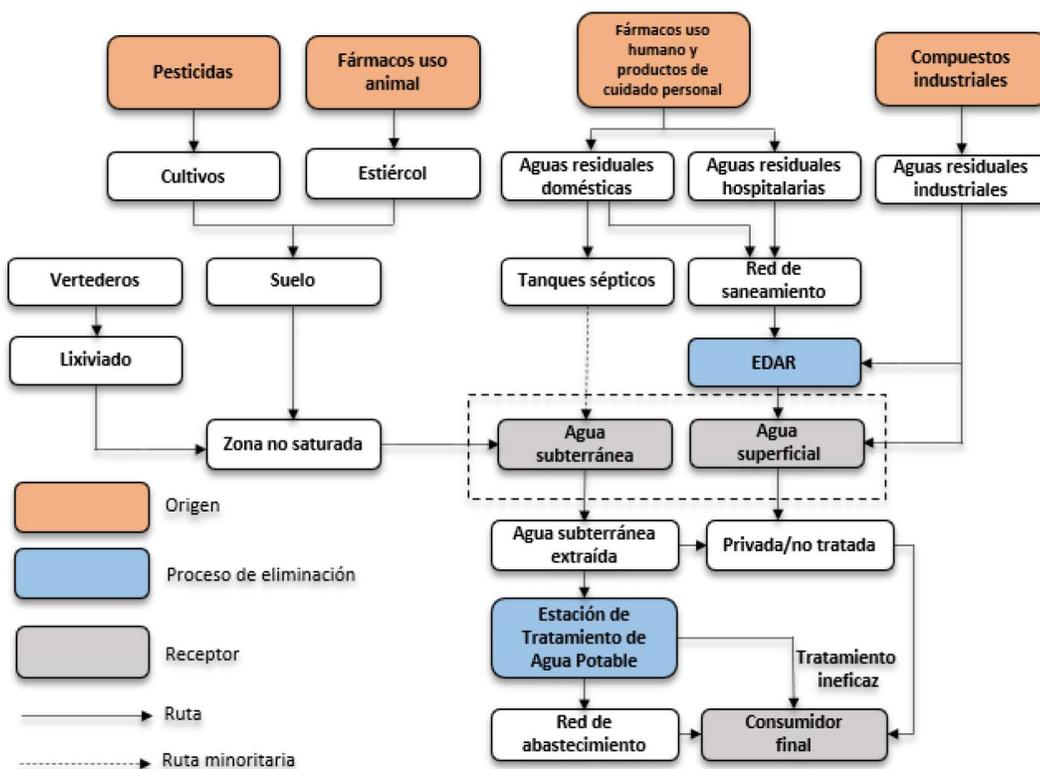


Figura 3. Fuentes y vías de introducción de CE en el medio acuático. Adaptado de (Stuart, 2012)

En las áreas metropolitanas se encuentra un importante foco de emisión de contaminantes emergentes: los hogares. Por una parte, están los CE que se liberan al agua cuando se realizan tareas domésticas o fruto de la higiene personal. Por ejemplo, la utilización de detergentes y suavizantes, productos químicos y desinfectantes para la limpieza del hogar, productos de higiene personal que utilizamos al asearnos (champú, colonia, espumas, cremas, toallitas, etc.), fármacos y sus metabolitos excretados a través de la orina y las heces y, también, cuando se eliminan incorrectamente los medicamentos caducados, arrojándolos al inodoro. En todas estas actividades, los contaminantes acaban en el agua y, a través de los desagües y el inodoro, pasan a la red de alcantarillado, pasando a formar parte de las aguas residuales.

Por otra parte, se encuentran los CE que llegan a los vertederos con la basura municipal. Por ejemplo, cuando se tiran envases vacíos de productos de limpieza o de higiene personal y, en general, cualquier deshecho que incorpore esta clase de contaminantes. Cabe destacar también, la eliminación de medicinas caducadas a través de basura, una práctica bastante habitual hoy en día, donde alrededor del 25% de los fármacos son eliminados de este modo (Aryal A. A., 2023). Los residuos almacenados en los vertederos permanecen allí durante décadas, descomponiéndose y liberando los aditivos que incluyen, o su contenido interno en el caso de los envases. Al llover, estos compuestos lixivian y se filtran a través del suelo alcanzando acuíferos y otras masas de aguas subterráneas, contaminándolas. Esto reviste especial gravedad en el caso de vertederos cuyo suelo no está impermeabilizado y que tampoco disponen de un sistema de recogida de lixiviados para su posterior tratamiento.

Asimismo, otros eventos puntuales, como las escorrentías superficiales originadas por las lluvias, arrastran los CE presentes en el ambiente y en las superficies hasta los cauces naturales o el alcantarillado, con el agravante de que, cuando ocurren fenómenos de este tipo, no se suelen tratar las aguas residuales y se vierten directamente a cauce natural, contaminándolo.

En cuanto a las industrias, estas pueden generar aguas residuales con una gran variedad de CE. El tipo de contaminante depende en gran medida del proceso productivo, siendo los más habituales plastificantes, retardantes de llama, tintes, surfactantes, etc. Algunas industrias vierten directamente sus aguas residuales al alcantarillado, de manera que los CE se unen a los producidos en los hogares. Sin embargo, otras empresas más contaminantes, como las cárnicas o las textiles, necesitan tratar sus aguas antes de verter a cauce o alcantarillado. Estos tratamientos se realizan en las estaciones depuradoras de aguas residuales industriales (EDARs), diseñadas especialmente para eliminar el contaminante principal de manera que los contaminantes emergentes, de los que no se suele tener consciencia, consiguen pasar el tratamiento y acaban, también, en el alcantarillado o en el medioambiente. Al igual que sucede en los hogares, todos los residuos sólidos resultantes de la actividad industrial y que se depositan en contenedores urbanos, terminan también en el vertedero.

Además de las aguas residuales domésticas e industriales, hay que tener en cuenta las aguas hospitalarias que presentan una elevada concentración de medicamentos y desinfectantes debido a las estrictas condiciones de higiene de los hospitales (Verlicchi P. G., 2010). Cabe destacar la presencia de contraste de rayos X, que es excretado por la orina y constituye la principal fuente de emisión de compuestos orgánicos absorbibles de yodo en el medio ambiente (Ternes, 2000). No obstante, a pesar de que estos efluentes hospitalarios presentan una mayor concentración de CE que las aguas urbanas, su caudal es significativamente menor y, por tanto, su contribución a la entrada de contaminantes es también menor.

Por su parte, las granjas también constituyen una fuente de introducción de CE, especialmente de compuestos estrogénicos (testosterona, androstenediona, E1, E2, etc) producidos por animales (Stefanakis, 2016). También se encuentran desinfectantes, fármacos y aditivos presentes en el pienso que son excretados por los animales y quedan en los purines, estiércol y aguas residuales de las explotaciones ganaderas. Aunque estas aguas se tratan, muchos CE consiguen superar el tratamiento y escapan al medioambiente. De la misma manera, si los purines y el estiércol se utilizan como abono en la agricultura, los contaminantes

lixivian con el agua de riego y son capaces de llegar a las aguas subterráneas. Otra fuente de contaminación relacionada con el sector agrícola son los pesticidas y herbicidas que, como en el caso anterior, acaban filtrándose y llegando a las aguas subterráneas, así como también a las superficiales.

Pero, sin duda, el principal camino de introducción de CE al medioambiente son las estaciones depuradoras. A estas plantas llegan las aguas residuales procedentes de todas las actividades anteriormente mencionadas que, como hemos visto, presentan una gran variedad de contaminantes emergentes. Muchos de ellos consiguen sortear todos los tratamientos que se realizan para depurar el agua ya que, como se ha mencionado, las EDARs no están diseñadas para eliminar este tipo de compuestos. De esta manera, cuando las estaciones vierten los efluentes a los cauces contaminan las aguas superficiales. Otra parte de los contaminantes quedan adheridos a los fangos de depuradora que, al ser susceptibles de ser utilizados como abono en la agricultura o bien al ser depositados en vertederos, liberan CE al suelo (Tiedeken, 2017).

Como se puede ver, la entrada de contaminantes emergentes en el agua se produce a través de una gran cantidad de rutas. De ahí su amplia presencia en casi todas las masas de agua en todo el mundo (Noguera-Oviedo, 2016).

Dentro del amplio grupo que conforman los contaminantes emergentes, a continuación se describen los más representativos.

2.1 Fármacos

Los fármacos son sustancias que se emplean para prevenir, tratar, aliviar y diagnosticar los síntomas de una enfermedad o afección, tanto en humanos como en animales (NCI, 2023).

El consumo de medicamentos no ha parado de crecer en últimos años debido al aumento de la población mundial, al envejecimiento de esta, así como al creciente acceso a los mismos de los países en vías de desarrollo. Se estima que el consumo de medicamentos a nivel mundial es de más de 100000 toneladas/año (Weber, 2016). A esto hay que añadir la gran variedad de fármacos existentes: solo en la Unión Europea existen más de 3000 productos farmacéuticos distintos registrados (Taylor, 2014). Estos motivos justifican que su presencia en las aguas haya aumentado notablemente en las últimas décadas y, con ello, la preocupación por estas sustancias.

La mayor parte de los fármacos se administran por vía oral, intravenosa o intramuscular, pero no son asimilados completamente por el organismo de los seres humanos y los animales, sino que, una parte de los mismos y sus metabolitos, se excretan a través de las heces y de la orina (Tabla 1) llegando, finalmente, a las estaciones depuradoras.

Tabla 1. Productos farmacéuticos encontrados en efluentes de EDARs y su tasa de excreción. Elaboración propia a partir de (Stefanakis, 2016), (Patel, 2019) y (Graham & Tripp, 2023)

Compuesto	Grupo	Compuesto original excretado (%)
Amoxicilina	Antibióticos	60
Ciprofloxacino		50-83.7
Claritromicina		25
Eritromicina		25
Norfloxacin		40-69
Ofloxacino		65-80
Trimetoprima		60
Diclofenaco	Antiinflamatorios no esteroideos (AINEs)	6-39
Ibuprofeno		10
Paracetamol		≤5
Naproxeno		≤1
Carbamazepina	Antiepiléptico	3-10
Felbamato		40-50
Atenolol	β-bloqueante	90
Propranolol		≤1
Metropolol		10
Atorvastatina	Reguladores lipídicos	≤5
Benzafibrato		50
Gemfibrozilo		≤2

En la Tabla 1 se muestran algunos de los fármacos comúnmente encontrados en efluentes de EDARs. Estas sustancias no desaparecen completamente del agua tras su paso por las estaciones depuradoras convencionales ya que no están pensadas para eliminar específicamente estos compuestos refractarios. En la Tabla 2 se muestra como los fármacos presentes en los influentes que llegan a las EDARs convencionales no se degradan en su totalidad sino que una cantidad significativa de los mismos persiste en los efluentes que se vierten a las aguas superficiales, registrándose en ellas una alta concentración de CEs. Esto pone de manifiesto la necesidad de incorporar un tratamiento terciario que, además de desinfectar el agua, reduzca considerablemente la concentración de dichos compuestos.

En España, por ejemplo, en el río Llobregat, se han detectado 81 productos farmacéuticos de diferentes tipos con una concentración media de 100 ng/L, llegando en algunos casos a superar los 1000 ng/L (Ginebreda, 2016). Otro de muchos ejemplos es el río Manzanares, donde se detectaron 25 medicamentos diferentes en sus aguas, algunos como la gabapentina se encontraron en concentraciones elevadas (984 ng/L) (Lopez, 2022).

Los fármacos más frecuentemente detectados en las aguas residuales son los antibióticos, antiinflamatorios no esteroideos (AINEs), β -bloqueantes, antidepresivos, antiepilépticos, reguladores lipídicos y los medios de contraste utilizados en rayos X.

Tabla 2. Eficiencia de eliminación de nueve fármacos comúnmente detectados en EDAR, así como su concentración en el influente y efluente. Elaborado a partir de (Lopez, 2022)

Compuesto	Grupo	Concentración influente (ng/L)	Concentración efluente (ng/L)	Eficiencia de eliminación (%)
Azitromicida	Antibióticos	2007	1824	20-40
Claritromicida		960	549	15-60
Eritromicida		244	141	30-61
Diclofenaco	Antiinflamatorios no esteroideos (AINEs)	1429	902	50-58
Ácido salicílico		45466	210	70-100
Carbamazepina	Antiepiléptico	136	120	0-40
Lorazepam	Ansiolítico	78	171	0
Metoprolol	β -bloqueante	52	42	22-42
Venlafaxina	Antidepresivo	647	499	10-45

Dentro de la gran variedad de fármacos existentes, preocupan especialmente los antibióticos, los antiinflamatorios no esteroideos y los β -bloqueantes.

Los antibióticos se utilizan para combatir las infecciones bacterianas en humanos y animales. Su eficiencia de eliminación en las EDARs es moderada, por lo que se encuentran trazas en el medio ambiente. La coexistencia de antibióticos y agentes microbianos en los ecosistemas favorece el desarrollo de genes de resistencia y bacterias resistentes a los antibióticos, que reducen su potencial terapéutico contra los patógenos (Bengtsson-Palme, 2016). Además, los antibióticos afectan directamente a la actividad microbiana, pudiendo incluso inhibir el crecimiento de los microorganismos presentes en el agua con las consecuencias adversas que ello conlleva para el ecosistema acuático y, también, para el tratamiento biológico de las depuradoras, que puede perder eficacia. Por ejemplo, se ha observado que la presencia de ciprofloxacino produce el deterioro del proceso de nitrificación parcial, incluso a concentraciones relativamente bajas (350 ng/L) (Gonzalez-Martinez, 2014).

Por su parte, los antiinflamatorios no esteroideos, aunque se eliminan bien en las EDARs convencionales, dado su elevado consumo (al no requerir receta médica y utilizarse para tratar

dolencias comunes), se encuentran de manera muy abundante en las aguas residuales (Jelić, 2011).

Algo similar ocurre con los β -bloqueantes que se han convertido en unos de los fármacos más prescritos en los últimos años ya que las enfermedades cardíacas constituyen una de las principales causas de muerte en la sociedad actual. Esto justifica que a pesar de que no son muy persistentes, su presencia en las aguas residuales no sea despreciable (Wilkinson, 2017).

2.2 Productos de higiene y cuidado personal

Los productos de cuidado personal (PCPs) tienen como objetivo mejorar la calidad de vida de las personas. Junto con los fármacos, constituyen uno de los principales grupos de contaminantes emergentes.

El término engloba productos como dentífricos, champús, fragancias, cosméticos, detergentes, desinfectantes, cremas solares, etc. Su uso también se extiende a otros ámbitos, como la producción de plásticos, la industria textil o la industria alimentaria (conservantes), entre otras (Molins-Delgado, 2015).

La eliminación incompleta de estos compuestos en las EDARs supone la principal vía de entrada de los PCPs al medio ambiente. Su presencia constituye un factor de riesgo puesto que muchos de sus componentes son persistentes, bioacumulativos y tóxicos y, algunos además, están relacionados con la disrupción endocrina. Pero los efectos de una exposición continua a largo plazo para el ecosistema y para la salud humana están todavía por determinar de forma precisa (Asimakopoulos, 2015).

2.3 Pesticidas

Los pesticidas son un grupo muy extendido de productos químicos cuya misión es eliminar, dificultar o controlar el crecimiento de organismos (animales, plantas o microorganismos) que causen daños a las cosechas, de manera que permiten aumentar los rendimientos agrícolas a través del control de plagas. Esto tiene vital importancia ya que la pérdida de cultivos por infestaciones provocaría que no hubiera suficientes tierras o recursos para abastecer a la creciente población mundial, afectando desproporcionadamente a países en vías de desarrollo. Por este motivo han sido ampliamente utilizados ya que representan una solución rápida, sencilla y eficaz para minimizar la pérdida de cultivos y garantizar el abastecimiento de la población mundial. Sin embargo, tienen efectos negativos para el medio ambiente ya que llegan a las aguas subterráneas, principalmente, pero también a las superficiales y a los ríos, a través de fugas, escorrentías y lixiviación, contaminándolas y afectando a otras especies distintas de las deseadas (Parra-Arroyo, 2022).

Estas sustancias pueden clasificarse de diversas maneras: en función de la plaga que se quiere controlar (pesticidas, insecticidas, herbicidas y fungicidas) o según su formulación, su toxicidad, su origen y su estructura química, entre otras.

Atendiendo a su composición química, se pueden diferenciar dos grandes grupos: inorgánicos y orgánicos. Los pesticidas orgánicos contienen, principalmente, elementos como hidrógeno y

carbono (formando una estructura hidrocarbonada) así como átomos de oxígeno, flúor, cloro, fósforo. Por su parte, los inorgánicos pueden contener, entre otros elementos, azufre y cobre (Parra-Arroyo, 2022).

Los plaguicidas más utilizados a nivel mundial son los orgánicos, entre los que destacan los organoclorados (DDT, dieldrín, lindano), organofosforados (paratión, clorpirifós, glifosato), los carbamatos (carbofurano, carbaril) y las triazinas (atrazina) (Júcar, 2018).

Con el paso del tiempo se han ido prohibiendo los pesticidas más dañinos, apostando por compuestos más selectivos y seguros para los seres vivos. Los primeros en suprimirse fueron los organoclorados debido a que presentan una elevada toxicidad, bioacumulación y persistencia en el medio ambiente y a que no son muy selectivos. Los organofosforados son los más utilizados hoy en día por ser más selectivos y menos persistentes. A este grupo pertenece el glifosato, herbicida ampliamente utilizado en todo el mundo, incluida España (García, 2022). Sin embargo, su uso ha disminuido en las últimas décadas, en favor de los carbamatos y los piretroides, debido a que estos últimos presentan tiempos de vida en el medio ambiente aun menores y menor toxicidad para el resto de los seres vivos (Júcar, 2018).

Los pesticidas han sido estudiados en profundidad desde hace muchas décadas, lo que ha permitido conocer su toxicidad, concentración, vías de entrada y comportamiento en el medio acuático. Estos estudios han contribuido a que exista una regulación sobre ellos. No obstante, recientemente, el interés se ha centrado en sus productos de degradación, que habían sido ignorados hasta ahora. Cuando los plaguicidas entran en las masas de agua, sufren una cierta degradación, que puede estar impulsada por factores bióticos o abióticos, y, como resultado, se obtienen unos productos de degradación que pueden ser incluso más tóxicos que los compuestos originales. Por ejemplo, la descomposición del glifosato, el herbicida más utilizado en España, genera AMPA (Ácido aminometilfosfónico) como principal metabolito que tiene una toxicidad similar a la del glifosato; o los productos de degradación del penoxulam (herbicida utilizado en plantaciones de arroz), que son más tóxicos que el compuesto original (Anagnostopoulou, 2022).

2.4 Nanopartículas

Las nanopartículas son una clase de CEs bastante novedosa. Se trata de materiales que poseen una estructura de escala nanométrica o submicrométrica, que suelen presentar una gran resistencia mecánica, baja permeabilidad, buena estabilidad térmica y alta conductividad. Su composición es muy variada, desde el carbono, en forma de fullerenos o nanotubos; hasta metales, como nanopartículas de oro, plata, cobre, pasando también, por óxidos metálicos, como las nanopartículas de TiO_2 o ZnO , así como sales binarias, como el CdS , CdSe o InP utilizadas en la síntesis de puntos cuánticos inorgánicos (Stefanakis, 2016). Estos materiales se utilizan en una gran variedad de productos. Algunos ejemplos son el TiO_2 , en cosméticos; ZnO , en cremas solares y pinturas; CdSe/ZnS , en imagen biomédica y en pantallas; el óxido de grafeno, en sensores y productos electrónicos (Poynton, 2018).

Aunque los nanomateriales han permitido el desarrollo de muchas aplicaciones importantes, su liberación al medio y los posibles efectos sobre los organismos han hecho que se eleven a la categoría de contaminantes de preocupación emergente.

Su peligrosidad reside en su pequeño tamaño, que les permite entrar en el interior de las células de los seres vivos alterando su actividad normal o, incluso, producir su muerte. Por otra parte, su tamaño nanométrico les confiere una gran superficie específica, hecho que aumenta significativamente su reactividad química y su actividad biológica (El-Kalliny, 2023).

2.5 Hormonas

Las hormonas son sustancias que pueden ser naturales (producidas por las glándulas del cuerpo) o sintéticas y cuya misión es controlar las funciones de ciertas células u órganos (NCI, 2023). Están implicadas en la regulación de la frecuencia cardíaca, el metabolismo, el estado de ánimo, la función sexual, el crecimiento y desarrollo físico, entre otras.

Entre las hormonas naturales se encuentran hormonas sexuales, como la testosterona, la estrona (E1) o el 17 β -estradiol (E2), hormonas tiroideas, como la tiroxina y triyodotironina, hormonas de crecimiento, insulina, etc. En cuanto a las sintéticas, se pueden encontrar la oxandrolona y nandrolona (promueve el crecimiento del tejido muscular); corticoides para reducir la inflamación; etinilestradiol (EE2) y dietilestilbestrol de píldoras anticonceptivas.

Ambos tipos de hormonas son excretadas por la orina y heces de animales y personas, llegando hasta las plantas depuradoras de aguas, donde no todas son eliminadas y acaban liberándose al medio como compuestos esteroideos libres.

Las hormonas E1, E2 y EE2, son detectadas frecuentemente en los efluentes de las EDARs; por este motivo y debido a su peligrosidad, han sido incluidas en la lista de observación de la Unión Europea (Sousa, 2019). Por ejemplo, se han detectado en los influentes de la EDAR de Murcia Este, las hormonas E1, E2 y EE2 en concentraciones de 618 ng/L, 80.3 ng/L y 30.6 ng/L, respectivamente, y en las aguas del Río Segura a la altura de Murcia en concentraciones de 101.1 ng/L, <0.4 ng/L y 4.4 ng/L (MITECO, 2018).

El peligro de estas moléculas radica en que se comportan como disruptores endocrinos, afectando negativamente al sistema reproductivo y al crecimiento de peces, animales y humanos, incluso a concentraciones relativamente bajas (Tran, 2018).

2.6 Retardantes de llama

Los retardantes de llama agrupan una extensa variedad de sustancias que se añaden a productos comerciales inflamables como plásticos, tejidos, mobiliario, pinturas, circuitos y aparatos electrónicos, recubrimientos de cables eléctricos, en vehículos (aviones, trenes, etc.), en el aislamiento térmico de la industria de la construcción, con el fin de reducir o suprimir la propagación del fuego (Pachés Giner, 2020).

Existen alrededor de 175 compuestos diferentes que pueden actuar como retardantes de llama, pero los más utilizados son los organobromados (cinco clases principales), seguidos de los organofosforados (Iqbal, 2017).

Tabla 3. Principales clases de retardantes de llama bromados. Elaborado a partir de (EFSA, 2023)

Tipos de retardantes de llama bromados	Ámbito de aplicación
Éteres difenílicos polibromados (PBDE)	Plásticos, textiles, componentes electrónicos moldeados, circuitos. (Muchos están prohibidos en la unión europea)
Hexabromociclododecanos (HBCDD)	Aislamiento térmico en la industria de la construcción.
Tetrabromobisfenol A (TBBPA) y otros fenoles	Placas de circuitos impresos, termoplásticos (principalmente en televisores).
Bifenilos polibromados (PBV)	Aparatos de consumo, textiles, espumas de plástico.

De entre los retardantes bromados mostrados en la Tabla 3, el tetrabromobisfenol A (TBBPA) es actualmente el retardante de llama bromado (BFR) más utilizado, con una demanda anual de más 100.000 toneladas métricas (IARC, 2018); (Lyche, 2015)).

Cabe destacar que los átomos de bromo (halógeno) hacen que aumente su carácter recalcitrante y tóxico. Estos productos abundan en las aguas residuales industriales y, debido a su persistencia, no son eliminados completamente en las plantas de tratamiento, por lo que acaban contaminando el agua. Otros puntos de entrada de estas sustancias al medio ambiente son las plantas de reciclado de plástico y de equipos electrónicos y, también, a través del lixiviado de los residuos de los vertederos (Iqbal, 2017).

El mayor inconveniente que presentan estos compuestos es que, al ser muy liposolubles y persistentes, tienden a acumularse en los seres vivos, entrando en la cadena trófica de manera que su concentración aumenta a medida que se avanza en la cadena alimenticia. Se han detectado muestras, en la leche materna, en la sangre y, sobre todo, en los tejidos grasos, tanto en humanos como en animales, con los consiguientes efectos negativos para la salud tales como la alteración de las hormonas tiroideas, trastornos neuroconductuales y, posiblemente, cáncer (Lyche, 2015).

2.7 Surfactantes

Estas sustancias, consideradas también como contaminantes emergentes, tienen un gran interés industrial debido a sus múltiples aplicaciones en la fabricación de papel o celulosa, lubricantes, aceites combustibles, pesticidas, agrícolas... Actúan como detergentes, agentes adherentes, dispersantes, emulsificantes, solubilizantes y agentes espumantes (Pachés Giner, 2020). Los surfactantes son moléculas de naturaleza anfifílica en la que se distinguen dos partes bien diferenciadas, una parte hidrófila (cabeza polar) y otra hidrófoba (cola compuesta por una cadena hidrocarbonada). La presencia simultánea de grupos fuertemente polares y no

polares en una misma molécula es la que le confiere propiedades tales como la capacidad para disminuir la tensión superficial del agua, la formación de monocapas de esparcimiento o de absorción en la interfase agua/aire, la formación de emulsiones y/o microemulsiones, la formación de micelas, etc. (Ruíz, 2014).

Atendiendo a la molécula, se clasifican en cuatro grupos. En primer lugar, tensioactivos aniónicos, que se caracterizan por tener grupos funcionales polares que al disociarse en agua da lugar a una cabeza de naturaleza aniónica. Son muy utilizados en detergentes en polvo para el lavado de ropa y lavavajillas. En segundo lugar, los tensioactivos catiónicos, que se caracterizan por tener grupos funcionales que al disociarse dan lugar a una cabeza catiónica. Estos son más caros que los anteriores, se emplean en productos bactericidas entre otros. En tercer lugar los tensioactivos no iónicos, que no generan iones en disolución acuosa. Son menos tóxicos debido a que contienen estructuras de origen natural. Y, finalmente, los tensioactivos anfotéricos, que poseen grupos funcionales que cambian su polaridad según el pH del medio. Estos surfactantes son frecuentes en champús (Sánchez Molina, 2006).

Se trata de productos muy utilizados por la sociedad y que, por tanto, se encuentran muy presentes en ríos, lagos y aguas costeras. Una vez llegan a las EDARs son completa o parcialmente degradados por una combinación de sorción en fangos y biodegradación. Cabe destacar que, según diversos estudios, los subproductos de degradación de algunos surfactantes son mucho más tóxicos que los tensioactivos de origen. Por ejemplo, los etoxilatos de alquilfenol, que no presentan una gran toxicidad, cuando se someten a tratamientos biológicos en las depuradoras, se biodegradan formándose unos metabolitos (alquilfenoles y los alquilfenol-eter-carboxilatos) que se ha demostrado que son capaces de imitar a las hormonas naturales (17 β - estradiol) (González, 2007).

2.8 Drogas

Se definen como sustancias psicoactivas que modifican, de alguna forma, la conducta o el estado de ánimo del individuo.

Las drogas (cocaína, heroína, anfetaminas...) y sus metabolitos, son considerados también contaminantes emergentes ya que, una vez consumidas, pasan a las aguas residuales a través de la orina, la saliva y el sudor de los individuos (Castiglioni & Zuccato, 2010).

El principal problema que presentan es que, tanto las drogas como sus metabolitos, son muy recalcitrantes y, para eliminarlos de las aguas residuales, se hacen imprescindibles tratamientos avanzados, que no se suelen incluir debido a su elevado coste, por lo que se liberan en las aguas superficiales habiendo encontrado trazas incluso en el agua potable (Castiglioni & Zuccato, 2010). Por ejemplo, se ha detectado la presencia de benzoilecgonina (principal metabolito de la cocaína) con una concentración media de 45 ng/L en los efluentes de salida de plantas potabilizadoras que se surten de las aguas del río Llobregat (Huerta-Fontela, Galceran, & Ventura, 2008).

Si bien la concentración de los distintos tipos de drogas en aguas superficiales es muy baja, del orden de ng/L, no se pueden ignorar sus eventuales efectos sobre la fauna y la salud humana (Pal, Megharaj, Kirkbride, & Naidu, 2013).

3 ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN UNA ESTACIÓN DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES

Una estación depuradora es una planta dedicada a la depuración de las aguas residuales domésticas y/o industriales, reduciendo su contaminación, mediante la aplicación de una serie de tratamientos y procesos, hasta que se alcanzan límites aceptables para ser vertidas a una masa receptora (mar, río, lago, etc.).

Las EDARs convencionales están pensadas, principalmente, para eliminar sustratos (disueltos o coloidales) de carbono, nitrógeno y fósforo, fácil o moderadamente biodegradables, además de microorganismos, que generalmente llegan a las depuradoras en concentraciones del orden de mg/L y 10^6 UFC/100 mL, respectivamente (Verlicchi, Al Aukidy, & Zambello, 2012).

Su objetivo principal es conseguir que el efluente presente unos valores de parámetros convencionales (DBO₅, DQO, sólidos en suspensión), así como una concentración de nutrientes y de otras sustancias reguladas, lo suficientemente bajos para que pueda ser vertido al medio receptor con seguridad. No están preparadas para eliminar contaminantes emergentes que se encuentran muy diluidos en concentraciones del orden ng/L y µg/L y que, en su mayoría, son tóxicos y recalcitrantes. Como consecuencia de ello, dichos contaminantes pasan el proceso intactos o parcialmente degradados y llegan, finalmente, a los medios receptores, contaminándolos.

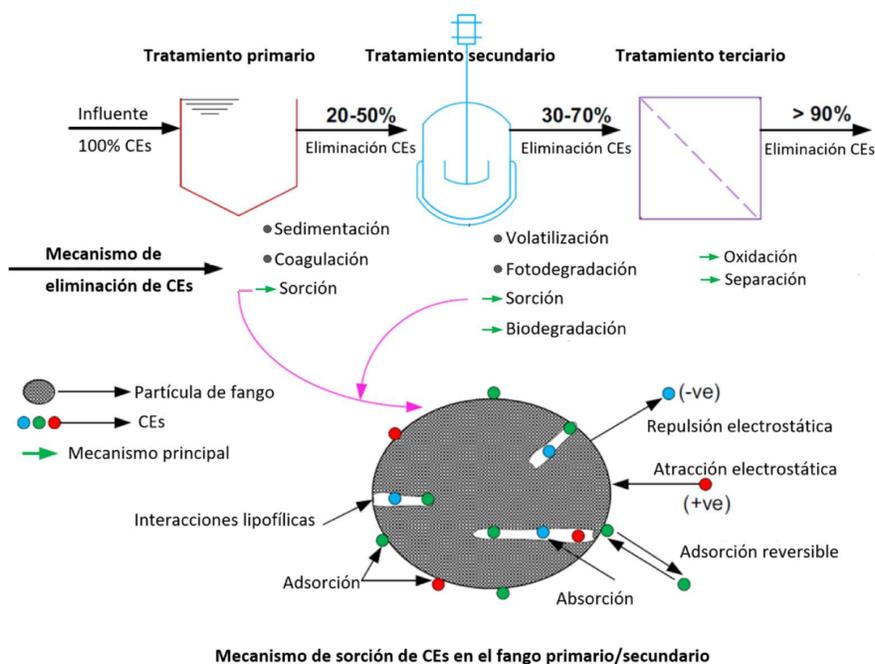


Figura 4. Esquema del mecanismo de eliminación de EC en una planta de tratamiento de aguas residuales típica. Adaptado de (Rout, 2021).

La eficiencia de eliminación de CE varía mucho y depende, fundamentalmente, de las características fisicoquímicas de los contaminantes (solubilidad, polaridad, biodegradabilidad, etc.), que difieren de un CE a otro, por lo que cada uno tendrá un comportamiento diferente a su paso por la EDAR, resultando en una mayor o menor degradación. Esta depende, también,

de los tratamientos aplicados a las aguas residuales y de las condiciones meteorológicas y de operación de la planta (Rout, 2021). En las EDARs convencionales, las aguas residuales se someten normalmente, a un pretratamiento, a un tratamiento primario y, por último, a otro secundario; mientras que en las plantas más modernas, se emplea, ocasionalmente, un tratamiento terciario para el afino de la calidad del agua.

A continuación, se explica cómo se comportan los CEs a su paso por una EDAR convencional.

3.1 Pretratamiento

El pretratamiento se realiza con el objetivo de preparar el agua residual para las etapas siguientes. Para ello, mediante procedimientos físicos, se retiran los elementos de cierta entidad, la arena y la grasa, que arrastra el influente y que pueden llegar erosionar y obstruir elementos de la instalación como bombas, tuberías, válvulas, o bien, interferir en el desarrollo de los procesos posteriores.

El pretratamiento comprende procesos como el desbaste mediante rejillas y tamices, con el que se eliminan los sólidos gruesos, el desarenado y el desengrasado.

Durante el pretratamiento, la eliminación de los CEs es prácticamente nula, únicamente se elimina una pequeña cantidad de los contaminantes más lipófilos cuando se retira la capa de grasa.

3.2 Tratamiento primario

En esta etapa se trata de reducir la cantidad de sólidos en suspensión mediante procesos físicos y/o químicos.

En el tratamiento primario tiene lugar la decantación primaria en un tanque de sedimentación donde los sólidos en suspensión, por gravedad, sedimentan formando lodos primarios. En ocasiones, para mejorar la separación de partículas, se añade un coagulante que provoca que varias partículas se agreguen y decanten más rápido. Con el coagulante se consigue sedimentar parte de los coloides que, de manera natural, no decantarían dado su pequeño tamaño.

También se puede llevar a cabo un proceso de flotación, donde se insufla aire a presión, con el objetivo de que las pequeñas burbujas de aire se adhieran a los sólidos en suspensión y ayuden a que asciendan a la superficie, donde los sobrenadantes se retiran y se espesan, formando un fango.

En el tratamiento primario, sí se consigue eliminar una cierta parte de algunos contaminantes emergentes, pudiéndose llegar a un rendimiento de eliminación de entre el 20% y el 50% para muchas sustancias. Esta reducción se produce, principalmente, por los dos mecanismos de adsorción de los CEs en las partículas que forman los fangos, tal como ilustra el esquema de la Figura 4. En efecto, puede producirse tanto por la absorción de los CEs en la parte lipídica de los fangos primarios, a través de interacciones hidrófobas, como por adsorción de los contaminantes sobre la superficie del fango, por medio de interacciones electrostáticas (Rout, 2021). Así pues, las sustancias que se suelen eliminar en mayor medida en esta etapa son las

que presentan unos coeficientes de partición altos entre la fase sólida (fango) y la líquida (agua) (Omil, 2005). Estos CE tienen carácter lipófilo y tienden a quedar concentrados en la capa lipídica del fango.

Un parámetro utilizado habitualmente para conocer el carácter lipófilo de un CE, es el coeficiente de reparto octanol-agua, que representa el cociente entre la solubilidad de una sustancia en *n*-octanol y en agua en equilibrio. Sustancias con valores de $\log(K_{ow}) > 4$ se consideran hidrófobas. Por ejemplo, la galaxolida y la tonalida, CE presentes en los perfumes y que tienen un valor de $\log(K_{ow})$ de 5.5 y 6.35 respectivamente, son eliminadas en un 40% durante el tratamiento primario (Carballa M. O., 2005). Sin embargo, compuestos con valores menores de $\log(K_{ow})$ (< 4 , hidrofílicos), como la mayoría de los fármacos, presentan peores eficiencias de eliminación en este tratamiento o, incluso, no se eliminan nada ya que estos contaminantes hidrofílicos permanecen preferentemente disueltos en la fase acuosa. Esto ocurre por ejemplo, con el metoprolol y el naproxeno, que tienen valores de $\log(K_{ow})$ de 1.88 y 3.2, y sus eficiencias de eliminación, en el tratamiento primario, son de 1 y 5% respectivamente (Carballa M. O., 2007).

Cabe remarcar que la eliminación de CE en el decantador primario no es una verdadera eliminación, sino que solo traslada el problema del efluente líquido a los fangos, que terminan contaminados y, por tanto, necesitados de un tratamiento posterior. De lo contrario, los CE, que se encuentran en los fangos mucho más concentrados, acabarán volviendo a las masas de agua dulce.

3.3 Tratamiento secundario

Se trata de procesos biológicos en los que una comunidad de microorganismos elimina o reduce la carga de materia orgánica presente en el agua, transformándola en gases, materia celular nueva, metabolitos y productos de desechos que, posteriormente, se separan por decantación. Para que el tratamiento biológico se pueda desarrollar, es necesario que exista un medio controlado, donde haya presencia de una cantidad suficiente de materia orgánica, ausencia de contaminantes tóxicos, disponibilidad de oxígeno y nutrientes, así como unas condiciones de temperatura y pH adecuadas para el crecimiento de los microorganismos. En el caso de aguas residuales que presentan contaminantes emergentes, algunos de estos requisitos no se suelen cumplir, ya que muchos CE, como los antibióticos y desinfectantes, son tóxicos y biocidas, pudiendo afectar al rendimiento global de esta etapa del proceso de depuración.

El tratamiento que con más frecuencia se emplea en aguas residuales urbanas, es el de fangos activados, aunque existen otros como los contactores biológicos rotativos, lagunaje, lechos bacterianos y filtros verdes.

Las aguas procedentes del tratamiento primario entran al reactor de fangos activados, en el que se encuentran las bacterias suspendidas en agua (licor de mezcla). Para que los microorganismos pueden degradar la materia orgánica, se debe proporcionar una buena aireación (reactores aerobios), bien mediante agitación mecánica, o bien, mediante aire a presión insuflado a través de inyectores. Esta aireación, además de proporcionar un adecuado grado de oxigenación, contribuye a mantener el cultivo bacteriano en suspensión. Tras

atravesar el tanque biológico, el agua entra en un decantador secundario, donde se separa la biomasa del agua clarificada del lodo. Una fracción del fango se recircula al reactor, para mantener una determinada concentración de microorganismos, y el resto se purga. Estos fangos en exceso se estabilizan, con el objetivo de destruir o transformar la materia orgánica y los microorganismos. Los procesos de estabilización de fangos más comunes son: la digestión anaerobia, la digestión aerobia, la estabilización con cal y el compostaje (Nadal Alforja, 2011).

En la mayoría de depuradoras convencionales, se considera que el efluente que finaliza este tratamiento ya se encuentra depurado y se puede devolver al ecosistema, ya que se ha eliminado gran parte de la materia orgánica biodegradable, entre el 70 y 90% de la DBO₅ y un mínimo del 75% de la materia orgánica total (DQO) (CENTA, 2023). Sin embargo, la naturaleza recalcitrante de muchos contaminantes impide que, en este punto, hayan sido degradados por los microorganismos y salgan por el efluente, alcanzando el medio ambiente.

Durante esta etapa, al igual que ocurre en el tratamiento primario, los CE's son eliminados de la fase acuosa por sorción en el fango secundario, y por biodegradación/ biotransformación. Hay que destacar que, en líneas generales, esta etapa es más eficiente disminuyendo la concentración de CE's que la primaria, con eficiencias de eliminación de entre el 30% y 70% (Rout, 2021).

La biodegradación consiste en la ruptura de las complejas estructuras químicas de los CE's en otras moléculas más simples a través de una variedad de reacciones enzimáticas como la hidroxilación, carboxilación, hidrogenación, apertura de anillos, etc., llevadas a cabo por microorganismos. En este proceso, la biodegradación de los CE's varía mucho, desde la completa mineralización (convirtiéndolos en H₂O y CO₂) hasta la no degradación, pasando por un estado de degradación incompleta que da lugar a subproductos y metabolitos. La biodegradación de los CE's puede darse por la ruta metabólica normal o por cometabolismo. La ruta metabólica normal supone que los microorganismos utilizan los CE's como fuente de energía y carbono para generar nueva materia celular y enzimas. Sin embargo, las bajas concentraciones en las que se encuentran y su naturaleza tóxica y refractaria, hace que no puedan utilizarlos como fuente primaria de carbono. Por eso, es más frecuente la degradación por cometabolismo, donde los microorganismos utilizan la materia orgánica biodegradable del agua residual como fuente de carbono y energía. No obstante, las enzimas producidas por los microorganismos no solo degradan la materia biodegradable de la que se alimentan, si no que colateralmente también oxidan los CE's (sustrato secundario) que no puede usar como fuente energía y carbono (Tran, 2018).

La biodegradabilidad de los CE's se ve influenciada por la complejidad del compuesto, su composición, estructura química y grupos funcionales. En general, presentan una mayor biodegradación las moléculas pequeñas que tienen una estructura lineal, los compuestos alifáticos insaturados y las moléculas con grupos funcionales electrodoadores. Por contra, compuestos con cadenas ramificadas, compuestos policíclicos saturados, compuestos que contienen halógenos o azufre, y los que tienen grupos electroaceptores, presentan una menor biodegradabilidad (Rout, 2021). Esto se puede apreciar en la Figura 5, donde se muestra la eficiencia de eliminación de algunos contaminantes emergentes encontrados en los influentes de las EDARs.

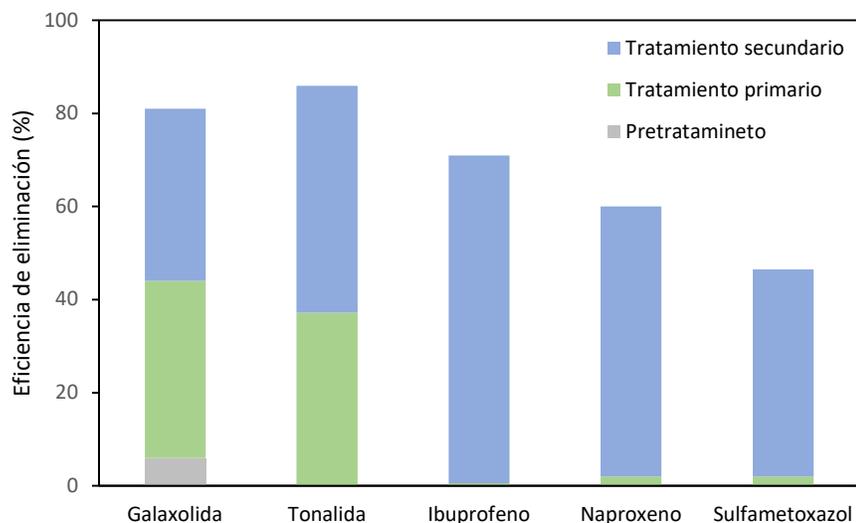


Figura 5. Eficiencia de eliminación de 5 CEs en EDAR convencional y la contribución de cada tratamiento al total. Elaborado a partir de (Carballa M. O., 2005) y (Carballa M. O., 2007).

Por ejemplo, el ibuprofeno y el naproxeno, de los cuales prácticamente no se elimina nada durante el tratamiento primario, durante el secundario se degrada el 70% y 58%, respectivamente (Figura 5). Estas altas tasas de eliminación se deben a que son moléculas que presentan una estructura química relativamente sencilla compuesta por carbono, hidrógeno y oxígeno.

Por el contrario, en el caso del antibiótico sulfametoxazol, que incluye azufre en su composición, y del Lorazepam, que contiene átomos de cloro, la eficiencia de eliminación al finalizar el tratamiento es del 46% y entorno al 0%, respectivamente (Figura 5). Esto se debe a que el azufre y los halógenos aumentan la estabilidad del compuesto, disminuyendo su biodegradabilidad. Otro de los CE's refractarios típicos es la carbamazepina. Su estructura en forma de aromático tricíclico le confiere una gran estabilidad química y biológica, por lo que, a su paso por EDAR convencional, no se suele degradar más de un 25% (Jelic, 2011). Por su parte, la galaxolida y tonalida, aunque son compuestos policíclicos, tiene un carácter aromático inferior a la carbamazepina y, por tanto, son menos estables y más biodegradables. Esto se advierte en la Figura 5, donde se ve que además de eliminarse una buena parte de estos compuestos en el tratamiento primario (por sorción en el fango primario), el tratamiento biológico también consigue eliminar una gran cantidad de estos CE's, alcanzándose una eficiencia de eliminación cercana al 80% en ambos compuestos.

Lo anterior pone de manifiesto la necesidad de añadir una etapa más en el tratamiento de las aguas residuales.

3.4 Tratamiento terciario

El tratamiento terciario es un tratamiento adicional que tiene como fin eliminar la carga orgánica residual, los nutrientes remanentes (N y P), los microorganismos patógenos y otros

contaminantes que no han sido eliminados anteriormente. Se considera un tratamiento obligatorio cuando se pretende reutilizar el agua depurada en otras actividades (campos de golf, parques acuáticos, etc.) y cuando la calidad sea insuficiente para reincorporarla al medio receptor correspondiente.

En los últimos años se está orientando también a la eliminación de los CE, estudiándose especialmente los procesos de adsorción, los de membranas y la oxidación avanzada.

3.4.1 Adsorción

La adsorción es un proceso de separación por cambio de fase donde los CE de la fase líquida (adsorbatos) se transfieren a la fase sólida (adsorbente). Esta técnica aplicada a la eliminación de CE en los tratamientos terciarios se ha estudiado en profundidad y, además, se está empleando en algunas EDARs, sobre todo en Suiza donde existe regulación sobre estos contaminantes.

De entre todos los adsorbentes disponibles, el carbón activo (CA) es el más usado para eliminar un amplio espectro de CE. Esto se debe a su gran porosidad, su elevada área superficial y la gran capacidad de dicha superficie para establecer interacciones con los adsorbatos.

El CA puede encontrarse en dos formulaciones: en forma de polvo (CAP) o granulado (CAG). Ambas son adecuadas para utilizarse en el tratamiento terciario. Normalmente, el CAP se suele utilizar en reactores de contacto donde el adsorbente se encuentra suspendido. Por su parte, el CAG se emplea en reactores de lecho fijo (Rout, 2021).

La calidad del agua que llega al tratamiento terciario tiene una especial relevancia en la eficiencia del proceso. La materia orgánica disuelta en el influente terciario compite con los CE por adsorberse en los sitios activos superficiales y, además, las moléculas orgánicas más grandes pueden llegar a taponar los poros, reduciendo la superficie activa disponible. Por tanto, el efluente secundario debe contener solo una pequeña cantidad de materia orgánica, o bien, ser eliminada completamente antes de pasar a los filtros de CA. Utilizar CA mesoporoso (2-50 nm) reduce el problema de la competencia por los sitios activos (Rizzo, 2019).

La eficiencia de la adsorción se ve influenciada por multitud de factores, algunos de ellos son: la calidad del adsorbente, su morfología, el tratamiento superficial recibido, su tamaño, la temperatura y pH del agua o las características físico-químicas de los adsorbentes.

Los CE hidrófobos ($\log(K_{ow}) > 4$) se adsorben bien sobre el carbón activo mediante fuerzas de dispersión de London. También se deben tener en cuenta las interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales de los contaminantes y el adsorbente (Grassi, 2012). Por ejemplo, los contaminantes que son muy polares y están cargados negativamente (iopromida y sulfametoxazol) se adsorben débilmente sobre la superficie a pesar de que el CA presenta una carga superficial neta positiva. Sin embargo, el metoprolol, que está cargado positivamente, se adsorbe bastante bien.

Otro factor que está íntimamente relacionado con la eficiencia de separación es la dosis de carbón activo. La eficiencia del proceso de adsorción aumenta con la dosis de CA. Se ha demostrado que una dosis de 1.5-3 g de CAP (en suspensión) por gramo de materia orgánica

disuelta, suele ser suficiente para tratar los CE de los efluentes de las EDARs municipales (Rout, 2021).

Los sistemas que emplean lechos empacados presentan la ventaja de que se pueden regenerar con vapor a alta temperatura y, de este modo, pueden volver a ser utilizados. Como contrapartida, la corriente con la que se regenera el CA queda contaminada con los CE y se tiene que tratar como residuo peligroso, con el coste que eso conlleva. Otro inconveniente que presentan es que no consiguen eliminar los microorganismos patógenos presentes en el agua y es necesario aplicar un tratamiento de desinfección posteriormente.

En cuanto a sus ventajas, en comparación con la ozonización y con la mayoría de procesos de oxidación avanzada, la adsorción consume poca energía y no da lugar a subproductos de degradación.

En general, con este método se alcanzan eficiencias de eliminación de más del 90% para muchos de los CE que se encuentran en los efluentes de las EDARs convencionales, destacando la Carbamazepina, que no se elimina en el tratamiento biológico, y con este método se consigue eliminar casi por completo. Sin embargo, la dependencia de la eficiencia de eliminación de las características físico-químicas hace que para algunos CE este método no sea eficiente como, por ejemplo, para el acelsufame, iopromida o el ácido perfluorooctanoico (Rizzo, 2019).

3.4.2 Procesos de membrana

Se ha demostrado que el uso de membranas para eliminar CE del agua es eficaz, utilizándose en los tratamientos terciarios de algunas EDARs.

Existen varias tecnologías de membrana: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). La microfiltración y ultrafiltración no son capaces de separar los CE del agua, debido a que su tamaño de poro, 0.1-1 μm en MF y 10-40 nm en UF, es superior al tamaño de las moléculas de los contaminantes, cuyo radio molecular suele ser menor de 1 nm. Su uso en las EDARs queda relegado a la eliminación de sólidos en suspensión y microorganismos. En cambio, las membranas de nanofiltración y ósmosis inversa sí son eficientes separando los CE del agua y, además, son capaces de reducir el contenido en sales, metales, patógenos y materia orgánica disuelta, mejorando su calidad hasta el punto de poder ser reutilizada para otras actividades (Dharupaneedi, 2019).

Las membranas de NF y OI que, normalmente se emplean, están compuestas por una capa estructural de poliéster, una segunda capa de polietersufona y, finalmente, la capa activa consistente en una lámina muy fina (10-100 nm) de poliamida entrecruzada. Uno de los problemas que presentan estas membranas es que la poliamida se puede ver afectada por la presencia de oxidantes fuertes, como el ozono o el ácido hipocloroso. Por tanto, la posibilidad de utilizar agentes químicos de limpieza sobre las membranas y agentes químicos germicidas para controlar el biofouling es limitada, acortando la vida de los módulos de membrana (Rizzo, 2019). El ensuciamiento de las membranas conlleva además un aumento de los costes energéticos, pues el rendimiento del sistema disminuye.

En cuanto a la configuración, se suelen emplear sistemas de membranas de 2 o 3 etapas con tantas líneas en paralelo como sean necesarias para tratar el caudal entrante al sistema.

El peso molecular de la mayoría de los contaminantes emergentes se encuentra entre 100 y 400 g/mol, con algunas excepciones como los antibióticos macroalidos. Teniendo en cuenta que el mecanismo de cribado (exclusión estérica) tiene relevancia en las membranas de NF y que estas suelen tener un peso molecular de corte de 200 Da, la NF es capaz de separar eficientemente los CEs de mayor peso molecular, los de más de 200 g/mol. En la OI este mecanismo no está presente (no presentan poros), por ello es capaz de separar moléculas de menor entidad, obteniendo altos rechazos de CEs para los compuestos de entre 100 y 150 g/mol (Rizzo, 2019). Como es de esperar los compuestos más pequeños (<100 g/mol) se separan (menor fracción de rechazo) peor del agua residual que los de mayor tamaño; aun así, la ósmosis inversa sigue proporcionando resultados aceptables.

El impedimento estérico no es el único factor que afecta a la separación, siendo también relevantes las interacciones electrostáticas. Los contaminantes que se encuentran disociados a los valores de pH típicos del agua residual y tienen carga negativa, como el diclofenaco y el ibuprofeno, tienen una fracción de rechazo superior que los que presentan carga positiva. Esto se debe a las repulsiones que se establecen entre los CEs y las cargas negativas fijas de las membranas (Radjenović, 2008). Por ejemplo, utilizando membranas de NF se consiguen rechazos del diclofenaco y el ibuprofeno de entre 84 y 86%, y con OI el fármaco se elimina casi por completo del efluente (rechazo>99%) (Radjenović, 2008) (Ge, 2017). Este efecto también se puede ver en la carbamazepina, que es una molécula con carga neutra, es menos rechazada en NF (77-79%), que las moléculas negativas, como el diclofenaco y el ibuprofeno, lo que pone de manifiesto la importancia la carga de las moléculas (Ge, 2017).

A la vista de los porcentajes de eliminación anteriores, se puede advertir que en general, la OI proporciona mejores resultados que la NF. Sin embargo, conlleva unas mayores necesidades energéticas al requerir presiones de trabajo más altas, lo que provoca un aumento en los costes de operación.

Finalmente cabe destacar la importancia del carácter lipófilo de las moléculas para la separación mediante membranas. Las moléculas hidrófobas tienen afinidad por las membranas orgánicas (poliamida), se adsorben y consiguen difundir, saliendo junto con el permeado (Kárászová, 2020). Esto se hace patente en el caso de la hormona E2 (272.4 g/mol), que a pesar de ser más grande que la carbamazepina (236.3 g/mol), presenta un rechazo menor de 63-67% en membranas de NF (Ge, 2017). Ello es debido a que es más lipófila ($\log K_{OW}=4.01$) que la carbamazepina ($\log K_{OW}=2.77$).

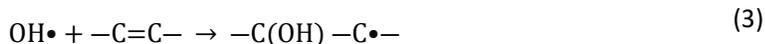
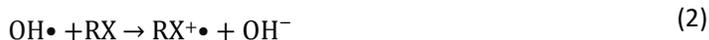
Como se ha visto, aunque esta tecnología presenta una buena separación para la mayoría de los CEs, el rechazo depende de las características físico-químicas de las moléculas (tamaño, hidrofiliidad, carga, etc.), presentan un elevado coste energético y, además, dado que se trata de un proceso de separación, los contaminantes no son eliminados, sino que son concentrados en una corriente de rechazo que tiene que ser gestionada posteriormente como residuo (Kárászová, 2020).

3.4.3 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son métodos de oxidación en fase acuosa que se basan en la producción de especies reactivas de oxígeno (EORs) con el fin de degradar los contaminantes hasta productos que no presenten toxicidad, o mineralizarlos completamente, transformándolos en CO₂, H₂O e iones o ácidos inorgánicos.

Entre las EORs, destaca el radical hidroxilo (OH•) que, debido a su alto potencial de oxidación (2.8 V_{SHE}), a su alta reactividad y a su naturaleza no selectiva, es capaz de oxidar a la mayoría de los compuestos orgánicos con unas constantes de velocidad muy elevadas, del rango de 10⁶-10⁹ M⁻¹·s⁻¹ (Deng, 2015).

Estos radicales libres atacan a los contaminantes orgánicos principalmente mediante abstracción de hidrógeno, ec. (1), transferencia de electrones, ec. (2) o por la adición electrofílica a compuestos aromáticos insaturados o aromáticos, ec. (3), generándose especies radicalarias orgánicas (R•) que, al reaccionar con moléculas de O₂, pueden generar radicales peroxilo, ec. (4). Todo ello desencadena una compleja cascada de reacciones radicalarias donde se forman intermedios, como el peróxido de hidrógeno, radical alcoxilo, radical superóxido, etc., que, al final, provoca la ruptura de los contaminantes en fragmentos y su oxidación progresiva (Grela, 2001).



La principal ventaja que presentan los POAs, frente a los anteriores métodos, reside en que los contaminantes emergentes son eliminados, es decir, no cambian de fase ni se concentran, por lo que no existe la preocupación de tener que gestionar los CE's una vez se aplica un POA. Además, no se suelen producir lodos, cosa que sí ocurre en los trataminetos químicos, y los radicales libres son muy reactivos y no selectivos, por lo que atacan a los CE's independientemente de su naturaleza química. Asimismo, la oxidación avanzada es adecuada para tratar aguas con una carga de materia orgánica baja, como es el caso de los efluentes que contienen CE's, y los compuestos oxidantes introducidos como reactivos se descomponen en sustancias que no son tóxicas, lo que está en consonancia con los principios que promueve la química verde (Pey Clemente, 2008).

Existen numerosos procesos de oxidación avanzada, ya que la generación de las EORs puede darse por el empleo de varios reactivos o combinación de técnicas. Entre los procesos más estudiados para la eliminación de CE's se encuentran la fotocatalisis, la ozonización, el proceso Fenton/foto-Fenton, la radiación UV y oxidación electroquímica.

En los últimos años, los procesos de oxidación electroquímica han sido extensivamente estudiados, lo que ha promovido importantes avances en esta tecnología. Este proceso utiliza al electrón como reactivo, por lo que su impacto directo en la calidad del agua es nulo. Otras ventajas son su facilidad de automatización, unas condiciones de operación suaves (presión y

temperatura ambiente) y su alta versatilidad, ya que pueden aplicarse a aguas con una demanda química de oxígeno (DQO) desde 0.01 g/L hasta 100 g/L (Sirés, 2014).

4 ELECTROOXIDACIÓN AVANZADA

4.1 Fundamentos

La degradación de los contaminantes orgánicos por vía electroquímica tiene lugar en reactores electroquímicos, donde ocurren las reacciones de oxidación. La electrooxidación se puede producir por vía directa o indirecta, como se puede ver en el esquema de la Figura 6.

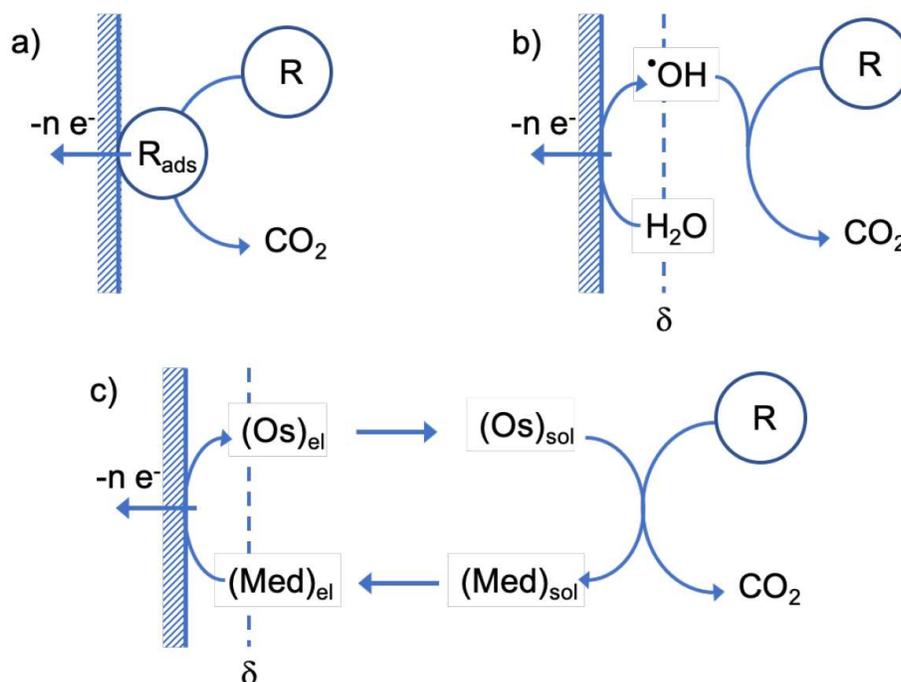
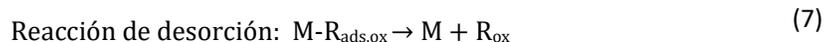
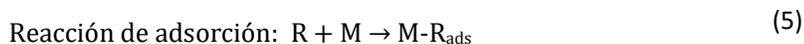


Figura 6. Esquema de las diferentes vías por las que se puede producir la electrooxidación de los CE: a) oxidación directa, b) oxidación indirecta mediante OH^\bullet producidos por la descarga del agua y c) oxidación indirecta mediante mediadores inorgánicos procedentes del electrolito. Adaptado de (Panizza M. , 2010) y (Pérez Herranz, 2023)

En la electrooxidación directa, los electrones se transfieren directamente del contaminante a la superficie del ánodo ec. (6), no interviene ninguna sustancia distinta al electrón. Para que esto tenga lugar, las moléculas del contaminante se tienen que adsorber previamente sobre la superficie del electrodo, oxidarse y, posteriormente, desorberse (Najafinejad, 2023).

Teniendo en cuenta las etapas que tienen lugar en este proceso ecs. (5) a (7), se asume que la velocidad está controlada principalmente por la velocidad de transferencia de electrones y el transporte de moléculas en la interfase electrodo-electrolito.



Donde R denota al contaminante, M la superficie anódica y R_{ox} el CE parcialmente oxidado.

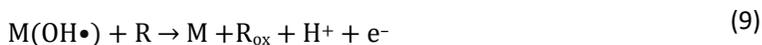
El mecanismo de oxidación directa es posible a bajos potenciales, inferiores a los de la reacción de evolución del oxígeno, que se da a partir de $1.23 V_{\text{SHE}}$. Sin embargo, la cinética de la reacción de transferencia de carga es lenta y, como consecuencia, las velocidades observadas son bajas, aunque esto depende en gran medida de la actividad electrocatalítica del material del electrodo (Panizza M. , 2010). Otro problema asociado a trabajar por debajo del potencial de oxidación del agua es la pérdida de actividad catalítica por envenenamiento de la superficie anódica. Esto ocurre cuando los contaminantes adsorbidos en la superficie electrones ceden electrones al ánodo y se forman radicales o cationes orgánicos que polimerizan recubriendo la superficie del electrodo. Este problema de envenenamiento depende de la naturaleza de la superficie del ánodo y de la concentración y propiedades de los contaminantes, siendo más acusado en el caso de contaminantes con anillos aromáticos (Panizza M. C., 2009). Normalmente, este problema se soluciona trabajando a potenciales iguales o superiores a los de evolución del O_2 ($> 2.3 V_{\text{SHE}}$).

En la oxidación indirecta, los electrones del contaminante no se intercambian directamente con la superficie del electrodo, sino que se intercambian a través de unas sustancias mediadoras electrogeneradas en el ánodo, que reaccionan con los contaminantes orgánicos y los oxidan (Figura 6 b y c). Estas sustancias son agentes oxidantes fuertes como el anión hipoclorito (ClO^-), radical sulfato ($\bullet SO_4^{2-}$), anión persulfato ($S_2O_8^{2-}$), cationes metálicos disueltos como el Co^{3+} , radical hidroxilo ($OH\bullet$), etc. Dependiendo de su estabilidad y reactividad pueden quedarse en las inmediaciones del electrodo o difundir al seno del fluido. Los mediadores pueden ser de dos tipos: reversibles o irreversibles. Entre los reversibles se encuentran pares metálicos redox como el (Ag^+/Ag^{2+}), el par (Co^{2+}/Co^{3+}) o los pares de iones inorgánicos como el (Cl^-/ClO^-), ($SO_4^{2-}/\bullet SO_4^{2-}$), ($SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$), que se pueden formar a partir de las sales inorgánicas presentes en electrolito soporte (Panizza M. , 2010). El tiempo de vida de estas especies oxidantes es mayor que el de los radicales hidroxilos, por lo que la oxidación no se ve restringida a las proximidades del electrodo, sino que también puede darse en el seno del fluido. El inconveniente de usar pares redox que originalmente no se encuentran en las aguas residuales o que son tóxicos radica en la necesidad de un proceso posterior para separarlos del efluente.

Por otro lado, se encuentra la electrooxidación indirecta irreversible, donde compuestos oxidantes fuertes, como el ozono o el peróxido de hidrógeno, se generan in situ para mineralizar los contaminantes orgánicos refractarios.

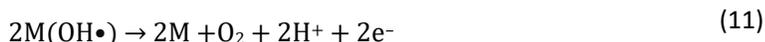
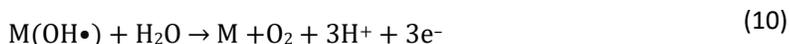
Sin duda, el mecanismo indirecto más interesante es la oxidación de los contaminantes emergentes a través de los intermedios de la reacción de la evolución del oxígeno. Al igual que ocurre en la oxidación directa, no es necesario añadir ningún reactivo químico y las especies oxidantes (radicales libres) no están presentes en el agua tratada dado su corto periodo de vida (del orden de ns). Sin embargo, a diferencia de la electrooxidación directa, la velocidad de

degradación es mayor, los problemas de envenenamiento son significativamente menores y, en este caso, el oxígeno necesario para la oxidación lo aportan los radicales $\text{OH}\bullet$, producidos en el ánodo durante la descarga electrolítica del agua. Para que se generen estos radicales, es necesario operar a potenciales superiores a los de la región de estabilidad del agua. A estos potenciales las moléculas de H_2O se activan y, en ese momento, comienzan a generarse radicales hidroxilo adsorbidos en la superficie del electrodo, que son los principales intermedios, ec. (8), de la reacción que da lugar al O_2 electrolítico (Panizza M. C., 2009).



Donde M representa los sitios activos de la superficie anódica en los que se pueden adsorber los $\text{OH}\bullet$, $\text{M}(\text{OH}\bullet)$ representa los radicales adsorbidos en la superficie del electrodo, R es el contaminante en su forma original y R_{ox} es su variante oxidada.

La materia orgánica es oxidada por los radicales hidroxilo según la reacción (9). Sin embargo, puede darse la indeseable situación de que los intermedios den lugar finalmente a la evolución de oxígeno (Wang, 2012). Estas reacciones parásitas que consumen $\text{OH}\bullet$ pueden describirse según las reacciones (10) y (11).



4.2 Influencia del material del ánodo

Que tenga lugar la producción de radicales hidroxilos o se dé la evolución del oxígeno durante la descarga del agua, depende en gran medida del material del ánodo. Además, la naturaleza del material de electrodo influye fuertemente en la selectividad y eficiencia del proceso; de tal forma que hay materiales que favorecen la oxidación parcial y selectiva de contaminantes (es decir, conversión), mientras que otros favorecen la combustión completa a CO_2 (Panizza M. C., 2009).

La actividad de los radicales hidroxilo electrogenerados está íntimamente relacionada con la interacción que establecen con la superficie del electrodo. Como regla general, cuanto menor es la interacción de los radicales con el electrodo, mayor es su reactividad química hacia la oxidación de los compuestos orgánicos y menor es la actividad electroquímica hacia la formación de O_2 (Comninellis, 2008). Esto suele darse en los ánodos que presentan un sobrepotencial para la evolución del oxígeno alto.

Tabla 4. Potenciales de oxidación de distintos ánodos en medio ácido medidos frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH). Adaptado de (Kapałka, 2010)

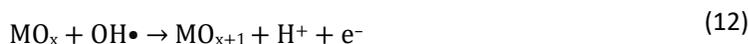
Electrodo	Potencial de Oxidación (V vs ENH)	Sobrepotencial de evolución del O ₂ (V)	Entalpía de Adsorción de M-OH•	Poder de oxidación del ánodo
RuO ₂ -TiO ₂	1.4-1.7	0.18	↑	↓
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1.5-1.8	0.55		
Ti/Pt	1.7-1.9	0.3		
Ti/PbO ₂	1.8-2	0.5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9-2.2	0.7		
Si/DDB	2.2-2.6	1.3		

En la Tabla 4 se muestran los potenciales de oxidación del agua de distintos materiales electródicos. Se puede ver que los ánodos que presentan un mayor potencial de oxidación son los que poseen una entalpía de adsorción de OH• menor, es decir, interaccionan menos con los radicales. Estos electrodos son los más oxidantes. Por el contrario, los ánodos con menor poder de oxidación son los que interaccionan fuertemente con los radicales producidos debido a que su entalpía de adsorción es mayor (Kapałka, 2010).

El potencial de oxidación está relacionado con el sobrepotencial de la evolución de O₂, puesto que este último es la diferencia entre el potencial real necesario para oxidar el agua y el valor de potencial predicho por la termodinámica (1.23 V_{ENH} en medio ácido). Se puede utilizar indistintamente cualquiera de los dos parámetros para clasificar el tipo de material del electrodo.

Teniendo en cuenta la observación anterior, los electrodos pueden clasificarse en dos categorías atendiendo a su potencial de oxidación (para el par H₂O/O₂) en medio ácido: activos y no activos.

Los ánodos activos se caracterizan por tener una entalpía de adsorción de radicales hidroxilo muy grande; la interacción es tan fuerte que pueden reaccionar con los óxidos presentes en los ánodos. El átomo de oxígeno del radical se une covalentemente a la estructura del óxido (quimisorbido), pasando el material anódico a un estado de oxidación superior, ec. (12) (Najafinejad, 2023).



El par redox MO_x/MO_{x+1} formado en la superficie o, lo que es lo mismo, el oxígeno quimisorbido actúa como mediador en la conversión o degradación selectiva (oxidación incompleta) de los contaminantes orgánicos que llegan a la superficie de los ánodos activos. En esta categoría se encuentran los materiales que presentan un bajo sobrepotencial para la evolución del O₂, como el grafito, el RuO₂, el IrO₂ o el platino (Tabla 4).

Dado que estos materiales son buenos electrocatalizadores para la producción de O_2 por electrolisis del agua a densidades de corriente elevadas, el rendimiento eléctrico del proceso de degradación disminuye significativamente, ya que se da preferencialmente la reacción de producción de oxígeno (parásita) (Anglada, 2009).

Por otra parte, los ánodos no activos son los que interactúan débilmente con los OH^\bullet , quedando estos fisisorbidos en la superficie. Ello implica que están "casi libres", aumentando su reactividad, lo que permite mineralizar completamente los contaminantes orgánicos con una gran eficiencia de corriente (Panizza M. , 2010). A esta categoría pertenecen ánodos formados por óxido de plomo (IV), óxido de estaño (IV), sus variantes dopadas con antimonio y los de diamante dopado con boro (DDB), entre otros. Estos se caracterizan por tener altos sobrepotenciales para la evolución de oxígeno, lo que permite trabajar a voltajes altos (cerca al de evolución de O_2), donde la velocidad de producción de radicales es alta y, por tanto, la velocidad de degradación es elevada y la contribución de la reacción colateral de la evolución del O_2 es mínima, obteniéndose un rendimiento farádico elevado (Anglada, 2009).

De entre los materiales no activos destaca el DDB debido a que:

- Presenta una amplia ventana electroquímica, que puede llegar a superar los 3 V (Panizza & Cerisola, 2005).
- Su sobrepotencial para la oxidación del oxígeno es superior al de los demás materiales (Tabla 4), permitiendo altas velocidades de degradación y un gran rendimiento eléctrico.
- Es el que mejores resultados proporciona mineralizando los contaminantes emergentes. Uno de los muchos ejemplos que corroboran esta afirmación es el estudio donde se comparan el rendimiento de un electrodo cerámico de SnO_2 -Sb con un ánodo DDB aplicados a la degradación de Atenolol y Norfloxacin. Este estudio mostró que ante las mismas condiciones de operación, el electrodo DDB siempre obtenía un mejor grado de mineralización de los dos CE's que el electrodo cerámico (Mora Gómez, 2021).
- Tienen una alta estabilidad química y a la polarización anódica, gracias a la hibridación sp^3 de los carbonos que componen el electrodo (Chaplin, 2014).
- Presentan una superficie inerte con baja tendencia a la adsorción de contaminantes a consecuencia de la alta proporción de carbonos sp^3/sp^2 que presentan los ánodos de DDB, lo que reduce el efecto de envenenamiento (Ganiyu & Martínez-Huitle, 2019).
- No libera compuestos tóxicos, como sí ocurre en los electrodos dopados con Sb o los de PbO_2 (Panizza M. C., 2009).

Por estos motivos, los experimentos de degradación de los fármacos del presente TFM, se han realizado con ánodos de DDB.

CAPÍTULO 2. OBJETIVO DEL TRABAJO Y RELACIÓN CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE

1 OBJETIVOS

El objetivo principal de este TFM es el estudio del proceso electroquímico de electrooxidación avanzada aplicado a la eliminación simultánea de tres contaminantes emergentes pertenecientes a la familia de los fármacos: Atenolol, Ibuprofeno y Norfloxacin, utilizando un ánodo DDB.

Para la consecución del objetivo principal se han planteado una serie de objetivos específicos que se materializan a través de una serie de actividades experimentales:

- Obtener algunos parámetros electroquímicos básicos del electrodo DDB, como son la anchura de ventana electroquímica y el potencial de evolución de O_2 , realizando voltametrías cíclicas en presencia del electrolito soporte.
- Estudiar el comportamiento electroquímico de los contaminantes cuando se utiliza un ánodo DDB para ver si hay indicios de oxidación directa mediante voltametrías cíclicas.
- Estudiar la influencia de dos parámetros de operación que afectan al proceso de mineralización de contaminantes orgánicos emergentes:
 - Estudio del efecto de la intensidad de corriente sobre el proceso de degradación mediante la realización de experimentos de electrooxidación a distintas intensidades, manteniendo fija la concentración de la disolución inicial de contaminantes.
 - Estudio de la influencia que tiene la concentración inicial de los contaminantes en el proceso electroquímico de oxidación. Para ello, se han realizado varios experimentos de electrooxidación en los que se opera en modo galvanostático a una intensidad fija pero variando en cada ensayo la concentración inicial de fármacos.
- Estudiar algunos de los principales subproductos de degradación generados a lo largo de los experimentos.

Cabe destacar que este TFM está vinculado al proyecto REDOX-CE financiado por la Conselleria d'Educació, Universitats i Ocupació. En este proyecto se evalúa la viabilidad de establecer un proceso combinado de electrodiálisis y electrooxidación, en el cual se emplee la misma fuente de energía para la concentración y eliminación simultánea de contaminantes emergentes, reduciendo así el coste de todo el proceso. La incorporación de la tecnología de electrodiálisis permite mitigar dos de los grandes problemas que presenta la electrooxidación: por una parte concentra las sales del efluente/agua a tratar haciendo que no sea necesaria la incorporación

de ningún electrolito soporte artificial y, por otra parte, concentra los contaminantes en los compartimentos electródicos de concentración, haciendo que sea más probable la interacción de las moléculas de CE con los OH^\bullet , desperdiciándose menos energía en reacciones colaterales o de terminación de especies oxidantes. El resultado esperado de este proyecto es el desarrollo de un proceso limpio capaz de aunar las ventajas de dos tecnologías (electrodialisis y electrooxidación), que haga posible la degradación efectiva de contaminantes emergentes con un coste energético reducido.

2 RELACIÓN DE LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE CON EL TFM

Algunos de los objetivos de desarrollo sostenible (ODSs) propuestos por la ONU para 2030 están directamente relacionados con este TFM:

- Objetivo 6: Agua limpia y saneamiento. La electrooxidación permite reducir la contaminación del agua (eliminar CEs) y la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, ya que se trata de una tecnología limpia al utilizar al electrón como reactivo (meta 6.3).
- Objetivo 2: Hambre cero. El tratamiento de aguas residuales puede contribuir a la consecución de este objetivo, ya que dichas aguas pueden reutilizarse con fines agrícolas, aumentando la productividad agrícola y la producción alimentaria (meta 2.3).
- Objetivo 3: Salud y bienestar. La eliminación de los contaminantes del agua también permite mejorar la salud y el bienestar de personas y animales (meta 3.9). Concretamente, en el caso de CEs, se ha demostrado que tienen efectos nocivos para la salud pues, muchos de ellos, actúan como disruptores endocrinos e, incluso, pueden estar relacionados con la aparición de algunos tipos de cáncer. Otro efecto positivo derivado de la oxidación de CEs con actividad antimicrobiana es que ayuda a combatir el problema de las superbacterias.
- Objetivo 9: Industria, innovación e infraestructuras. La innovación y el progreso tecnológico son fundamentales para solucionar determinados desafíos medioambientales, como el aumento de agua disponible. Dentro de este marco de investigación se enmarca este trabajo en el que se pretende estudiar un método eficaz para la eliminación de contaminantes emergentes.
- Objetivo 11: Ciudades y comunidades sostenibles. Para la consecución de este objetivo, por ejemplo, es esencial una gestión eficiente de las aguas residuales que cuente, entre otros, con un tratamiento terciario basado en un proceso de oxidación electroquímica avanzada (meta 11.6), como el que se estudia en presente trabajo.
- Objetivos 14: Vida submarina y 15: Vida de ecosistemas terrestres. Las aguas residuales constituyen la principal vía de entradas de contaminantes al medio, de manera que un tratamiento adecuado de las mismas es clave para proteger y restablecer los ecosistemas marinos, costeros y terrestres (metas 14.1 y 15.1).

En la Tabla 5 se muestra el nivel de relación de cada uno de los ODSs mencionados con el presente TFM.

Tabla 5. Nivel de relación para cada meta relacionada con este TFM.

ODS	Meta	Nivel de relación
2	2.3	Moderado
3	3.9	Moderado
6	6.3	Alto
9	9.5	Moderado
11	11.6	Bajo
14	14.1	Moderado
15	15.1	Bajo

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los contaminantes seleccionados así como la metodología seguida durante la realización de los distintos experimentos que han servido para elaborar el presente Trabajo Fin de Máster, de modo que cualquier persona ajena a este TFM pueda reproducirlos. Se detallan los reactivos y materiales utilizados, las técnicas analíticas empleadas, así como los pasos seguidos en cada experimento. Para facilitar la comprensión, se incluyen esquemas explicativos de los montajes experimentales. Para facilitar su seguimiento, este capítulo se divide en cuatro secciones.

1 CONTAMINANTES SELECCIONADOS PARA LOS ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN

Los tres contaminantes estudiados en este TFM pertenecen al grupo de los fármacos que son unos de los CE's que más preocupación genera en la actualidad. Concretamente, se han seleccionado tres medicamentos, representativos de las principales familias, que se encuentran en las aguas residuales: el Ibuprofeno (antiinflamatorio no esteroideo), el Atenolol (β -bloqueante) y el Norfloxacin (antibiótico).

1.1 Atenolol

La molécula del Atenolol (ATL) (Figura 7) contiene dos grupos reactivos: un anillo aromático y un grupo amino secundario. El anillo bencénico no se ve afectado por el pH, sin embargo, el grupo amino se encuentra protonado a pH menor que su pK_a .

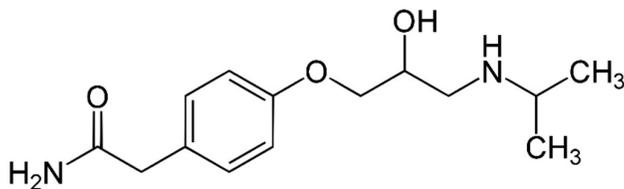


Figura 7. Estructura química del Atenolol (ATL)

En la Tabla 6 se muestran algunas de las propiedades fisicoquímicas más importantes de este contaminante.

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas del Atenolol. Adaptado de (NCBI, 2023)

Atenolol	
Formula química	$C_{14}H_{22}N_2O_3$
Peso molecular	266.34 g/mol
Temperatura de fusión	147 °C
Solubilidad en agua (25°C)	13.3 mg/ml
pK _a	9.6
Log(K _{ow})	0.16

Como se puede ver en la Tabla 6, el logaritmo del coeficiente de partición octanol-agua es de 0.16, muy inferior a 4; ello, unido a su gran solubilidad, indica que el compuesto tiene una gran afinidad por la fase acuosa. Este hecho hace que el ATL se disperse con facilidad por el medio acuático y que su eliminación en las EDARs sea más complicada.

Este medicamento se utiliza para tratar la tensión arterial alta, prevenir la angina de pecho y proteger el corazón después de un ataque cardíaco. Como otros fármacos β -bloqueantes, su acción consiste en relajar los vasos sanguíneos y desacelerar el ritmo cardíaco, para que disminuya la presión sanguínea (NLM, 2023).

La alta tasa de excreción sin metabolizar de este fármaco, su gran consumo a nivel mundial (es el β -bloqueante más prescrito en muchos países) y su baja biodegradabilidad, hacen que se encuentre presente en las aguas residuales y cauces naturales en altas concentraciones. Por ejemplo, en los efluentes de algunas EDARs de Francia, se ha encontrado este medicamento en concentraciones de hasta 210 ng/L (Paxéus, 2004), lo que pone de manifiesto la necesidad de aplicar un tratamiento terciario efectivo, como los POAs.

1.2 Ibuprofeno

El Ibuprofeno (IBU) es un antiinflamatorio no esteroideo que se utiliza para calmar el dolor fuerte o moderado (de cabeza, bucal, otitis, amigdalitis, etc.), aliviar los síntomas de la fiebre y tratar enfermedades inflamatorias (artritis) o lesiones inflamatorias de origen traumático o deportivo (CUN, 2023).

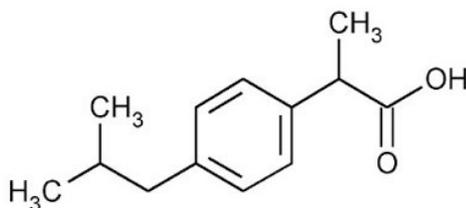


Figura 8. Estructura química del Ibuprofeno

La molécula del IBU (Figura 8) es la más simple de los tres fármacos estudiados, destacando el anillo aromático y el grupo carboxilo. En cuanto a sus propiedades, en la Tabla 7 se puede ver que su solubilidad es muy baja y el Log(K_{ow}) es alto (cercano a 4), por lo que cabría esperar una concentración baja en el agua y una elevada afinidad por los disolventes orgánicos. Sin embargo, a pH neutro el grupo carboxilo se encuentra desprotonado, lo que hace que su solubilidad aumente significativamente.

Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas del Ibuprofeno. Adaptado de (NCBI, 2023)

Ibuprofeno	
Formula química	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Peso molecular	206.28 g/mol
Temperatura de fusión	76 °C
Solubilidad en agua (25°C)	0.021 mg/ml
pK _a	5.3
Log(K _{ow})	3.97

A pesar de que su tasa de excreción a través de la orina es baja (10%) y que presenta una buena biodegradabilidad, se suele encontrar en grandes concentraciones en los efluentes de las depuradoras, llegando a 2400 ng/L en efluentes EDAR de la provincia de Barcelona (Gros, 2010)). Esto se debe al consumo masivo de este medicamento ya que sirve para tratar afecciones comunes y se puede conseguir sin receta médica.

1.3 Norfloxacin

El Norfloxacin (NOR) es un antibiótico de amplio espectro perteneciente al grupo de las fluoroquinolonas. Está indicado especialmente para el tratamiento de infecciones agudas y crónicas, complicadas y no complicadas del tracto urinario superior e inferior.

En la Figura 9 se puede ver la estructura de la molécula de NOR. En ella se distinguen las principales características de las quinolonas: doble anillo aromático con un átomo de nitrógeno en la posición 1, un grupo carboxilo en la posición 3, un grupo carbonilo en la posición 4 y anillo de piperazina en la posición 7. Cuando las quinolonas tienen un átomo de flúor en la posición 6 y un grupo etilo como sustituyente en el átomo de N, como el NOR, pasan a denominarse fluoroquinolonas. Este átomo de flúor es el responsable del aumento de la toxicidad de las fluoroquinolonas con respecto a las quinolonas, aumentando su eficacia en las bacterias Gram positivas y amplía el espectro de acción para las Gram-negativas (R.S. Vardanyan, 2006).

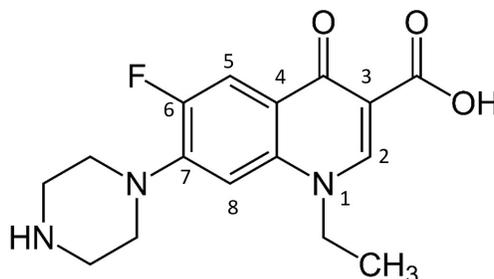


Figura 9. Estructura química del Norfloxacin

En cuanto a sus propiedades, la Tabla 8 recoge algunas de las propiedades fisicoquímicas más representativas del NOR

Tabla 8. Propiedades fisicoquímicas del Norfloxacin. Adaptado de (NCBI, 2023)

Norfloxacin	
Formula química	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃
Peso molecular	319.33 g/mol
Temperatura de fusión	227-228 °C
Solubilidad en agua (25°C)	0.28 mg/ml
pK _a	6.34-8.75
Log(K _{ow})	-1.03

En ella se puede ver que este compuesto presenta una baja solubilidad a pH neutro, pero es muy elevada a pH inferiores a 5 o superiores a 10 (NCBI, 2023). El valor de Log(K_{ow}) es negativo, lo que indica un marcado carácter hidrófilo, por lo que su eliminación del agua residual es más compleja, concretamente el tratamiento primario no tendrá ninguna eficacia.

Se ha escogido este medicamento debido a que es uno de los más recetados en el mundo, siendo en algunos países de Latinoamérica el antibiótico más consumido (Jojoa-Sierra, 2017). Además, su carácter biocida hace que no sea totalmente eliminado en los tratamientos

biológicos convencionales. A modo de ejemplo, se ha hallado Norfloxacin en los efluentes de varias depuradoras de la provincia de Castellón, en concentraciones que varían entre 90 y 150 ng/L (Gracia-Lor, 2012). Este factor hace interesante estudiar su degradación mediante electrooxidación avanzada.

2 VOLTAMETRÍAS CÍCLICAS

Este experimento se llevó a cabo para caracterizar el comportamiento electroquímico de los fármacos seleccionados y del electrolito soporte sobre el electrodo DDB. Principalmente, se quiso comprobar si hay indicios de oxidación directa en alguno de los fármacos. Además, con esta técnica también se determinaron parámetros básicos, como el potencial de evolución del oxígeno (E_{O_2}) y la ventana electroquímica, que dependen, entre otros factores, de las características del electrodo y del electrolito soporte.

Esta técnica se basa en realizar un barrido de potenciales entre dos límites establecidos, registrando la densidad de corriente resultante. El potencial que se aplica entre el electrodo de trabajo y el de referencia, varía de forma lineal entre dos límites (E_1 y E_2) a una velocidad generalmente baja, para obtener resultados estacionarios donde los picos del voltograma estén bien definidos. Como consecuencia de la aplicación de un potencial, aparece una respuesta en forma de corriente (intensidad) entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, que se registra conjuntamente con el potencial. Al ser cíclica, cuando se llega a uno de los dos límites, el sentido del barrido se invierte hasta llegar al otro límite, obteniéndose un ciclo completo. La representación de la densidad de corriente (o intensidad) frente al potencial aplicado da lugar al voltamograma, a partir del cual se extraen la información y los parámetros electroquímicos.

2.1 Procedimiento experimental

En los ensayos electroquímicos con CEs a escala de laboratorio es habitual utilizar agua pura para preparar las disoluciones de los contaminantes, pero, debido a que la conductividad del agua es baja, la caída óhmica es muy elevada, complicando los estudios voltamétricos y de degradación de CEs. Para solucionar este problema se aumenta la conductividad iónica del medio añadiendo una cantidad determinada de alguna sal, como el cloruro sódico (NaCl) o el sulfato sódico (Na_2SO_4), que recibe el nombre de electrolito soporte.

Para los experimentos realizados en este TFM se seleccionó como electrolito soporte una disolución 0.02 M de Na_2SO_4 . Se escogió esta concentración con el objetivo de que la conductividad del medio sea cercana a la que presentan las aguas residuales reales.

Para llevar a cabo las voltametrías, se procede a elaborar las disoluciones del electrolito soporte y los contaminantes. En primer lugar, se prepara la del electrolito soporte disolviendo la cantidad adecuada de Na_2SO_4 ($\geq 99\%$) en agua ultrapura tipo 1 hasta obtener una concentración 0.02 M. Una vez se tiene la disolución de Na_2SO_4 0.02 M, se prepara una disolución madre de cada uno de los contaminantes. En el caso del Ibuprofeno, se opta por utilizar su sal sódica, mucho más soluble que el fármaco original. Dado que la sal sódica del

Ibuprofeno y del Atenolol no presenta problemas de solubilidad, se decide hacer las disoluciones madre de 400 mg/L. Para prepararlas, se vierte la cantidad de Ibuprofeno sódico (Fisher Chemical $\geq 99\%$) necesaria para obtener una disolución madre de 400 mg/l y, en otro matraz diferente, la cantidad de Atenolol (Sigma Aldrich $\geq 98\%$) necesaria para alcanzar la misma concentración. Seguidamente se enrasan los matraces aforados con la disolución de Na_2SO_4 0.02 M. El Norfloxacin es menos soluble, por tanto, la disolución madre se prepara a una concentración de 230 mg/L. En este caso en un matraz de 500 mL, se vierte la cantidad necesaria de Norfloxacin (Sigma Aldrich $\geq 98\%$) y se enrasa con la disolución de electrolito soporte. Dado que este compuesto se disuelve lentamente, se deja el matraz agitando durante dos días.

Primero, se efectuaron voltametrías en ausencia de contaminantes a distinta concentración de Na_2SO_4 (0.02 M, 0.06 M y 0.10 M); posteriormente, se efectuaron voltametrías para cada contaminante (IBU, NOR y ATL) a distintas concentraciones (50 mg/L, 100 mg/L, 150mg/L y 200 mg/L).

Antes de comenzar con las voltametrías se preparó la disolución que se va a estudiar (200 mL) a partir de la madre correspondiente y se vierte en la celda electroquímica con configuración de tres electrodos. Tal como se ilustra en el esquema de la Figura 10, en el centro de la celda de 200 mL se sitúa el electrodo de referencia de Ag/AgCl, a un lado de este se sitúa el de trabajo (DDB) y, al otro lado, el contraelectrodo de platino.

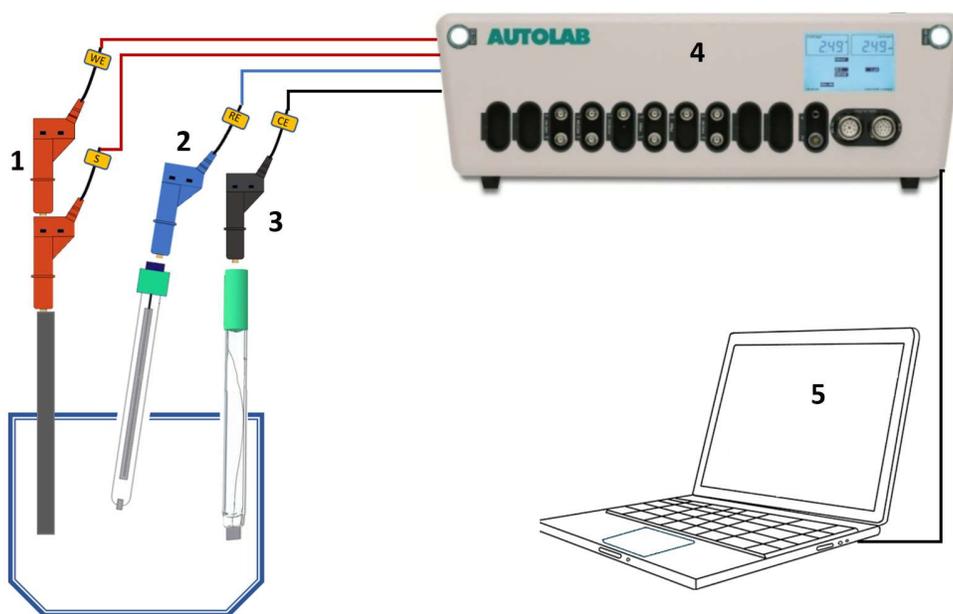


Figura 10. Esquema del montaje experimental usado para realizar las voltametrías cíclicas. Componentes: 1) electrodo de trabajo (DDB); 2) electrodo de referencia Ag/AgCl; 3) contraelectrodo de Pt; 4) potenciostato/galvanostato; 5) ordenador

El electrodo de trabajo está formado por un sustrato de Nb sobre el que se ha depositado una capa de diamante dopado con boro en una concentración de 2500 ppm. Como el electrodo es monopolar solo una cara es funcional. La superficie de electrodo (10 cm x 3 cm) es demasiado grande para hacer las voltametrías cíclicas ya que el ruido electroquímico aumenta con la superficie de electrodo y por tanto, no se apreciaría una señal nítida en los voltamogramas. Para aumentar la densidad de corriente del electrodo, basta con reducir su superficie. En este caso se dejó una ventana libre de 0.5 cm x 0.5 cm en el electrodo y el resto se recubre con teflón para aislarlo de la disolución (Figura 11).

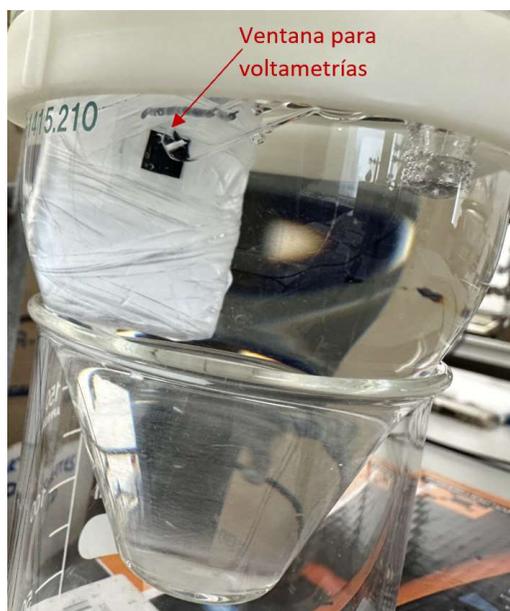


Figura 11. Detalle del electrodo de trabajo (DDB) donde se muestra la ventana que se ha dejado para efectuar las voltametrías.

Una vez se tuvo todo listo, se indicó al potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N, a través del software NOVA[®], que mida el potencial de circuito abierto del sistema y lo utilice como punto de partida para comenzar el barrido de potenciales en el sentido de la oxidación hasta 3V (E_1) y que, en ese punto, invierta el sentido hasta llegar a -3 V. La velocidad de barrido se fija en 10 mV/s. También se establece un filtro para limitar la corriente de la celda, de tal manera que el sentido de barrido se invierta cuando la corriente sea mayor de 5 mA o menor a -5mA, aunque no se hayan alcanzado los límites E_1 o E_2 . Con esto se pretende evitar que los electrodos se llenen de burbujas, como consecuencia de las reacciones de evolución del medio.

Entre voltametrías, se hizo una limpieza anódica del electrodo de trabajo, incluso, aunque se utilizase el mismo contaminante. Para ello, se retiró la disolución con el contaminante de la celda, se llenó con una disolución de ácido sulfúrico 0.5 M y se aplicó un potencial anódico de 3V durante un minuto. Con esta limpieza se consiguió eliminar el medicamento de la superficie en caso de que se hubiera adsorbido o polimerizado. Tras la limpieza se retiró el ácido sulfúrico, se limpió la celda y se rellenó con la siguiente disolución que se quiera ensayar.

3 ENSAYOS DE ELECTROOXIDACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES

Una vez se realizó la caracterización electroquímica mediante la técnica de la voltametrías cíclica, se hicieron los experimentos de electrolisis en presencia de disoluciones de los tres contaminantes emergentes escogidos: el β -bloqueante Atenolol (ATL), el antiinflamatorio Ibuprofeno (IBU) y el antibiótico Norfloxacin (NOR). Con estos ensayos se pretende ver si este proceso de oxidación es efectivo y eficiente para tratar efluentes que contengan estos tipos de CE's y ver cómo afectan dos parámetros operativos fundamentales (intensidad de corriente anódica y concentración inicial de los contaminantes) a la degradación. Para ello se realizaron dos de estudios diferentes: uno para ver la influencia de la corriente de operación y, otro para analizar la influencia de la concentración inicial de contaminantes en la degradación.

Esta sección se dividirá en tres subapartados. Los dos primeros hacen referencia al procedimiento llevado a cabo en cada uno de los experimentos de degradación, desde que se inician hasta que se preparan las muestras que posteriormente se analizan. Finalmente, en el tercer subapartado se explican las técnicas de análisis empleadas.

3.1 Procedimiento experimental de los ensayos destinados a estudiar el efecto de intensidad aplicada.

En estos experimentos se partió de una disolución inicial que contiene 20 mg/L de los tres contaminantes (ATL, IBU y NOR) y Na_2SO_4 en concentración 0.02 M como electrolito soporte.

Los ensayos de electrolisis en presencia de los tres contaminantes se realizaron en régimen galvanostático a 5 intensidades de corriente: 50 mA, 100 mA, 200 mA, 400 mA y 800 mA. Estas intensidades se eligieron tomando como referencia otros trabajos realizados por el grupo de investigación en los que se estudia la degradación del NOR y ATL por separado, utilizando densidades de corriente de entre 5 y 66.67 mA/cm² (Carrillo-Abad J. M.-G.-G.-H., 2022) (da Silva S. W.-H., 2019), que en este TFM, teniendo en cuenta el área del electrodo, corresponde con el rango 50-800 mA.

En los procesos electroquímicos es común utilizar el parámetro de densidad de corriente (i), que hace referencia a la cantidad de corriente (I) aplicada por unidad de superficie de electrodo (A_e):

$$i \text{ (mA/cm}^2\text{)} = \frac{I \text{ (mA)}}{A_e \text{ (cm}^2\text{)}} \quad (14)$$

Aunque la I representa la verdadera velocidad de las reacciones electroquímicas (absoluta), la densidad de corriente es proporcional a la velocidad de reacción, pero en este caso referida al área de electrodo. Este parámetro es útil para comparar trabajos donde se utilizan electrodos con diferente área y geometría. En este trabajo se ha optado por trabajar con el parámetro I , no obstante, a partir de la ec. (14) se calculan los valores de i , por si se necesitasen para compararla con otros trabajos. Así pues, los correspondientes valores de densidad de corriente para los valores de I ensayados (50 mA, 100 mA, 200 mA, 400 mA y 800 mA) son 4.33, 8.66, 17.32, 34.63 y 69.25 mA/cm², respectivamente.

En cuanto al procedimiento experimental, el primer paso es preparar la disolución a ensayar, compuesta de 20 mg/L de cada contaminante y 0.02 M de sulfato sódico, a partir de las disoluciones madre y la de electrolito soporte.

En segundo lugar, se preparó el montaje experimental (Figura 12) que consta de un reactor de vidrio de 250 mL de capacidad con una camisa de refrigeración para mantener la temperatura del medio constante durante la electrolisis y evitar que se caliente por el efecto Joule, ya que el electrolito presenta resistencia al paso de la corriente. Dentro de este reactor, el ánodo DDB se dispuso a un lado del mismo, el electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado se coloca en posición central, ligeramente inclinado hacia el ánodo para que su extremo quede muy cerca del mismo y obtener así una buena lectura del potencial de electrodo. Finalmente, el cátodo se colocó al otro lado del electrodo de referencia, opuesto al ánodo, tal como se aprecia en el esquema de la Figura 12 y en la fotografía del reactor experimental (Figura 13 b).

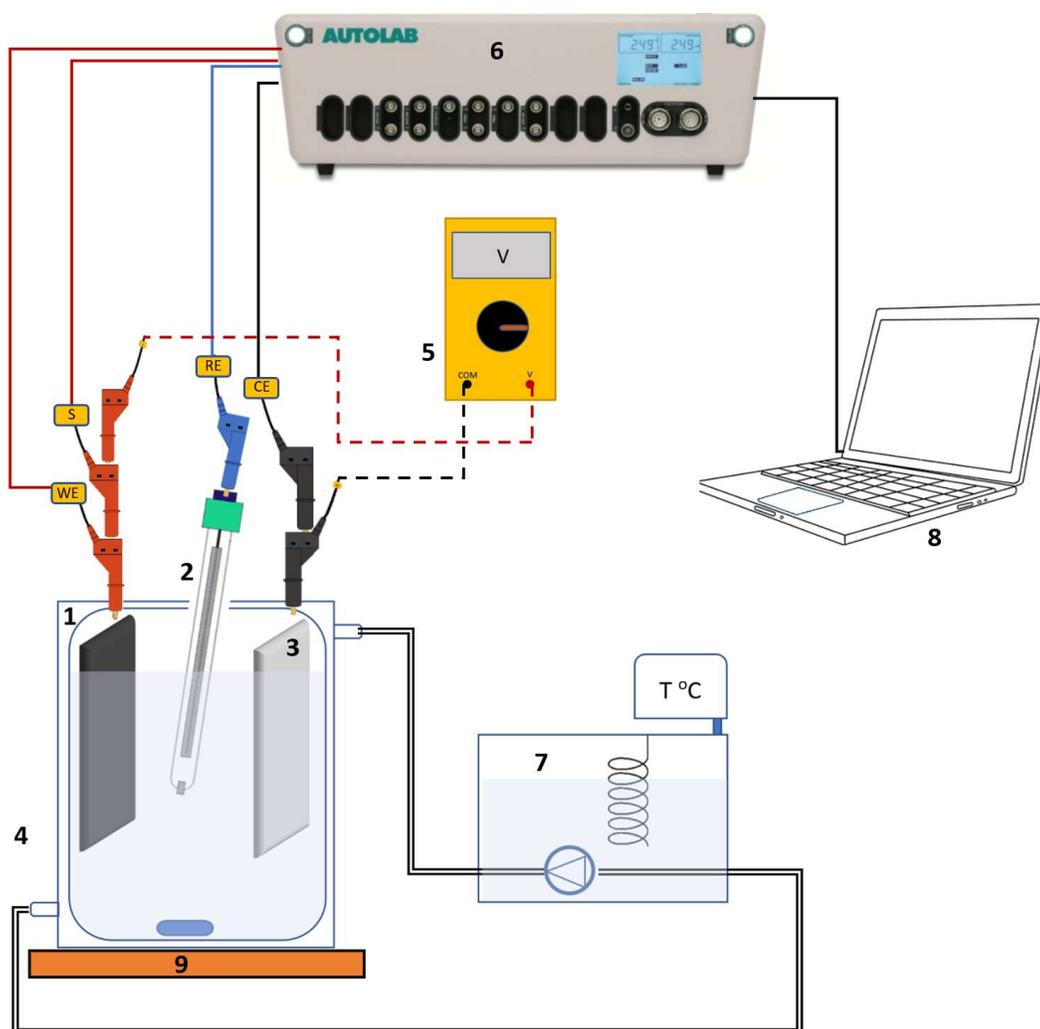


Figura 12. Esquema del montaje experimental empleado en los ensayos de electrooxidación. Componentes: 1) Electrodo de trabajo: ánodo DDB; 2) Electrodo de referencia Ag/AgCl; 3) Contraelectrodo: cátodo de Pt; 4) Reactor electroquímico con camisa; 5) Multímetro para medir el voltaje de celda; 6) Potenciostato/galvanostato; 7) Baño termostático con sistema de propulsión incluido; 8) Ordenador; y 9) Agitador magnético.

En la Figura 13. a se pueden ver el electrodo de trabajo y auxiliar utilizados. El cátodo es una placa de acero AISI 304 de 20 cm² de área activa y el ánodo es el electrodo DDB. Dado que el electrodo es monopolar, la cara anterior se aisló totalmente con teflón y, en la cara activa se dejó una ventana libre de 5.5 cm x 2.1 cm, lo que da lugar a una superficie activa de 11.55 cm².

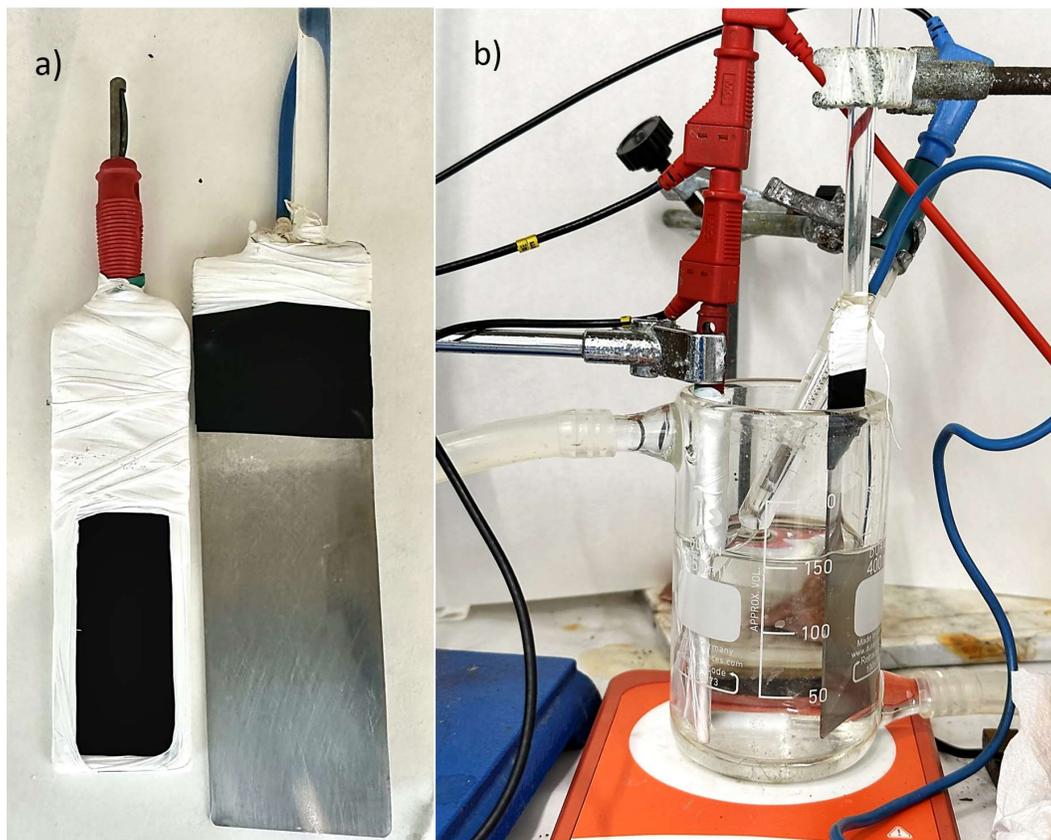


Figura 13. a) Electrodos empleados para la degradación: Izquierda, Ánodo DDB; derecha, cátodo de acero AISI 304. b) Reactor electroquímico con los electrodos

Los tres electrodos se conectaron al potenciostato con sus respectivos cables. Entre ánodo y cátodo el potenciostato aplica la corriente; y entre ánodo y el electrodo de referencia, mide el potencial de electrodo. Adicionalmente, se dispuso un voltímetro entre ánodo y cátodo para medir el potencial de celda.

La camisa del reactor se conectó mediante unas tuberías a un baño termostático. Este baño dispone de una bomba que impulsa el agua termostatada a la camisa, refrigerándola y, una vez el agua abandona la camisa, vuelve al baño a través de la tubería de retorno; de esta manera el agua se recircula constantemente.

Llegados a este punto, se vertieron los 200 mL de disolución a tratar, se añade un imán y se agita a 1000 rpm, utilizando para ello un agitador magnético. Se aplicó una intensidad constante (modo galvanostático) con el potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N durante las 6 horas que duran los experimentos de degradación.

En lo que respecta a la toma de muestras, se extrajo una alícuota de 4 mL del reactor antes de empezar. Una vez comenzado el experimento, se realizó la extracción cada 15 minutos durante la primera hora, cada 30 minutos durante la segunda hora y, a partir de ahí y hasta el final, se extrae cada hora. Estas alícuotas se trasladaron a un matraz aforado de 10 mL y se enrasaron con agua destilada (dilución 2:5). Al mismo tiempo, se registró el potencial de celda y de electrodo y la intensidad de corriente. Posteriormente, de cada una de estas muestras se preparan otras dos: una para el cromatógrafo iónico y otra para medir el carbono orgánico total (COT).

Al inicio del experimento, la concentración de iones procedentes de la degradación será baja, pero conforme transcurre el tiempo de electrolisis, la degradación aumenta y, con ello, la concentración de estos iones, mientras que la concentración de COT disminuye. Teniendo en cuenta esta consideración, las muestras de las dos primeras horas destinadas al cromatógrafo iónico se prepararon más concentradas que las destinadas a medir el COT. A partir de las dos horas y hasta finalizar el experimento, se priorizaron las muestras para medir el COT (más concentradas).

Teniendo en cuenta que de los 10 mL de muestra preparada a partir de la alícuota extraída del reactor, se pueden aprovechar 8 mL, la preparación de las muestras para los instrumentos de medida fue la siguiente:

- Cromatografía iónica. En un vial se introdujeron:
 - 4 mL de muestra y 5 mL de agua ultrapura (dilución 4:9) para las muestras de las dos primeras horas.
 - 3 mL de muestra y 6 mL de agua ultrapura (dilución 1:3) para el resto de las muestras.

- COT. En un vial se introdujeron:
 - 4 mL de muestra y 4 mL de agua ultrapura (dilución 1:2) para las muestras de las dos primeras horas.
 - 5 mL de muestra y 3 mL de agua ultrapura (dilución 5:8) para el resto de las muestras.

A modo aclaratorio, este procedimiento para la preparación de muestras para los diferentes instrumentos de medida queda esquematizado en la Figura 14.

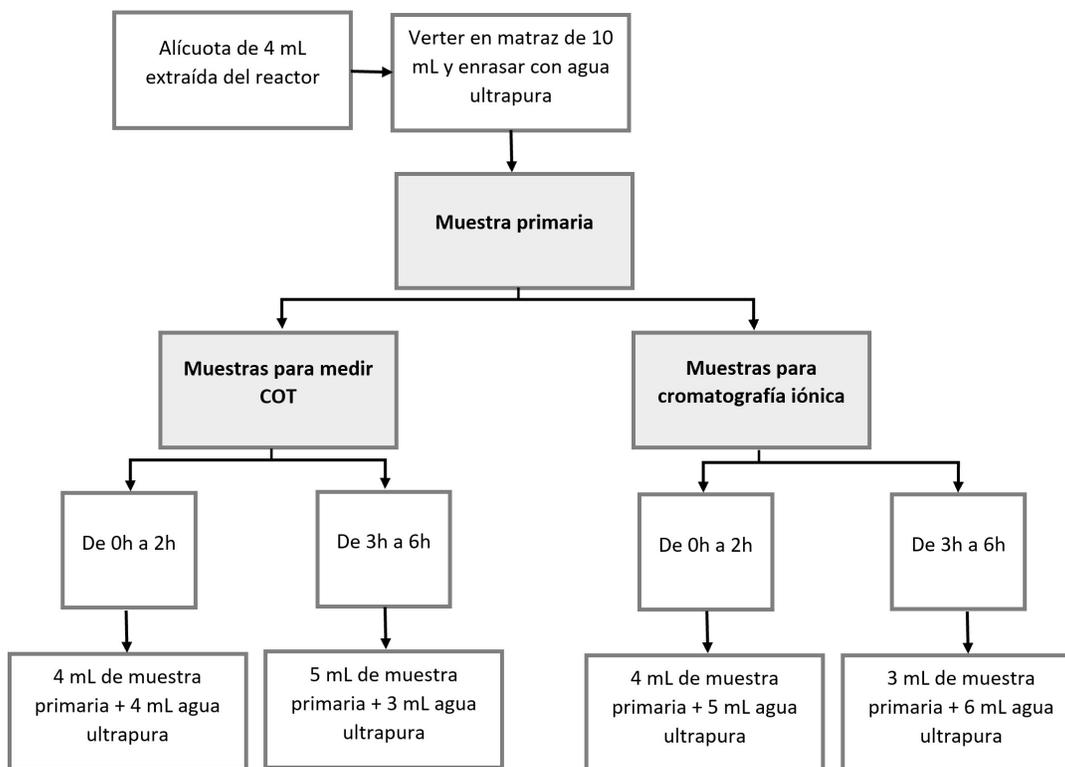


Figura 14. Esquema aclarativo de la preparación de las muestras para los instrumentos de medida.

3.2 Procedimiento experimental de los ensayos de electrolisis con distinta concentración inicial

En estos ensayos destinados a ver la influencia de la concentración inicial de contaminantes emergentes sobre el rendimiento del sistema se optó por trabajar en modo galvanostático a una intensidad de 400 mA. A diferencia de los experimentos anteriores, en estos, la concentración inicial de contaminantes y de electrolito soporte de cada ensayo es diferente. Se realizaron tres experiencias: en la primera se partió de una disolución con 20 mg/L de cada contaminante y 0.02 M de Na_2SO_4 (concentraciones nominales); la segunda la disolución a tratar está compuesta por 40 mg/L de cada contaminante y 0.04 M de Na_2SO_4 ; y en la tercera, la disolución de partida consta de 10 mg/L de cada contaminante y 0.01 M de Na_2SO_4 .

Como se ha comentado anteriormente, este TFM forma parte de un proyecto más amplio en el que se pretende conseguir un reactor de electrodiálisis con un sistema de electrooxidación acoplado, de manera que sea capaz de separar y concentrar los CE's y, simultáneamente, eliminarlos por oxidación anódica. Las concentraciones iniciales se seleccionaron en base a los resultados de otro TFM (Ruiz García, 2023), incluido en el mismo proyecto global, que se encargó de investigar el sistema de electrodiálisis. En ese estudio se utilizó un reactor de tres compartimentos para la electrodiálisis: el central contiene la disolución a tratar, 20 mg/L de cada contaminante y 0.02 M de sulfato sódico y, en los otros se concentran los contaminantes. Se observó que en uno de los compartimentos, los contaminantes y el electrolito soporte se

habían concentrado en factor de dos; por este motivo en el presente trabajo la disolución inicial más concentrada está compuesta por 40 mg/L de cada contaminante y 0.04 M de Na_2SO_4 , como se ha indicado en el párrafo anterior. Para definir la disolución menos concentrada se toma como referencia la disolución con la concentración nominal (20 mg/L de cada fármaco y 0.02 M de sal) y se elige como valor la mitad de las concentraciones nominales (10 mg/l de cada fármaco y 0.01 M de Na_2SO_4). Estudiando la degradación a estas tres concentraciones se ve la influencia de la concentración inicial sobre el rendimiento del proceso comprobando si merece la pena concentrar la corriente de alimentación mediante electrodiálisis antes de proceder a la electrooxidación.

El montaje y la forma de operar es idéntica a la de los ensayos previos, con la salvedad de que las alícuotas extraídas del reactor son de 5 mL cuando se trabaja con la disolución menos concentrada.

3.3 Técnicas analíticas empleadas

Una vez finalizan los ensayos, se analizaron todas las muestras que se han ido tomando mediante dos técnicas: análisis del carbono orgánico total (COT) y cromatografía iónica.

3.3.1 Determinación del carbono orgánico total

El Carbono Orgánico Total (COT) es la cantidad total de carbono ligado a compuestos orgánicos presentes en una muestra acuosa. Se trata de un parámetro no específico, ya que incluye la contribución de todos los compuestos orgánicos presentes en la muestra y, por tanto, no puede utilizarse para cuantificar o identificar un compuesto orgánico en concreto. Sin embargo, sirve para determinar un parámetro muy interesante en este tipo de estudios: el grado de mineralización. Haciendo un seguimiento del COT se puede ver si los contaminantes orgánicos se degradan con el transcurso del tiempo de electrolisis llegando a mineralizarse completamente hasta CO_2 e iones inorgánicos o si, por el contrario, la mineralización no es completa y se forman productos intermedios persistentes, que en ocasiones pueden presentar una toxicidad superior a las de los contaminantes de partida.

La determinación del COT se llevó a cabo con el analizador de carbono orgánico Shimadzu TNM-L ROHS, mostrado en la Figura 15. En este estudio, se determinó midiendo el carbono orgánico no purgable (CONP). En este procedimiento la muestra se acidifica, para que el carbono inorgánico (carbonatos, bicarbonatos, etc.) pase a CO_2 , y se burbujea con gases que no contengan carbono, para eliminar el CO_2 disuelto y los compuestos orgánicos volátiles purgables presentes en la muestra. El resto del carbono se oxida sobre un catalizador de platino a 680°C y el CO_2 generado se midió con un detector de infrarrojos no dispersivo y el programa, a partir de una recta de calibrado interna, proporciona el valor de CONP.

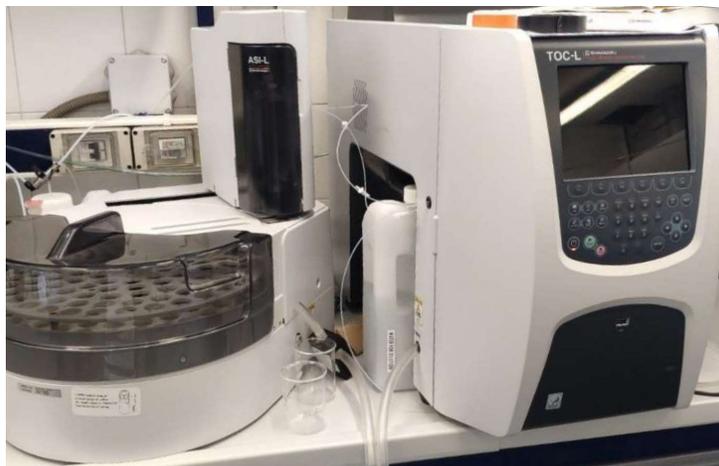


Figura 15. Analizador de carbono orgánico Shimadzu TNM-L ROHS

El CONP es similar al COT, si los analitos y subproductos formados no son volátiles, como es el caso de los tres medicamentos escogidos. La ventaja de medir el CONP es que se necesita un volumen menor de muestra (basta con 8 mL).

3.3.2 Cromatografía iónica

La cromatografía iónica es una técnica que permite separar y cuantificar iones, tanto cationes como aniones, moléculas polares, ácidos orgánicos y, en general, cualquier molécula con carga eléctrica (Daoliang Li, 2019).

Este método de separación se basa en las interacciones que los iones establecen con el intercambiador iónico sólido (fase estacionaria) y con el eluyente (fase móvil). La fase estacionaria suele ser una resina de intercambio iónico que posee grupos funcionales con carga iónica unidos a su superficie covalentemente y, rodeando a estas cargas fijas, se encuentran sus contraiones. Cuando la muestra se inyecta a una columna cromatográfica rellena de resina, los iones interactúan electrostáticamente con los grupos cargados de la resina y, dependiendo de su afinidad, son arrastrados por el eluyente a mayor o menor velocidad, separándose entre sí. Los iones que interactúan débilmente con la matriz eluyen primero y, por tanto, presentan menores tiempos de retención que los que interactúan fuertemente con la fase sólida (Karnitis, Richards, Weiskittel, & Gordon, 2011); (Aryal S. , 2023). Una vez se han separado, pasan a través de un detector que registra la señal obtenida en función del tiempo de retención. La representación de estas dos variables da lugar a los cromatogramas, donde el máximo de los picos indica el tiempo de retención característico de cada compuesto y, por tanto, permite identificarlos, mientras que a partir del área del pico se puede determinar la concentración de cada uno, empleando rectas de calibrado.

Las muestras tomadas durante los experimentos se analizaron con el cromatógrafo iónico. Los cromatogramas obtenidos se trataron con el software MagIC Net 3.2 el cual, una vez se le indican los tiempos de retención de cada sustancia, identifica los picos y calcula su área. Para calcular la concentración, previamente hay que obtener rectas de calibrado para cada ion en

las que se relacione el área bajo el pico y su concentración. Con las rectas y el área de cada pico se calcula la concentración de cada ion presente en la muestra.

El equipo utilizado en este TFM es el cromatógrafo iónico Metrohm serie 883 Basic IC Plus, que emplea dos columnas, una catiónica y otra aniónica, como se puede ver en la Figura 16. La columna catiónica utiliza como fase estacionaria la resina de intercambio catiónico Metrosep C6-250/4.0 y una disolución de HNO_3 1.7 mM y ácido dipicolínico 1.7 mM como eluyente catiónico a razón de 0.9 mL/min. Por su parte, la aniónica emplea la resina intercambiadora Metrosep A Sup 5 150/4.0 y un eluyente aniónico compuesto por Na_2CO_3 3.2 mM y NaHCO_3 1 mM a razón de 0.9/0.7 mL/min. Además, esta columna utiliza un supresor formado por H_2SO_4 100 mM.



Figura 16. Cromatógrafo iónico utilizado con sus dos columnas. La columna de la izquierda es la catiónica y la de la derecha la aniónica.

4 PARÁMETROS DEL PROCESO DE DEGRADACIÓN

Para poder evaluar y seguir la evolución del proceso de electrooxidación es necesario calcular algunos de los parámetros típicos de estos procesos de oxidación avanzada.

Estos parámetros permiten, además, comparar los resultados obtenidos en los diferentes experimentos, ayudando a obtener conclusiones generales sobre la influencia de los parámetros de operación.

4.1 Porcentaje de mineralización

Este es uno de los parámetros más importantes de los procesos oxidación avanzada, ya que su objetivo principal es la mineralización del contaminante.

El grado de mineralización indica si los contaminantes se oxidan totalmente hasta CO_2 e iones inorgánicos o si, por el contrario, durante la degradación se forman subproductos refractarios

que no son capaces de seguir oxidándose (mineralización incompleta). Este parámetro se calcula según la ecuación (15):

$$\text{Mineralización } (t) = \frac{[\text{COT}]_0 - [\text{COT}]_t}{[\text{COT}_0]} \cdot 100 \text{ (\%)} \quad (15)$$

Dónde $[\text{COT}]_0$ es el valor de carbono orgánico total inicial y $[\text{COT}]_t$ es el valor de carbono orgánico total en el instante t.

4.2 Eficacia de corriente de mineralización

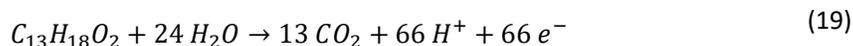
La eficacia de corriente de mineralización es un parámetro relacionado con el consumo energético, pues indica qué fracción de la corriente eléctrica aplicada se ha invertido en la reacción de interés, la mineralización. Ayuda a conocer si se están dando simultáneamente reacciones parásitas o colaterales que consumen energía.

La eficacia de corriente de mineralización se puede estimar de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{ECM } (t) = \frac{n \cdot F \cdot \Delta([\text{COT}]_t)}{7.2 \cdot 10^5 \cdot m \cdot I \cdot t} \cdot 100 \text{ (\%)} \quad (16)$$

Donde $\Delta[\text{COT}]_t$ es el carbono orgánico total eliminado hasta el instante t en mg de carbono/L, n es el número de electrones intercambiados en el proceso de degradación, F es la constante de Faraday (96487 C/mol), m es el número de átomos de carbono presentes en el contaminante, I es la intensidad aplicada (A), t es el tiempo de electrolisis (min), V es el volumen inicial en el reactor (0.2 L) y $7.2 \cdot 10^5$ es un factor de conversión (60 s/min x 12000 mg Carbono/mol de C).

Normalmente este parámetro se calcula en procesos de oxidación electroquímica en los que solo se degrada un contaminante, en consecuencia el valor de m y n de la ecuación (16) son únicos. Sin embargo, en este trabajo, se degradan simultáneamente tres contaminantes, por lo que se han promediado los valores de m y n a partir de los valores de los compuestos individuales utilizando fracciones molares. Se trata la mezcla como si fuera un compuesto único.



Suponiendo que en las reacciones de mineralización completa del NOR ec. (17) y ATL ec. (18) el nitrógeno pasa a NH_4^+ (Mora-Gómez, y otros, 2019) (Heberle, García-Gabaldón, M., Bernardes, & Pérez-Herranz, 2019), el valor promedio del número de electrones intercambiados (n) es 66 y el número promedio de átomos de carbono presentes en los contaminantes (m) es 14.12.

4.3 Consumo energético específico

Otro parámetro importante es el consumo energético específico, que evalúa la energía eléctrica necesaria para eliminar del agua un kilogramo de COT procedente de los medicamentos. Además, mediante este parámetro energético se puede comparar el consumo energético específico con otras tecnologías de eliminación de CE y hacer una estimación de los costes de operación asociados al consumo eléctrico del reactor electroquímico.

Este indicador se calcula mediante la siguiente expresión:

$$E_c(t) = \frac{16.67 \cdot \int_0^t U_c(t) \cdot I(t) \cdot dt}{V \cdot \Delta[COT]_t} \left(\frac{kWh}{kg COT} \right) \quad (20)$$

donde U_c es el voltaje de celda y 16.67 es un factor de conversión ($10^{-3} \text{ kW/W} \cdot 1/60 \text{ h/min} \cdot 10^6 \text{ mg TOC/kg TOC}$).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ELECTRODO

1.1 Obtención del potencial de descarga del oxígeno y anchura de la ventana electroquímica mediante voltametría

Antes de proceder a realizar los experimentos de degradación de los tres contaminantes emergentes seleccionados, se caracterizó el electrodo de trabajo, obteniendo dos parámetros básicos: el potencial de descarga del oxígeno y la ventana electroquímica del electrodo. Para ello, se realizaron voltametrías cíclicas con el electrodo DDB en presencia de electrolito soporte en su concentración nominal (0.02 M). El voltamograma cíclico resultante de esta prueba puede verse en la Figura 17. El potencial de descarga del oxígeno (E_{O_2}) se determinó extrapolando linealmente la parte de la rama anódica donde el crecimiento es exponencial (potenciales cercanos a 3 V) hasta el eje de abscisas; la intersección de ambos proporciona el valor del potencial de evolución de oxígeno. El potencial de descarga del hidrógeno (E_{H_2}) se calcula de la misma forma, pero extrapolando, en este caso, la rama catódica.

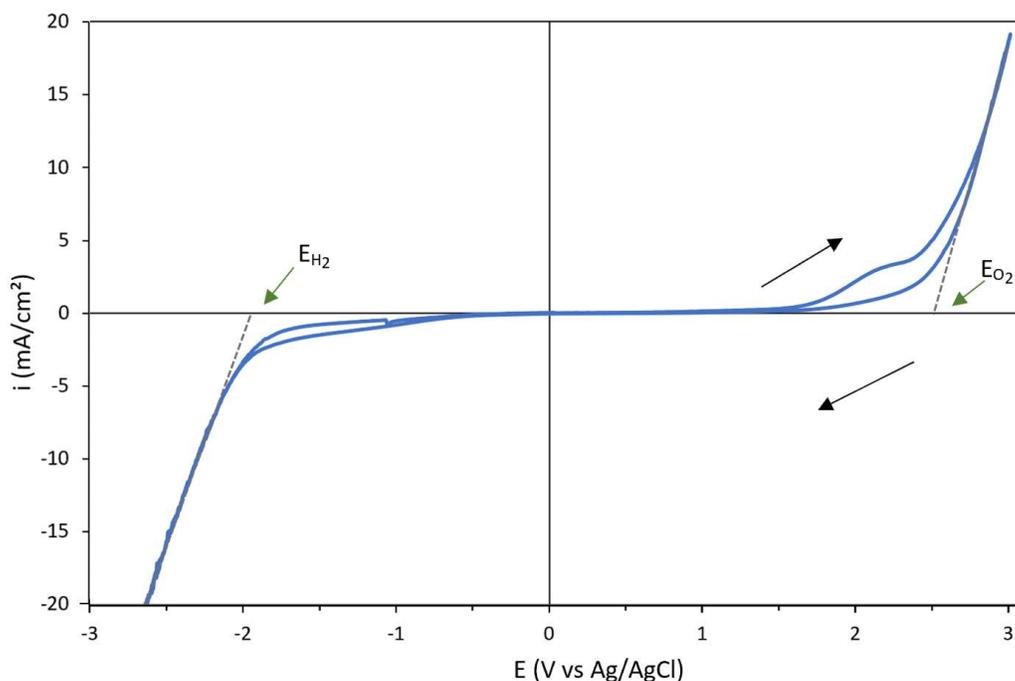


Figura 17. Voltametría cíclica efectuada con electrodo DDB en presencia de Na_2SO_4 0.02 M.

En la Figura 17 se puede observar que el potencial de evolución del oxígeno del electrodo DDB es de 2.5 V, valor similar al encontrado por otros autores (Mora Gómez, 2021). Por su parte, el potencial de descarga de hidrógeno obtenido en este estudio es de -1.95 V. Teniendo en cuenta estos dos valores, la ventana electroquímica del electrodo DDB es de 4.45 V, valor similar al obtenido por Martínez-Huitle y colaboradores (Martínez-Huitle, y otros, 2008).

El alto valor de E_{O_2} obtenido, típico de los ánodos DDB, indica que la superficie de este electrodo interacciona débilmente con los radicales hidroxilo generados o, lo que es lo mismo, su entalpía de adsorción es baja y, por tanto, los OH^\bullet generados tendrán un alto poder de oxidación. Cabe destacar también, que los electrodos que presentan altos sobrepotenciales para la reacción de oxidación del agua son capaces de generar una gran cantidad de radicales hidroxilos, lo que les permite lograr una mineralización completa de compuestos orgánicos a CO_2 . Estas características son deseables cuando se pretenden mineralizar contaminantes orgánicos recalcitrantes, como los estudiados en este trabajo.

En lo que respecta a la eficiencia energética, la amplia ventana electroquímica que presenta este electrodo permite trabajar a potenciales anódicos altos, sin que la reacción de evolución de oxígeno tenga lugar de forma significativa. Esto permite al ánodo degradar los CE manteniendo un buen rendimiento farádico (Griesbach, 2010).

Estas propiedades del electrodo DDB hacen que sea propicio para tratar aguas residuales, motivo por el que se escogió para realizar los experimentos de degradación.

2 ESTUDIO VOLTAMÉTRICO EN PRESENCIA DE LOS CONTAMINANTES

En este apartado se estudia el comportamiento electroquímico de los tres contaminantes y del electrolito soporte en presencia del electrodo de DDB, mediante voltametrías cíclicas efectuadas a diferentes concentraciones de cada compuesto. Se pretende recabar así información acerca del mecanismo de oxidación de los contaminantes (directo o indirecto).

2.1 Estudio voltamétrico del electrolito soporte

Dado que los experimentos de degradación se realizaron en presencia de un electrolito soporte, es necesario estudiar cómo interacciona este con la superficie del electrodo y ver si sufre alguna transformación electroquímica. En la Figura 18 se muestra el voltagrama resultante de las voltametrías cíclicas efectuadas a diferentes concentraciones de Na_2SO_4 con el electrodo DDB. En dicho voltagrama se puede apreciar la aparición de un pico anódico irreversible, pues no se detecta ningún pico catódico al invertir el sentido del barrido. Este pico anódico se encuentra a un potencial inferior al de evolución de oxígeno, en torno a 2.1 V vs Ag/AgCl.

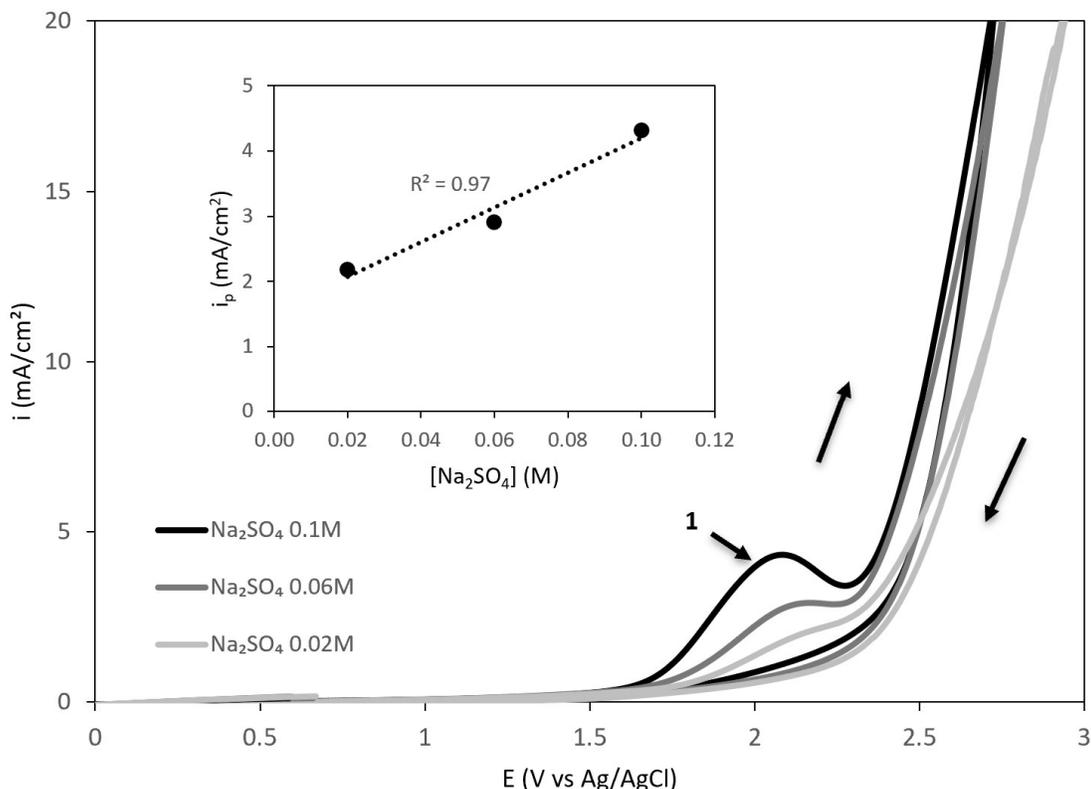


Figura 18. Voltametrías cíclicas efectuadas con ánodo DDB a diferentes concentraciones de Na_2SO_4 . El gráfico insertado muestra la relación existente entre i_p y la concentración de Na_2SO_4 .

Además, en la figura incrustada de la Figura 18, se observa que la densidad de corriente del pico (i_p) aumenta proporcionalmente con la concentración de electrolito soporte. Por lo que se puede atribuir este pico (1) a los radicales sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) que se forman cuando los radicales hidroxilo electrogenerados en la superficie del electrodo DDB reaccionan con los SO_4^{2-} del electrolito soporte, tal como se muestra en las ecuaciones (21) (de Freitas Araujo, 2020). Asimismo, como indica la ec. (22), los radicales sulfato pueden reaccionar entre sí dando lugar a los aniones persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), que también son oxidantes



Este fenómeno también ha sido observado en otros trabajos (da Silva S. W.-H., 2019), lo que pone de manifiesto que en el medio de reacción, además de los OH^\bullet , también se encuentran presentes el $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y el anión $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, pudiendo intervenir también en la degradación de los contaminantes. Estos oxidantes presentan un mayor tiempo de vida en medio acuoso que los radicales hidroxilo; por ejemplo, el radical sulfato presenta un tiempo de vida medio de 30-40 μs , muy superior al del radical hidroxilo (1 ns) (Olmez-Hanci, 2013). Ello permite que las sustancias electrogeneradas a partir del electrolito soporte, puedan llegar al seno del fluido y

continuar allí con la degradación de compuestos orgánicos, que ya no queda limitada a las inmediaciones del electrodo, como ocurre con los radicales $\text{OH}\bullet$.

2.2 Estudio voltamétrico del Atenolol

La Figura 19 muestra los voltagramas cíclicos obtenidos para disoluciones con diferente concentración de Atenolol y 0.02 M de Na_2SO_4 como electrolito soporte. En la ampliación de esta figura se pueden advertir dos picos a 1.60 V y 2.10 V vs Ag/AgCl, que crecen con la concentración de ATL. Estos picos anódicos también han sido identificados en otros trabajos (da Silva S. W., 2019); (Heberle A. N.-G.-H., 2019) que los asocian a la oxidación del ATL y sus productos de reacción sobre la superficie del electrodo, mediante un mecanismo de transferencia directa de electrones (oxidación directa). Sin embargo, estos autores, aunque también utilizan electrodos DDB, obtienen los picos irreversibles a potenciales de electrodo menores, en torno a 1.50 V y 1.70 V vs Ag/AgCl. Podría pensarse que el pico 2, atribuido también al ATL, en realidad se corresponde con la oxidación del electrolito soporte, que tiene lugar también a 2.10 V vs Ag/AgCl. No obstante, como puede advertirse en la Figura 20, la altura de este pico anódico (2) también es proporcional a la concentración de ATL, por lo que se puede concluir que ese pico también está relacionado con un proceso de oxidación directa del fármaco y, por consiguiente, se encuentra solapado con el de oxidación de los sulfatos.

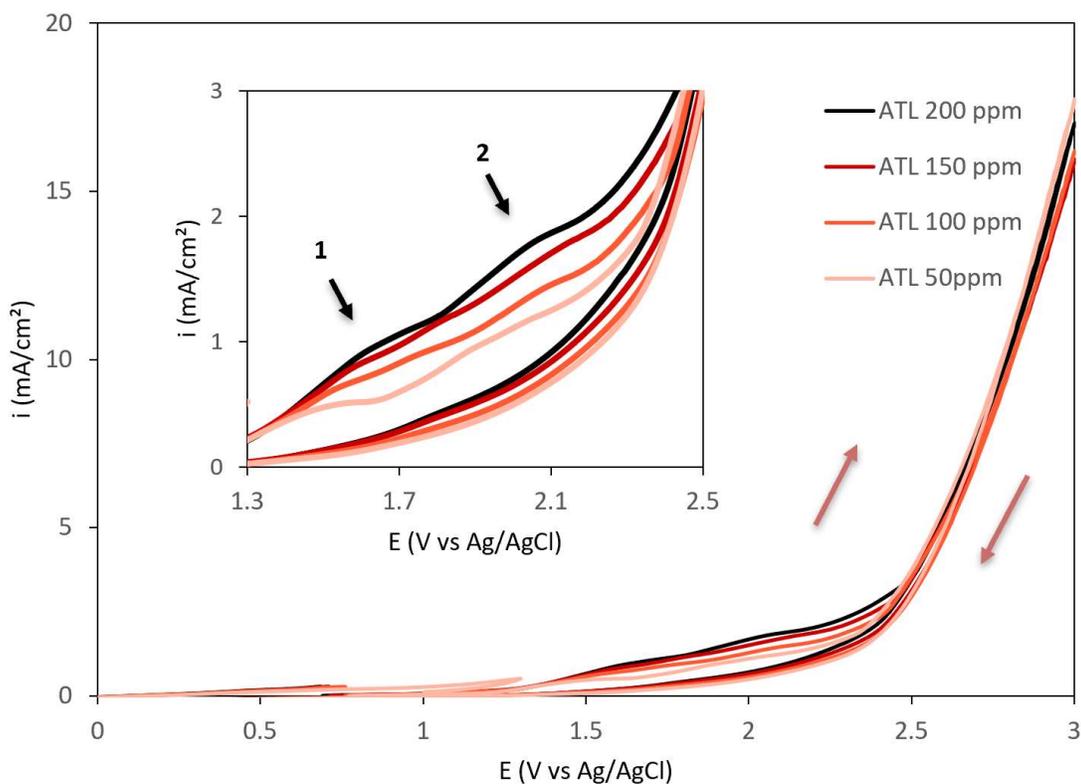


Figura 19. Voltagrama cíclico obtenido para diferentes concentraciones de Atenolol en presencia de electrolito soporte (0.02 M) y utilizando el electrodo DDB. En la ampliación se observan dos picos: 1 y 2.

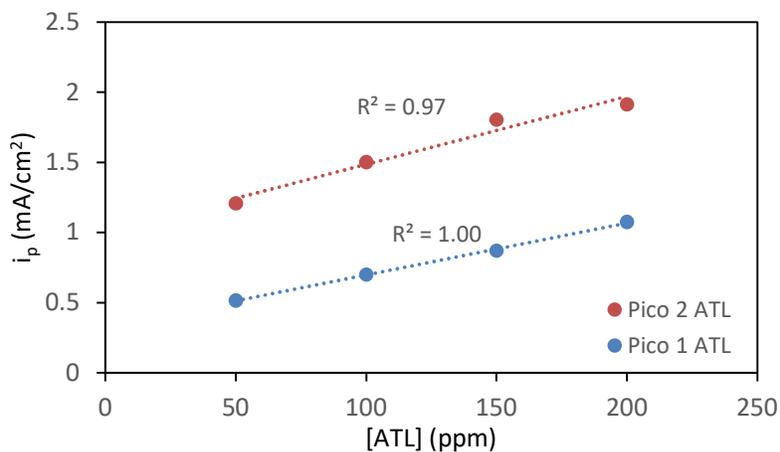


Figura 20. Representación de i_p frente a la concentración de ATL.

2.3 Estudio voltamétrico del Norfloxacin

El comportamiento electroquímico de las diferentes disoluciones de NOR en medio sulfato (0.02 M) obtenido durante las voltametrías cíclicas efectuadas con el electrodo DDB, se muestra en la Figura 21. Para este fármaco, se constata igualmente la aparición de dos picos anódicos irreversibles a 1.70 V y 2.20 V vs AgCl. Esta observación coincide con los resultados obtenidos en otros trabajos como (da Silva S. W.-H., 2019) y (Coledam, 2016), en los que también encuentran estos picos anódicos en los voltagramas cíclicos del NOR, aunque, al igual que en el caso anterior, los observados en este trabajo están desplazados hacia potenciales más anódicos.

En la Figura 22, se aprecia que la altura de estos picos es directamente proporcional a la concentración de NOR, lo que sugiere que se trata de un proceso de transferencia directa de electrones controlado por la difusión del medicamento o de sus subproductos a la superficie del electrodo, lo que confirma que este compuesto es susceptible de oxidarse también por vía directa.

En la Figura 22 se puede ver, además, que el ajuste lineal de los datos de densidad de corriente del pico 2 es peor que el del pico 1. Esto puede deberse a que el pico 2 está situado en una región de potenciales anódicos elevados (2.20 V vs Ag/AgCl), donde también tiene lugar la formación de $\text{OH}\cdot$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ que compiten por degradar al NOR con la oxidación directa (dejando menos NOR libre). Además, los radicales formados en la superficie compiten con la propia superficie del electrodo para reaccionar en ella, distorsionando los valores i_{p2} .

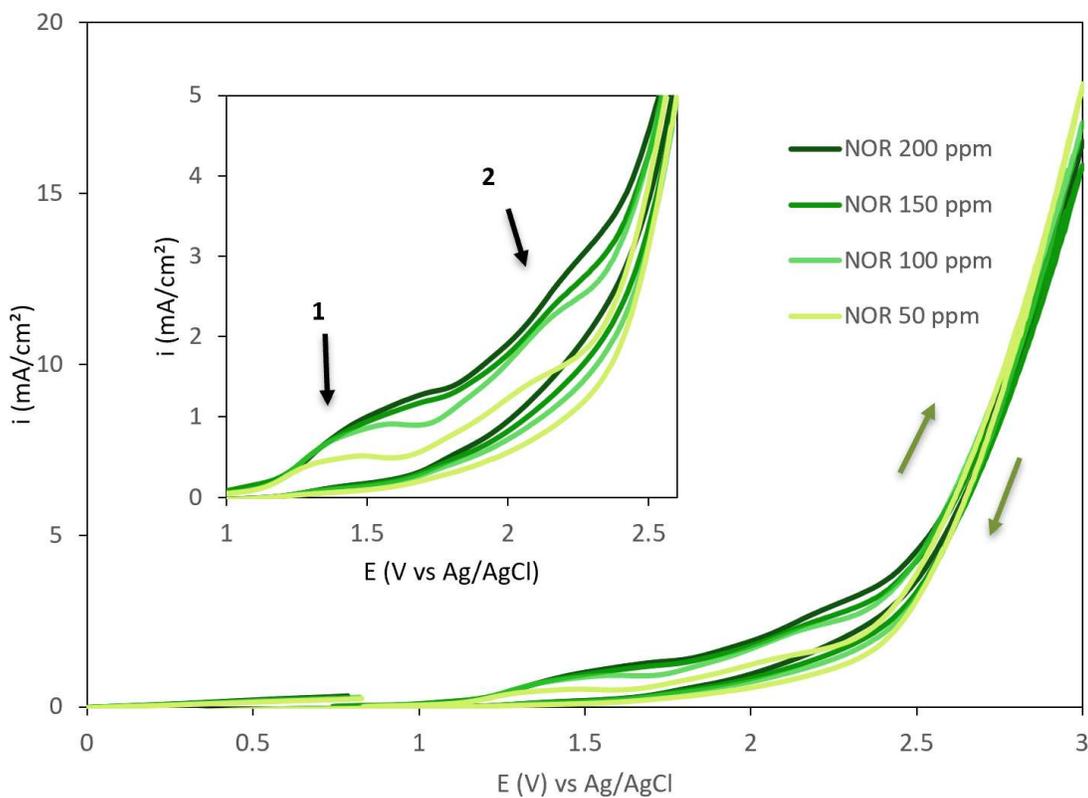


Figura 21. Voltograma cíclico obtenido para diferentes concentraciones de Norfloxacin en presencia de electrolito soporte (0.02 M) y utilizando el electrodo DDB. En la ampliación se observan dos picos: 1 y 2.

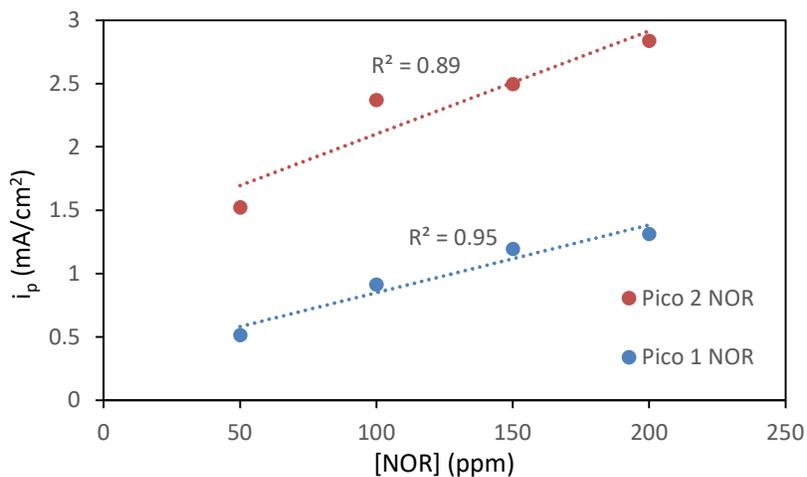


Figura 22. Representación de i_p frente a la concentración de NOR.

2.4 Estudio voltamétrico del Ibuprofeno

En los voltagramas cíclicos correspondientes a las disoluciones de IBU (Figura 23) también se identifican dos picos anódicos irreversibles a 1.70 V y 2.10 V vs Ag/AgCl. Sin embargo, otros autores (Chaves, 2015) y (Lima, 2013) solo detectan el pico situado en torno a 1.70 V.

Al igual que en los otros dos contaminantes, la densidad de corriente de pico aumenta de manera lineal con la concentración de IBU presente en la disolución, como se puede ver en la Figura 24. Además, se confirma la tendencia observada en los otros CEs, los picos que aparecen a potenciales inferiores al de formación de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y O_2 se ven mejor y son más definidos, una vez se entra en la zona en la que los sulfatos y el agua empiezan a oxidarse, los segundos picos pierden definición al encontrarse ya dentro de otro pico, mucho mayor.

Estos picos irreversibles están relacionados con la transferencia de electrones entre el IBU y la superficie del DDB, lo que significa que también hay indicios de oxidación directa para el Ibuprofeno.

Para los tres compuestos estudiados, dependiendo del potencial y de la intensidad de corriente, la degradación puede darse por oxidación directa y/o indirecta mediante los oxidantes (OH^{\bullet} , $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) electrogenerados.

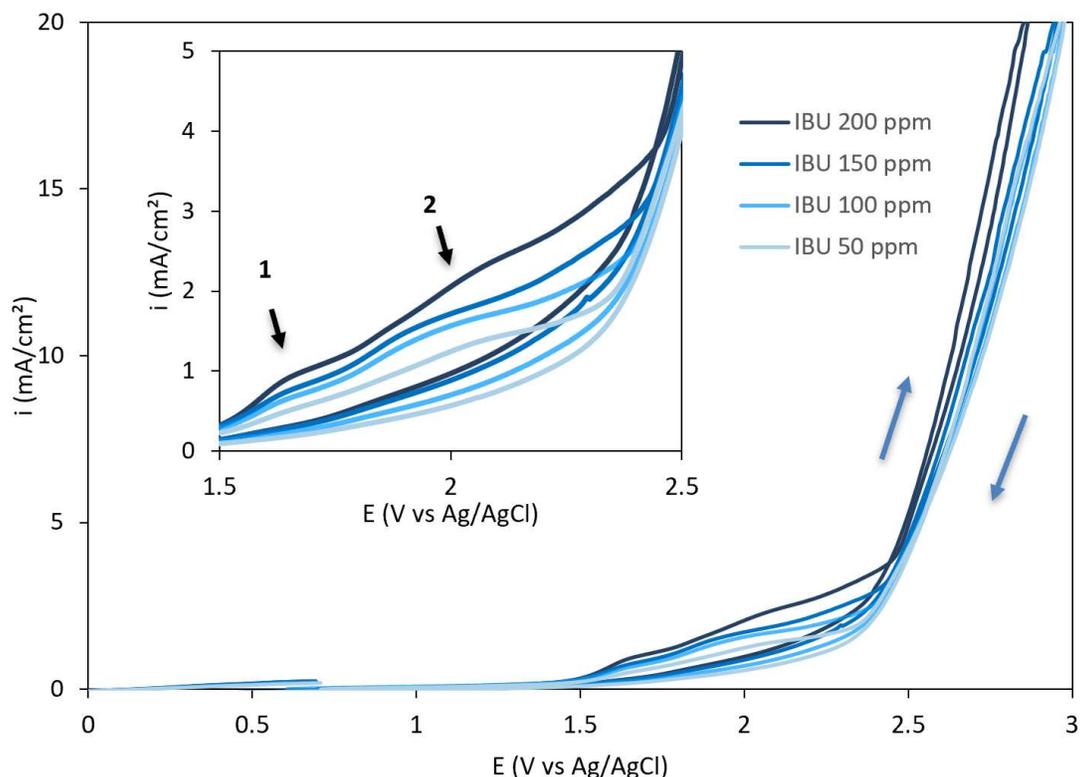


Figura 23. Voltagrama cíclico obtenido para diferentes concentraciones de Ibuprofeno en presencia de electrolito soporte (0.02 M) y utilizando el electrodo DDB. En la ampliación se observan dos picos: 1 y 2.

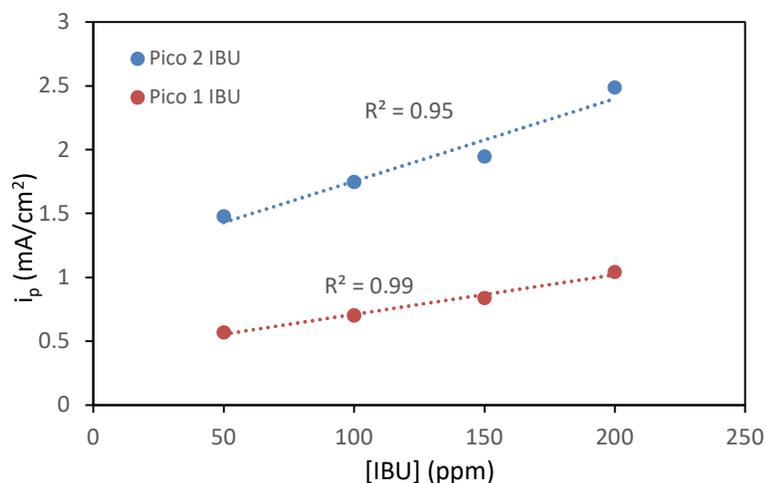


Figura 24 Representación de i_p frente a la concentración de IBU.

Tras analizar los resultados de las voltametrías cíclicas de los tres medicamentos, se ha visto que los potenciales de oxidación de todos los contaminantes están muy cercanos entre ellos (incluso coinciden), lo que impide estudiar mezclas de los mismos.

Además, se comprueba que el potencial de oxidación de las moléculas de estos contaminantes emergentes es muy elevado, de entre 1.60 y 2.20 V vs Ag/AgCl. Esto pone de manifiesto que los oxidantes comúnmente añadidos en las EDARs, como el Cl_2 (1.16 V vs Ag/AgCl), ClO_2 (1.37 V vs Ag/AgCl) o el HClO^- (1.28 V vs Ag/AgCl), no afectan a los CES. No sucede lo mismo con los fuertes oxidantes producidos en la electrooxidación, donde los radicales OH^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, con potenciales de oxidación de 2.60, 2.40 y 1.92 (V vs Ag/AgCl) respectivamente, son capaces de eliminar estas moléculas, destacando así su importancia en la eliminación de CES refractarios.

3 ENSAYOS DE DEGRADACIÓN DE LOS CONTAMINANTES

Una vez se ha caracterizado el electrodo, verificado que tiene un buen comportamiento electroquímico para ser utilizado como ánodo en los experimentos de degradación y comprobado que existen indicios de que los contaminantes se pueden degradar por oxidación directa y/o indirecta, se procede a realizar los ensayos de electrooxidación avanzada de los tres compuestos. Una tanda se llevó a cabo variando únicamente la corriente aplicada, para ver el impacto que tiene este parámetro en el proceso, y otra tanda se realiza cambiando solo la concentración de la disolución a tratar, para analizar el efecto que tiene en el rendimiento global del proceso de degradación y ver si se puede justificar la introducción de una etapa previa de concentración por electrodiálisis.

3.1 Efecto de la intensidad de corriente aplicada

En primer lugar, se efectuaron los experimentos de degradación a distintas intensidades (50, 100, 200, 400 y 800 mA), operando en modo galvanostático en el reactor indiviso de compartimento único que se muestra en la sección del procedimiento experimental. En este estudio se parte siempre de una disolución compuesta por 20 mg/L de cada contaminante y 0.02 M de Na_2SO_4 (concentraciones nominales).

3.1.1 Evolución del COT y del grado de mineralización

En la Figura 25. a se presenta la evolución temporal de la concentración normalizada de carbono orgánico total y, en la Figura 25. b se muestra el porcentaje de mineralización alcanzado, que es inversamente proporcional a la concentración relativa de COT. En estas gráficas se puede observar que cuanto mayor es la intensidad de corriente, más rápido disminuye la concentración de COT o, lo que es lo mismo, mayor es el grado de mineralización en un momento dado. Esto se debe a que la cantidad de radicales $\text{OH}\cdot$ electrogenerados en la superficie del electrodo es directamente proporcional a la intensidad de corriente aplicada, tal y como establece la ley de Faraday. En consecuencia, al aumentar la intensidad aplicada hay más oxidantes en la superficie del electrodo disponibles para degradar los contaminantes, observándose un mayor grado de mineralización.

Se puede ver en estas gráficas que la concentración de COT del ensayo efectuado a 50 mA disminuye más lentamente que cuando se opera a 100 mA, como era de esperar, y que, además, lo hace de forma aproximadamente lineal a lo largo del tiempo, alcanzándose tras 6 h de ensayo una mineralización final de los fármacos del 57.42%. Este grado de mineralización es muy parecido al que se alcanza cuando se opera a 100 mA (59.67%), pues si bien durante las cuatro primeras horas la velocidad de degradación es mayor, a partir de este instante la velocidad disminuye, obteniendo unos grados de mineralización similares. Cuando se trabaja a 200 mA, el porcentaje de oxidación completa de los contaminantes experimenta un crecimiento significativo, llegando a 90.18% al finalizar el experimento. En los ensayos realizados a 400 mA y a 800 mA, la mineralización de los medicamentos es casi completa a las 6h, destacando el caso del reactor que opera a 800 mA, donde se alcanza un 98.88% de eliminación.

Es de señalar que, debido a la gran cantidad de especies oxidantes generadas a estas intensidades de corriente, a las 2 h ya se consigue oxidar completamente a CO_2 una cantidad razonable del COT presente en los fármacos, 89.74% para el ensayo a 800 mA y 63.04% para el caso en que se aplican 400 mA. Esto pone de manifiesto que, aplicando intensidades de corriente más altas, el tiempo de operación para alcanzar una mineralización significativa se reduce o, lo que es lo mismo, para conseguir un mismo porcentaje de mineralización se necesita menos tiempo de operación.

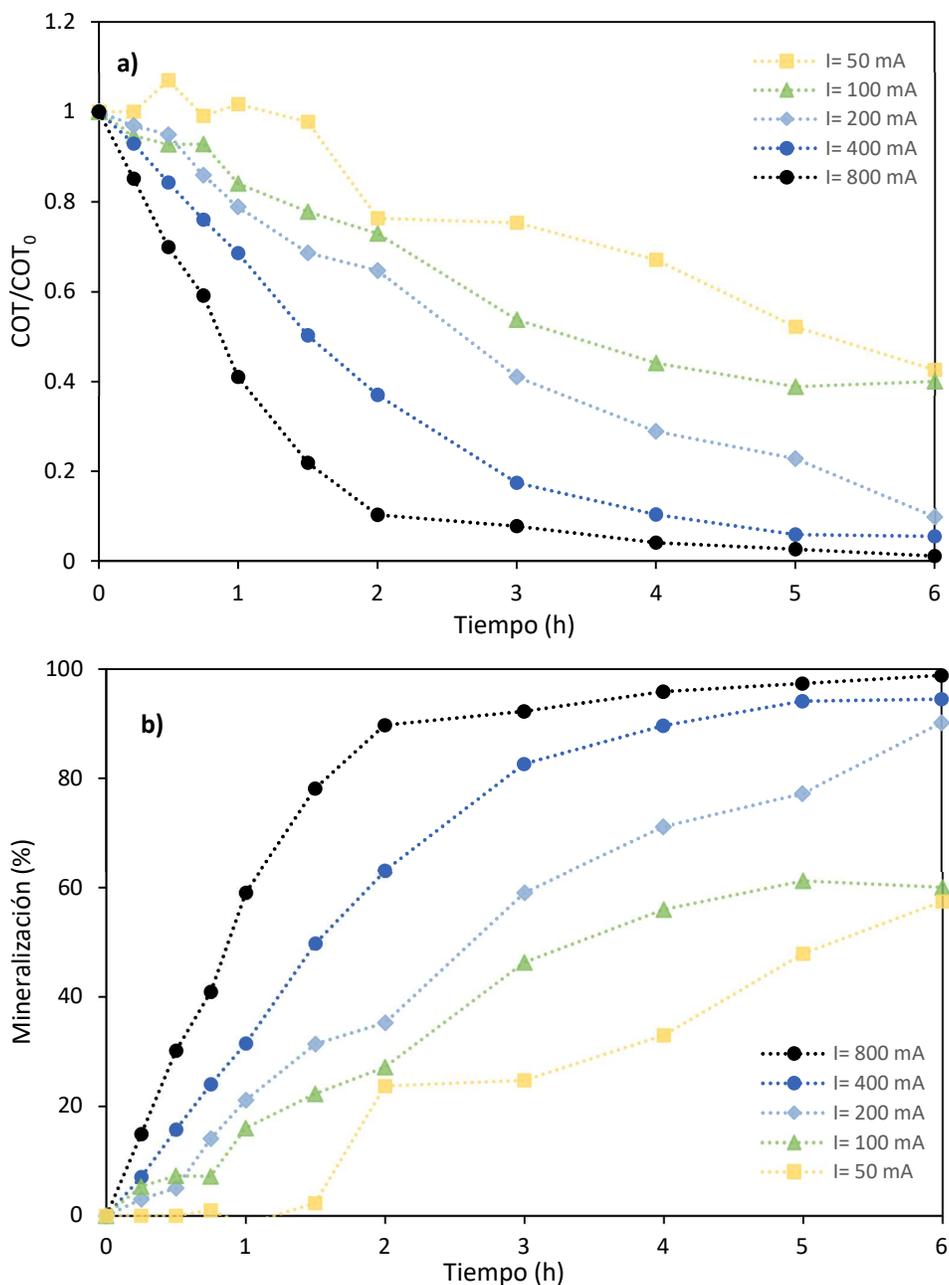


Figura 25. a) Evolución de la concentración de COT relativa ($COT_0=34.62$ mg/L), y b) grado de mineralización. Las líneas punteadas sirven únicamente como guía.

A la vista de la Figura 25. a, se puede ver que el perfil de la evolución temporal del COT presenta una parte lineal durante las primeras horas de electrolisis (donde la concentración disminuye linealmente con el tiempo) y una disminución exponencial de la concentración durante el resto del experimento. Este efecto se aprecia más claramente en los experimentos efectuados a 400 mA y 800 mA.

De acuerdo con esta observación, para obtener las cinéticas del proceso de mineralización de los contaminantes, se ha optado por utilizar una cinética de orden mixto, donde el tramo lineal se ajusta a un pseudo orden 0 y el tramo exponencial a un pseudo primer orden (Mora-Gómez, y otros, 2019).

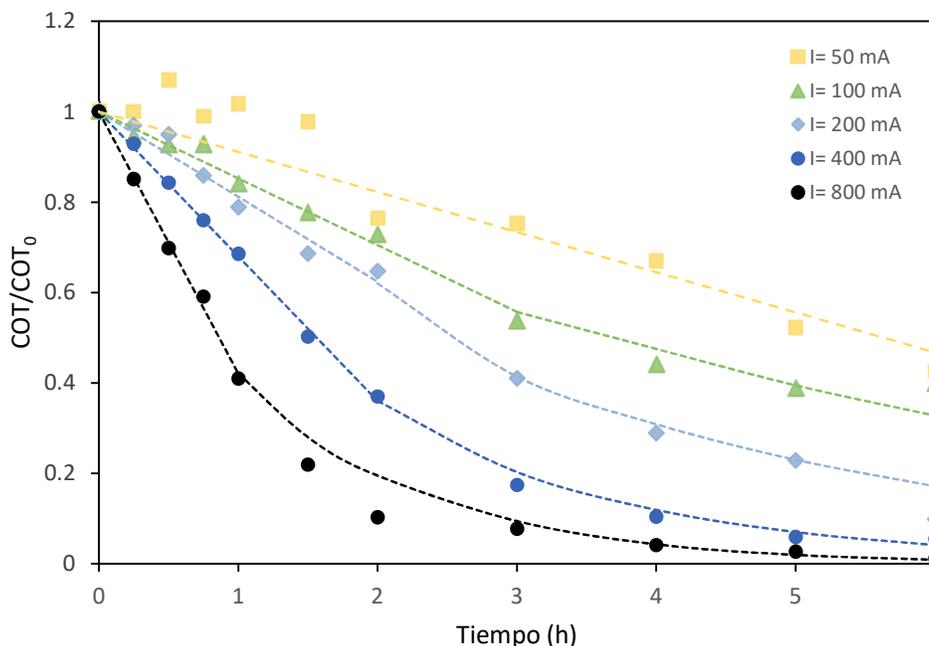


Figura 26. Ajuste de los datos experimentales de concentración relativa de COT al modelo de cinética de orden mixto, en el que se distingue una parte lineal al principio (orden 0), seguida de una parte exponencial (pseudo 1^{er} orden).

En un reactor electroquímico discontinuo, como el que se utiliza en este trabajo, la parte lineal se debe a que, al principio, la corriente aplicada se encuentra por debajo de la corriente límite inicial del sistema. Al trabajar en este régimen de corriente, la velocidad de generación de $\text{OH}\cdot$ es inferior a la velocidad de transferencia de moléculas orgánicas a las proximidades del electrodo; como resultado, una proporción elevada de los $\text{OH}\cdot$ reaccionan con la materia orgánica (CEs y sus intermedios). El proceso de mineralización (r_{COT}) queda limitado por la etapa más lenta, la generación de radicales ($r_{\text{OH}\cdot}$), como se indica en la siguiente ecuación (23) :

$$r_{\text{COT}} = V \cdot \frac{d[\text{COT}]}{dt} = r_{\text{OH}\cdot} = -V \cdot \frac{d[\text{OH}\cdot]}{dt} = \frac{-I \cdot \phi}{n \cdot F} \quad (23)$$

Donde n es el número de electrones intercambiados durante la oxidación, F es la constante de Faraday, ϕ es la fracción de corriente destinada a generar radicales $\text{OH}\cdot$, V es el volumen del reactor e I es la corriente aplicada.

A la vista de esta ecuación se observa que la velocidad de degradación está controlada por la corriente aplicada y, como se opera en modo galvanostático, la mineralización de los fármacos queda reducida a una cinética de pseudo orden 0, con un coeficiente k_0 , que es proporcional a

la intensidad y que no depende de la concentración de materia orgánica (COT), tal y como muestra la ecuación (24). En este modelo la concentración disminuye linealmente con el tiempo, por lo que se pueden ajustar los datos iniciales a una recta decreciente.

$$\frac{d[COT]}{dt} = \frac{-I \cdot \phi}{n \cdot F \cdot V} = -k_0 \quad (24)$$

Este comportamiento persiste hasta un cierto tiempo, el tiempo crítico, en el que la corriente aplicada se iguala a la límite. A partir de este momento, la degradación pasa a estar controlada por la transferencia de materia. Este hecho es debido a que la concentración de COT en el medio ha disminuido bastante. Esto provoca que la velocidad de transferencia de materia orgánica desde el seno del fluido a la superficie del ánodo sea menor que la velocidad de desaparición de COT, distinguiéndose esta segunda parte de la gráfica, donde la concentración de COT disminuye exponencialmente con el tiempo (Kapałka, 2010).

La velocidad de reacción de mineralización, además de la concentración de radicales, ahora debe incluir la concentración de COT, puesto que ya no se encuentra en exceso y es reactivo limitante; tal como se muestra en la siguiente ecuación (Heberle, García-Gabaldón, M., Bernardes, & Pérez-Herranz, 2019):

$$\frac{d[COT]}{dt} = -k_1 \cdot [OH \cdot] \cdot [COT] \quad (25)$$

Como la concentración de OH• puede asumirse invariante cuando se trabaja a I constante, la ecuación (25) se puede escribir como una cinética de pseudo primer orden, donde la constante k'₁ engloba también la concentración de radicales en la superficie del electrodo, ec. (26).

$$\frac{d[COT]}{dt} = -k'_1 \cdot [COT] \quad (26)$$

La parte exponencial del proceso de degradación se podrá ajustar mediante la expresión integrada de la ecuación (26).

En la Figura 26 se muestra el resultado del ajuste experimental de los datos de concentración relativa de COT a un modelo de orden mixto. Se puede apreciar que el tramo inicial se ajusta de manera bastante precisa a un modelo cinético de orden 0 y que, además, dicho tramo disminuye conforme aumenta la intensidad aplicada. Como se observa, para el experimento realizado a 50 mA, este modelo puede aplicarse durante todo el tiempo; sin embargo, para los casos en que se trabaja a 100 y 200 mA solo es válido durante las primeras 4 h. En el ensayo a 400 mA solo se puede aplicar durante las 3 h primeras y, para la degradación efectuada a 800 mA el tramo lineal únicamente aparece durante la primera hora. Esto se debe a que cuanto mayor es la intensidad de trabajo, antes se alcanza el tiempo crítico, pasando a controlar la transferencia de materia y, como consecuencia, antes aparece el tramo exponencial, que, como se puede ver en la Figura 26, también se ajusta bien a un modelo cinético de pseudo primer orden.

$$[COT] = \begin{cases} [COT]_0 - k_0 \cdot t & Si t < t_{crítico} \\ [COT]_0 \cdot e^{-k'_1 \cdot t} & Si t \geq t_{crítico} \end{cases} \quad (27)$$

Los coeficientes cinéticos obtenidos ajustando los datos experimentales a la ecuación integrada del modelo cinético (ec. (27)) se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Constantes cinéticas del proceso de mineralización.

Intensidad (mA)	k_0 (mg·L ⁻¹ ·h ⁻¹)	k'_1 (h ⁻¹)
50	3.081	-
100	5.123	0.186
200	6.508	0.294
400	11.078	0.532
800	20.045	0.787

A la vista de los resultados recogidos en la Tabla 9, se confirma que a mayor intensidad aplicada mayor es la velocidad de mineralización, ya que tanto las constantes de orden 0 como las de pseudo primer orden aumentan con la intensidad.

Representando los valores de k_0 obtenidos frente a la intensidad de trabajo (Figura 27), se advierte que la constante cinética de orden 0 aumenta linealmente con la intensidad aplicada. Esto confirma que, durante las primeras horas de electrolisis, el proceso está limitado por la intensidad o, lo que es lo mismo, por la producción de radicales hidroxilo.

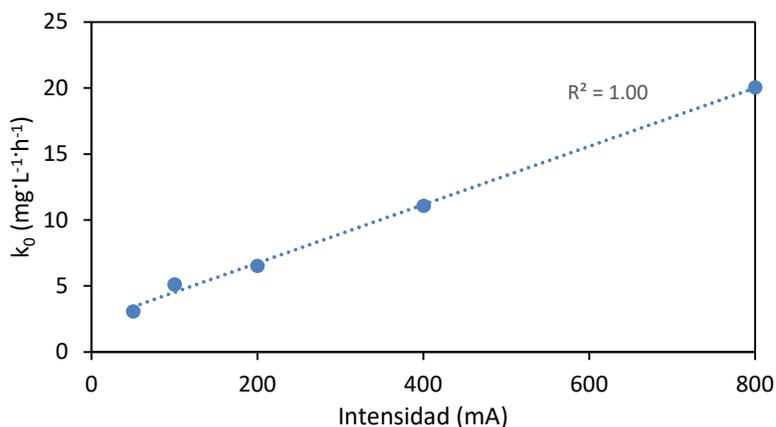


Figura 27. Efecto de la intensidad de corriente sobre la constante cinética de pseudo-orden 0.

Por otra parte, en la Figura 28 se representan los valores de k'_1 frente a la intensidad. Se observa que la constante de pseudo primer orden aumenta proporcionalmente con la corriente aplicada hasta los 400 mA. A intensidades superiores (800 mA), la constante deja de ser proporcional a la I aplicada.

$$k'_1 = -k_1 \cdot [\text{OH} \bullet] \quad (28)$$

Teóricamente, según el modelo cinético propuesto, esta constante de pseudo primer orden es directamente proporcional a la concentración de radicales $\text{OH}\bullet$ (ec. (28)) y, por tanto, a la intensidad. Una posible explicación de por qué a intensidades altas deja de ser proporcional podría ser que, a estas intensidades, la concentración de radicales hidroxilo es alta (en exceso) y una fracción de estos radicales acaba participando en reacciones parásitas y no en la mineralización.

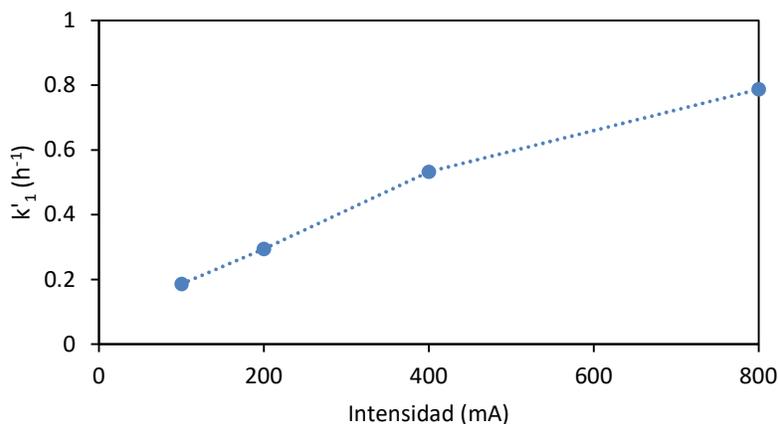


Figura 28. Efecto de la intensidad de corriente sobre la constante cinética de pseudo-orden 1.

3.1.2 Evolución de los parámetros energéticos: ECM y E_c .

La evolución de la eficacia de corriente de mineralización (ECM) y el consumo energético específico (E_c) se muestran en la Figura 29 (subfiguras a y b, respectivamente).

De manera general, se puede ver que la ECM es más alta al principio del experimento de electrolisis y que va disminuyendo con el paso del tiempo. Esto puede obedecer a dos factores; por un lado, puede deberse a que conforme transcurre el tiempo, hay menos materia orgánica en el medio como consecuencia del proceso de mineralización. Al electrodo no llegan moléculas orgánicas a velocidad suficiente para oxidarse con todos los radicales producidos y los $\text{OH}\bullet$ excedentes, dada su alta reactividad, participan en reacciones parásitas, como la formación de O_2 , formación de agua oxigenada u otros oxidantes menos fuertes (H_2O_2 , $\text{HOO}\bullet$). La corriente eléctrica se utiliza mayoritariamente en estas reacciones adversas y, en consecuencia, la eficiencia de corriente de mineralización disminuye con el tiempo. Por otro lado, las moléculas de los fármacos estudiados no se mineralizan directamente a CO_2 , sino que progresivamente van avanzando en su ruta de degradación. Las moléculas se van haciendo más pequeñas a costa de perder carbono en forma de CO_2 por oxidación parcial de los compuestos con los radicales, motivo por el que disminuye el COT con el transcurso del tiempo.

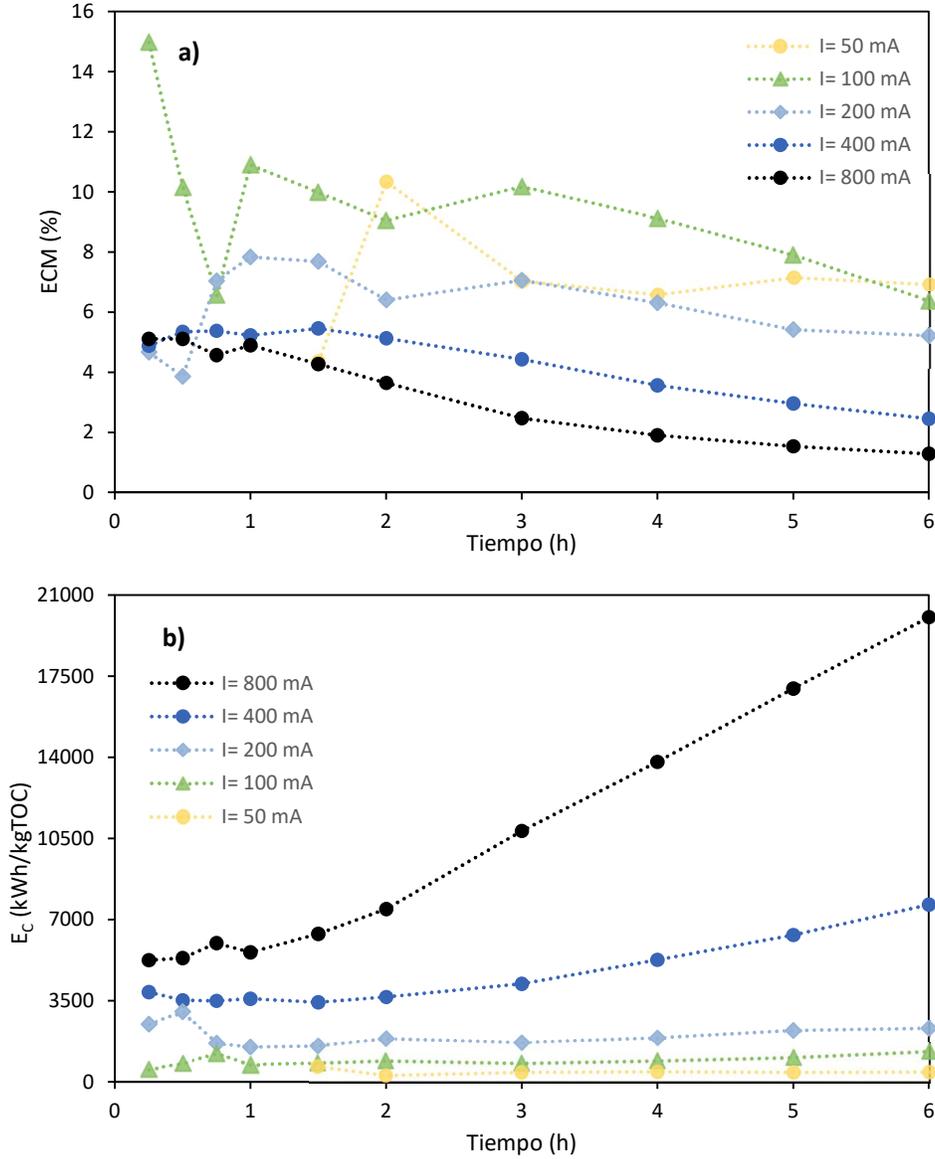


Figura 29. Evolución temporal de los parámetros energéticos: a) Eficacia de corriente de mineralización y, b) Consumo específico de energía. Las líneas punteadas sirven únicamente como guía.

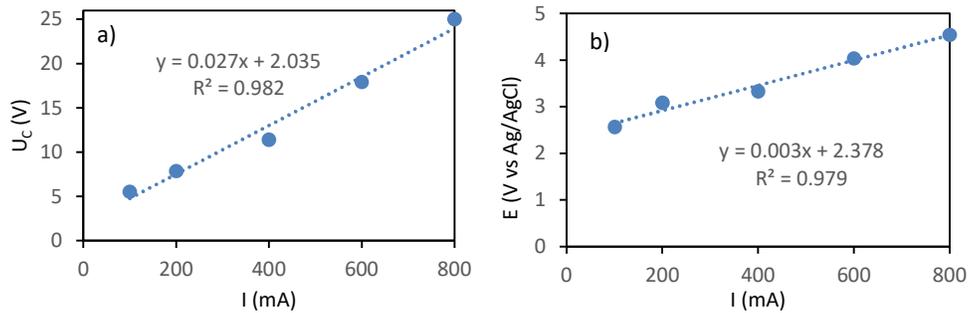


Figura 30. Representación del voltaje de celda a) y potencial de electrodo b) frente a la intensidad aplicada

Al comienzo del proceso, hay más moléculas de fármacos y de intermedios grandes, que son fáciles de degradar por lo que se destina una gran parte de la corriente eléctrica a mineralizar, disminuyendo el COT rápidamente e incrementando la ECM. Sin embargo, a medida que avanza la oxidación, se acumulan compuestos intermedios más persistentes, como los ácidos carboxílicos sencillos, que reaccionan más lentamente con los radicales hidroxilo y con el resto de las especies oxidantes electrogeneradas en el ánodo. El COT es más difícil de eliminar, requiere más energía, y la eficacia de corriente de mineralización disminuye conforme avanza la degradación.

También se puede ver en las gráficas que la fracción de corriente destinada a la mineralización es baja en todos los experimentos realizados (de entre 15 y 1 %). Sin embargo, estos valores de eficacia de corriente son típicos de los procesos de electrooxidación avanzada de compuestos orgánicos emergentes (Mora-Gómez, y otros, 2019).

Otro punto a destacar es que la ECM disminuye conforme aumenta la intensidad de corriente aplicada. Esto encuentra su explicación en que las intensidades de corrientes altas favorecen las reacciones colaterales, como la oxidación del agua a oxígeno, ec. (10)-(11), o la oxidación del electrolito soporte, ec. (21). Estas reacciones se producen a mayor velocidad y, por tanto, la fracción destinada a las mismas aumenta, en detrimento de la destinada a la mineralización.

En lo que se refiere al consumo específico de energía (E_c), se observa en la Figura 29. b que, en todos los experimentos, independientemente de la intensidad de trabajo, E_c aumenta con el tiempo. Los motivos son similares a los mencionados para la ECM, conforme avanza el experimento se acumulan compuestos intermedios que requieren cada vez más radicales para seguir degradándose. También hay una menor concentración de materia orgánica a medida que transcurre el tiempo y, como consecuencia, disminuye la velocidad de mineralización (la cinética depende [COT]) y aumenta la de otras reacciones parásitas no destinada a la degradación con los radicales generados. Según progresa la electrólisis es más difícil eliminar COT, aumentando la energía específica E_c .

No obstante, en los casos en que se trabaja a 100 y 200 mA, el consumo específico de energía, aunque experimenta una ligera subida, se mantiene prácticamente constante a lo largo de todo el experimento. Esto también sucede durante las primeras 2h en el experimento efectuado a 400 mA y, durante la primera hora en el ensayo a 800 mA. Esta circunstancia obedece a que en esa parte del ensayo, el proceso está controlado por la intensidad aplicada. Al trabajar en este régimen, por debajo de la intensidad de corriente límite, la velocidad de producción de radicales es inferior a la de transferencia de moléculas orgánicas a la superficie del electrodo, lo que hace que la proporción de moléculas orgánicas sea muy grande en comparación con la de radicales, facilitando que la gran parte de los radicales reaccionen con las moléculas y se oxiden, manteniéndose constante el consumo específico de energía. Por el contrario, hacia el final del experimento, cuando limita la transferencia de materia, no llegan suficientes moléculas a la superficie del electrodo para reaccionar con los radicales electrogenerados y estos, debido a su alta reactividad y naturaleza poco selectiva, reaccionan entre sí, produciendo O_2 , y/o reaccionan con el medio, produciendo otros oxidantes como el H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, $HOO\bullet$ o el $SO_4^{\bullet-}$, la corriente se emplea en estas reacciones y E_c sube.

Respecto a la influencia de intensidad aplicada sobre E_c , se advierte que, al aumentar la intensidad de operación, aumenta también la energía consumida. Esto se debe a dos motivos:

- El voltaje de celda es mayor cuanto mayor es la intensidad de trabajo, tal como se aprecia en la Figura 30. a. Este efecto principalmente se debe a la contribución de la caída óhmica generada por el electrolito, ya que se comporta como una resistencia eléctrica que sigue la ley de Ohm, ec. (29). Esta resistencia óhmica (R), producida por el paso de corriente a través del electrolito, depende fundamentalmente de la conductividad del electrolito (κ) y de la distancia entre electrodos (d). Se puede determinar a partir de la pendiente de la representación del voltaje de celda frente a la intensidad, tal como indica la ecuación (29). Para este reactor electroquímico, la resistencia del electrolito es de 0.027 k Ω , como se puede ver en la Figura 30. a. Reduciendo la distancia entre electrodos o aumentando la concentración de electrolito soporte se puede disminuir la resistencia y, por tanto, el consumo eléctrico del sistema.

$$U_C = V_{TD} + \sum |\eta| + \frac{d}{A_e \cdot \kappa} \cdot I \xrightarrow{R = \frac{d}{A_e \cdot \kappa}; V_0 = V_{TD} + \sum |\eta|} U_C = V_0 + R \cdot I \quad (29)$$

Donde, V_{TD} es potencial de celda de equilibrio, η son las sobretensiones de electrodo, V_0 es una constante que depende de la naturaleza del electrolito y A_e el área de electrodo.

- El aumento del peso que tienen las reacciones parásitas en el proceso de degradación al aumentar la intensidad. La selectividad de las reacciones electroquímicas está fuertemente influenciada por el potencial de electrodo, como se vio en los voltagramas cíclicos, a partir de los 2.5 V, cuanto mayor es el potencial de electrodo mayor es la velocidad de oxidación del agua a O_2 . Como se puede apreciar en la Figura 30. b, el potencial de electrodo aumenta con la intensidad aplicada, lo que explica la disminución de ECM y E_c al incrementar la corriente.

Tras analizar los diversos parámetros que miden el rendimiento del proceso, se ha comprobado que los relativos a la mineralización de los contaminantes emergentes aconsejan trabajar a la máxima intensidad posible, con el objetivo de aumentar la velocidad de eliminación de los fármacos y, con ello, disminuir el tiempo de operación, en caso de utilizar reactores discontinuos, o reducir el tiempo de retención hidráulico del reactor continuo, para reducir su tamaño en la planta de tratamiento. Sin embargo, los parámetros energéticos apuntan hacia la dirección contraria, es decir, hacia el empleo de bajas intensidades, para desperdiciar la mínima cantidad posible de energía en las reacciones colaterales y disminuir así los costes de operación asociados al consumo eléctrico. Por tanto, a la hora de implementar un sistema de electrooxidación avanzada a escala real se debe buscar una solución de compromiso entre el rendimiento eléctrico del proceso y la velocidad de mineralización de los contaminantes.

Para que se pueda ver esta necesidad de una solución de compromiso, se ha elaborado la Tabla 10, donde se muestran ejemplos de los resultados del proceso de electrooxidación según el parámetro del proceso deseado.

Tabla 10. Parámetros del proceso obtenidos según el objetivo deseado.

Objetivo principal						
I (mA)	Mineralización = 60%		$t_{operación} = 3h$		$E_c < 2000$ (kWh/kg COT)	
	$t_{operación}$ (h)	E_c (kWh/kg COT)	Mineralización (%)	E_c (kWh/kg COT)	$t_{operación}$ (h)	Mineralización (%)
50	6	421.61	24.71	409.80	6	57.42
100	5	1044.85	46.27	801.38	6	59.97
200	3	1684.19	59.02	1684.19	4	71.12
400	2	3656.47	82.63	4231.88	-	-
800	1	5584.84	92.27	10825.47	-	-

De acuerdo con la Tabla 10, si, por ejemplo, se determinara que con un grado de mineralización del 60% la toxicidad del efluente es lo suficientemente baja para verter la disolución al medio receptor intentando que el tiempo de operación sea mínimo, se tendría que trabajar a 800 mA durante 1h, con lo que resultaría un consumo específico de 5584.84 kWh/kg COT. En otra situación, se podría requerir que el tiempo de operación no superase las 3h, un grado de mineralización mínimo del 80% y el menor consumo energético posible. En este caso se tendría que trabajar 400 mA durante 1h con un consumo de 4231.88 kWh por kilogramo de COT de contaminante. Finalmente, otro ejemplo podría ser que, por motivos de costes y eficiencia, el proceso tuviera que presentar un E_c inferior a 2000 kWh/kg COT, con un grado de mineralización superior al 60% y en el menor tiempo posible. En este supuesto, según la Tabla 10, habría que trabajar a 200 mA durante 4h.

Como se ha visto no existe una solución única, sino que depende de los requerimientos especificados.

3.1.3 Evolución de los iones formados durante la degradación

Durante el transcurso de la electrooxidación se realizó el seguimiento de los iones formados mediante cromatografía iónica. El cromatograma de la Figura 31 muestra los aniones procedentes de la mineralización de los medicamentos detectados en este estudio, junto con sus tiempos de retención característicos.

Los fluoruros que aparecen en el cromatograma provienen exclusivamente del NOR, puesto que es el único compuesto que contiene flúor en su composición. Sin embargo, el NH_4^+ , NO_3^- y NO_2^- pueden provenir tanto del ATL como del NOR, ya que ambas contienen átomos de nitrógeno en su estructura molecular.

También se han detectado dos compuestos orgánicos, que se presuponen intermedios del proceso de oxidación, pues que en la muestra extraída al inicio no se detectan y, como se contempla en el cromatograma, van desapareciendo durante la electrolisis. De los dos detectados, solo se ha podido identificar uno, el formiato. El otro, con un tiempo de elución de 6.19 min, se piensa que puede ser un compuesto orgánico de dos carbonos.

En lo que respecta a los cationes solo se monitoriza el amonio (no mostrado).

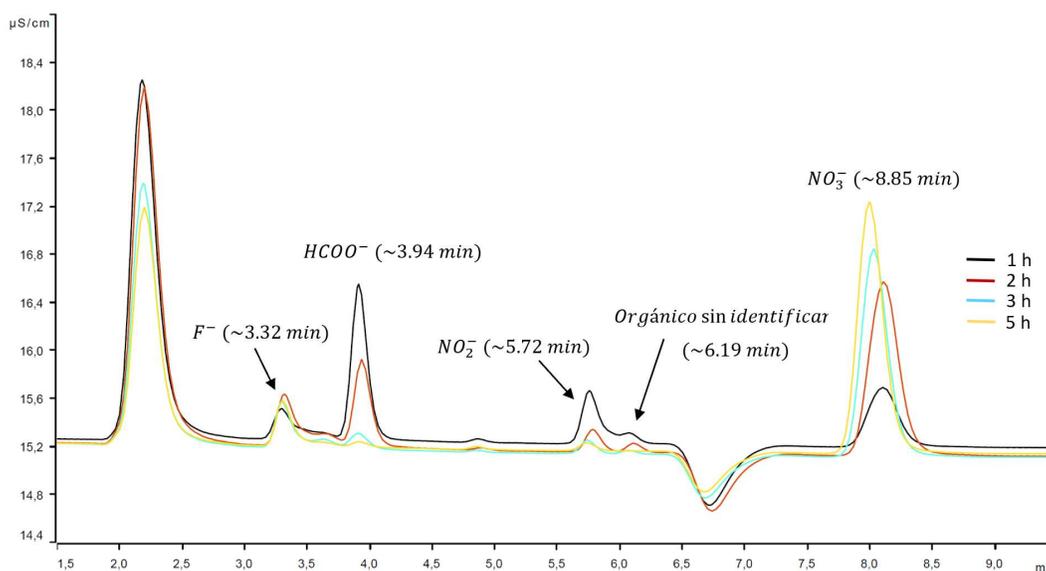


Figura 31. Cromatograma de los aniones detectados en muestras seleccionadas (1h, 2h, 3h y 5h) del experimento realizado a 800 mA.

En la Figura 32 se puede ver que a intensidades de corriente bajas, 50 y 100 mA, la concentración de NO_3^- en el medio aumenta linealmente con el tiempo y la evolución de la concentración en ambas intensidades es prácticamente idéntica (los puntos de la gráfica se superponen). Aunque para los nitratos no existen diferencias entre las dos intensidades, para los NH_4^+ y NO_2^- sí que se aprecian. La concentración de NH_4^+ obtenida durante la mineralización a 50 mA también crece linealmente con el tiempo pero, en este supuesto, es

superior a la que se obtiene trabajando a 100 mA. En el caso de NO_2^- , la concentración de estos cationes es mayor cuando se utiliza una intensidad de 100 mA. Esto pone de manifiesto que, a bajas densidades de corriente (50 mA), la formación de NH_4^+ se ve favorecida y cuando se trabaja a densidades más altas (100 mA), se facilita la producción de NO_2^- , posiblemente debido a que en primera instancia se produce amonio y, este posteriormente, se oxida a nitrito.

A intensidades de corriente más altas (200, 400 y 800 mA), se puede ver que, conforme aumenta la corriente, la concentración de NH_4^+ es menor y, además, el aumento de la concentración de estos iones no es sostenido a lo largo del experimento, sino que presenta un valor máximo a partir del cual la concentración de los amonios disminuye. Esto indica que los amonios formados durante la degradación se van oxidando por transferencia de electrones con el ánodo o, indirectamente a través de los $\text{OH}\bullet$ producidos por descarga del agua a nitratos. Además, este máximo se alcanza en un menor tiempo conforme aumenta la intensidad, debido a que el NOR y el ATL se mineralizan más rápidamente, liberando el amonio, que pasa posteriormente a NO_2^- a gran velocidad.

A su vez, en este régimen de altas intensidades, también se observa que la concentración de NO_2^- tampoco crece de manera continuada, sino que aumenta hasta alcanzar un valor máximo, a partir del cual disminuye. Este máximo también aparece antes conforme aumenta la intensidad de corriente, pues aumenta la producción de radicales provocando que el NO_2^- presente en el medio pase más rápidamente a NO_3^- .

Por su parte, la concentración de NO_3^- crece asintóticamente con el tiempo. Este comportamiento podría deberse a que las moléculas de los fármacos se van degradando gradualmente, liberando NH_4^+ y NO_2^- que van oxidándose a NO_3^- conforme se generan. Como el nitrato no puede seguir oxidándose, dado que el nitrógeno está en su estado de oxidación máximo, se acumula en el medio haciendo que la concentración aumente asintóticamente hasta alcanzar un valor máximo, cuando todo el nitrógeno de los contaminantes ha pasado a NO_3^- . Además, este valor de saturación se alcanza antes conforme aumenta la intensidad debido a que aumenta la velocidad de mineralización de los contaminantes y el nitrógeno que liberan se oxida rápidamente a NO_3^- .

Por otra parte, haciendo el balance global de nitrógeno en el ensayo efectuado a 800 mA, se obtiene que, al finalizar la electrolisis, solo el 76.08 % del N presente en los fármacos ha pasado a formar parte de iones inorgánicos. Sin embargo, este dato puede no ser un indicador fiable de la desnitrificación, ya que es posible que los nitratos o los nitritos se hayan reducido en el cátodo a N_2 gaseoso, escapando del reactor.

Aunque a tiempos largos e intensidades altas, pueda parecer que, al degradarse las moléculas de NOR y ATL, el nitrógeno que contienen se libere como NO_3^- , este estudio parece indicar que, como subproducto de la degradación, se libera NH_4^+ o NO_2^- y que estos pasan a NO_3^- por oxidación, a posteriori.

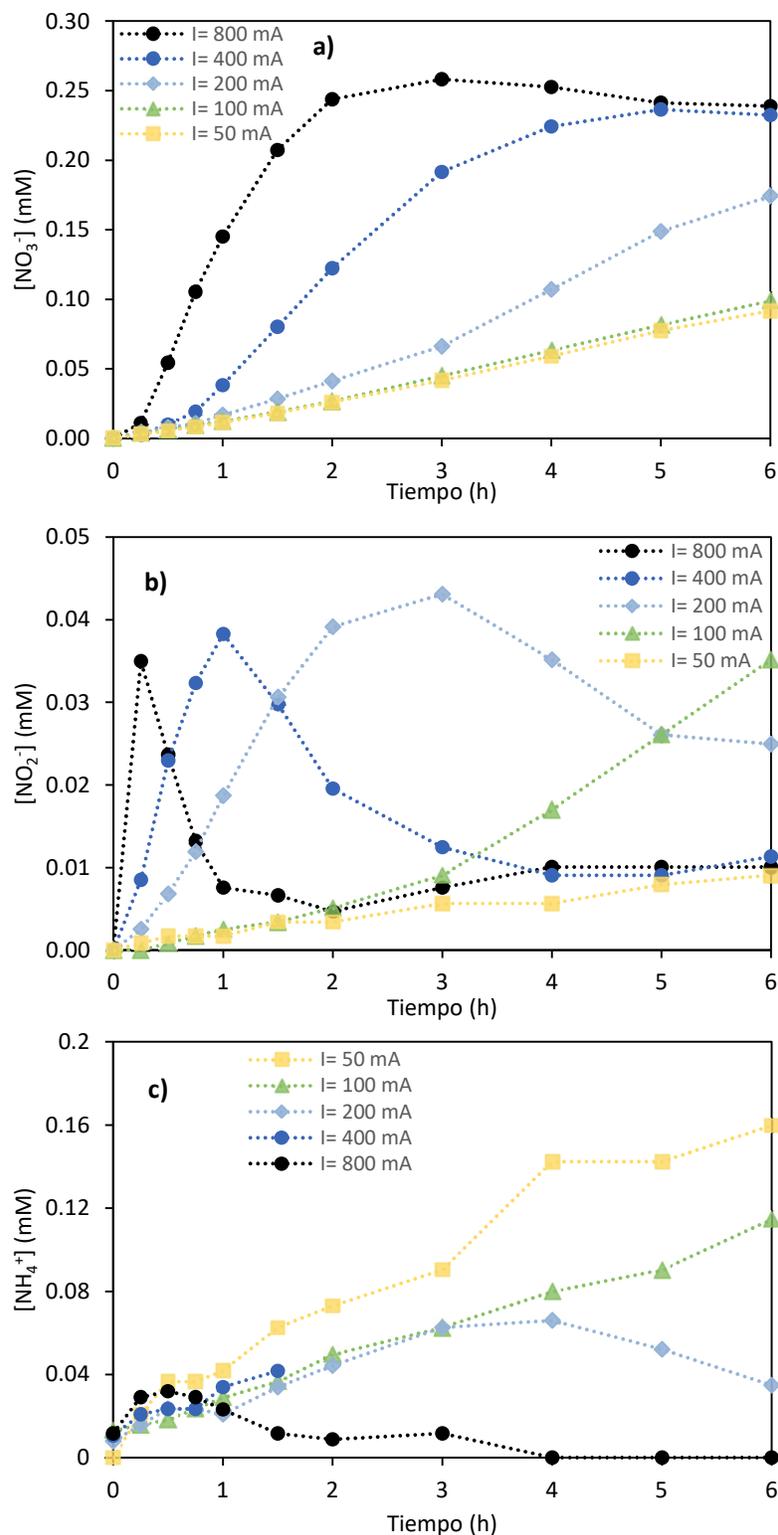


Figura 32. Evolución temporal de las concentraciones de los iones inorgánicos de nitrógeno: a) NO_3^- , b) NO_2^- y c) NH_4^+ . Las líneas punteadas sirven únicamente como guía.

La evolución temporal de la concentración de F^- en el medio para las distintas intensidades investigadas, se presenta en la Figura 33. Se puede ver, en general, que la concentración aumenta con el tiempo, lo que indica que, conforme avanza la electrolisis, una mayor parte de las moléculas de NOR comienzan a ser degradadas por las especies oxidantes generadas en el ánodo, liberando al medio el átomo de flúor que contienen en forma de F^- . Además, la velocidad de liberación de estos iones es más elevada a medida que aumenta la intensidad aplicada; esto hace que se pase de un perfil de concentraciones casi lineal, cuando se trabaja a intensidades más bajas (50 y 100 mA), a un perfil con exponencial asintótico, cuando la corriente eléctrica es mayor. Este comportamiento asintótico se debe a que, a intensidades altas, la producción de radicales OH^\bullet es elevada, provocando que las moléculas de NOR se degraden rápidamente y liberen todo el flúor que contienen al medio. Por tanto, a partir de ese momento, la concentración de F^- en el medio se mantiene estacionaria. Para este estudio, la concentración de F^- estacionaria (máxima) alcanzada es de alrededor de 0.0485 mM (0.9220 mg/L)

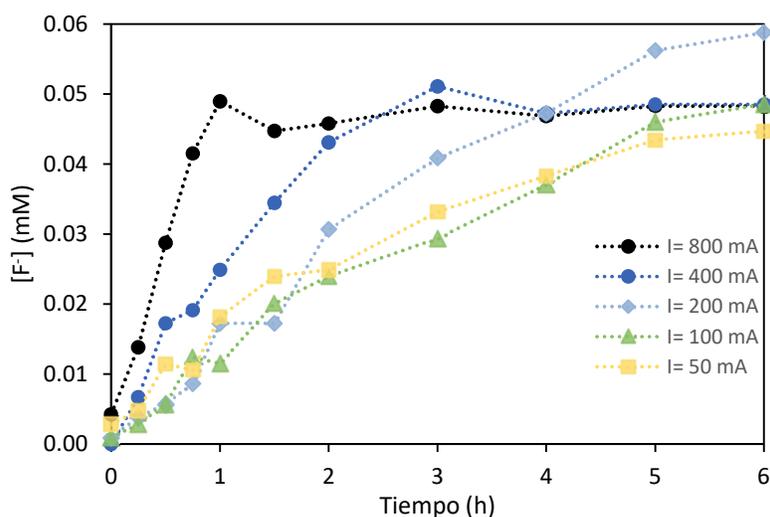


Figura 33. Evolución temporal de la concentración de F^- durante la mineralización. Las líneas punteadas sirven únicamente como guía.

Como se ha comentado, los fluoruros provienen exclusivamente del NOR, por lo que pueden servir como indicador de la degradación de las moléculas de NOR. Muchas de las rutas de degradación propuestas para estas moléculas, implican que el átomo de flúor se libera al inicio de la degradación o, tras pocos pasos de degradación, lo que supone que los F^- se desprendan antes de alcanzar la mineralización completa (Carrillo-Abad, y otros, 2020). Por tanto, la concentración de iones F^- pueden servir como un indicador del porcentaje de degradación de Norfloxacino. Por ejemplo, en la Figura 33, se puede ver que la concentración máxima de F^- en el experimento a 800 mA, se alcanza a la hora de comenzar la electrolisis y, sin embargo, la Figura 25. b muestra que el grado de mineralización en ese instante, es del 59.03%. Esto significa que, una vez transcurrida la primera hora, todas las moléculas de NOR han comenzado a degradarse, pero no se han mineralizado completamente. En el experimento

realizado a 800 mA, se puede ver que, efectivamente durante la primera hora de electrolisis, todas las moléculas de NOR han iniciado su degradación. Sin embargo, en el ensayo a 400 mA, esto se produce a las 3h y, a 100 mA a las 6h. Por tanto, se puede ver que la degradación es bastante más rápida que la mineralización, al menos en el caso del NOR. Para los otros dos contaminantes, aunque no se ha seguido la evolución de su degradación, es de suponer que la degradación también es más rápida que su mineralización, ya que la degradación es un paso intermedio de la mineralización.

El último de los iones analizados es el formiato (HCOO^-), cuya evolución de concentración a lo largo del experimento se muestran en la Figura 34. Estos aniones orgánicos pueden provenir del desprendimiento de los grupos carboxilo del contaminante (si hay) por acción de los radicales libres. También pueden ser resultado de un avanzado estado de descarboxilación donde los CEs quedan reducidas a moléculas orgánicas más simples como el HCOO^- , que solo contiene un átomo de carbono. En esta figura se puede ver que, en los experimentos efectuados a 800, 400 y 200 mA, la concentración de HCOO^- en el reactor crece rápidamente al principio, alcanzando un máximo a partir del cual comienza a disminuir a medida que estos intermedios orgánicos se mineralizan a CO_2 . Esto sucede en las últimas etapas de la mineralización, donde la velocidad de formación de formiatos es inferior a la de eliminación. Se observa, además, que conforme aumenta la intensidad de corriente, la concentración máxima de HCOO^- aumenta y que el máximo se alcanza antes. Esto puede deberse a que cuanto mayor es la corriente, más rápida es la oxidación parcial de los fármacos y de sus intermedios más grandes a HCOO^- , que al ser más persistente se acumula (Ambuludi, y otros, 2013), obteniéndose una concentración máxima más elevada y en menor tiempo. En etapas posteriores, cuando las moléculas más fáciles de degradar se han transformado, comienza la mineralización de los intermedios más persistentes y con ello la disminución de HCOO^- , como se ha señalado anteriormente.

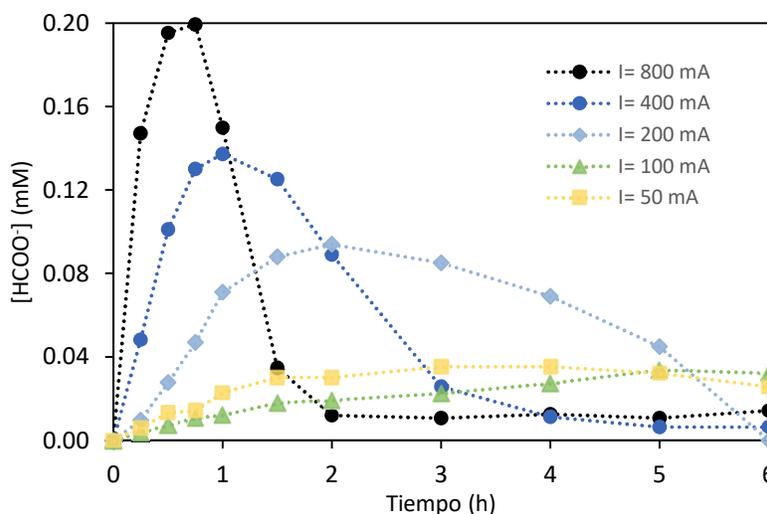


Figura 34. Evolución temporal de la concentración de HCOO^- durante la mineralización. Las líneas punteadas sirven únicamente como guía.

3.2 Efecto de la concentración inicial de contaminante

En segundo lugar, se efectuaron los experimentos de degradación a distintas concentraciones. En un ensayo se parte de una disolución de las mismas características que en los experimentos de electrooxidación anteriores, 20 mg/L de cada contaminante y 0.02 M de Na_2SO_4 (C_0); en otro se utiliza una disolución más diluida, con la mitad de concentración, 10 mg/L de cada contaminante y 0.01 M de Na_2SO_4 ($\frac{1}{2} \cdot C_0$); y en el último, una disolución con el doble de concentración, 40 mg/L de cada fármaco y 0.04 M de Na_2SO_4 ($2 \cdot C_0$).

En este estudio, el reactor de compartimento único operó siempre en modo galvanostático a 400 mA. Este valor se seleccionó en base a los experimentos anteriores, donde se observó que trabajando a una intensidad de 400 mA se conseguía una mineralización casi completa en el tiempo de estudio y que el voltaje de celda está lejos del máximo que puede soportar el equipo (30 V).

3.2.1 Evolución del COT y del grado de mineralización

La Figura 35. a muestra la evolución temporal de la concentración de COT durante los experimentos. En el gráfico insertado de esta figura, se puede ver que cada experimento parte de una concentración de COT inicial diferente, 70.34 mg/L cuando se estudia la disolución concentrada, 33.44 mg/L en la disolución intermedia y 18.35 mg/L para la disolución diluida. El tiempo de electrolisis necesario para alcanzar una determinada concentración final aumenta conforme la disolución inicial es más concentrada; por ejemplo, si se desea obtener una concentración final de en torno a 5 mg/L, se necesitan 4h en el caso de la disolución concentrada, 3h para la disolución intermedia y 2h cuando se trata de la disolución diluida. Esto se debe a que se produce la misma cantidad de radicales hidroxilo (intensidad constante) para una cantidad cada vez mayor de moléculas de fármacos.

Atendiendo a la evolución de la concentración normalizada (Figura 35. a), se puede ver que los perfiles de concentración del COT son muy parecidos, se distingue un tramo lineal hasta las 2h de electrolisis, seguido de un tramo exponencial hasta el final del experimento. Además, estos perfiles se encuentran prácticamente superpuestos, lo que implica en términos porcentuales, que la velocidad de mineralización es similar para los diferentes experimentos, es decir, para eliminar un cierto porcentaje de COT se necesita prácticamente el mismo tiempo, independientemente de la concentración. Esto también se aprecia en la Figura 35. b, donde se observa que el porcentaje de mineralización progresa a una velocidad parecida en los tres ensayos, no se advierte ninguna diferencia significativa al variar la concentración, al menos en el rango de concentraciones estudiado. Por este motivo, al normalizar k_0 por su concentración inicial de COT, los coeficientes de pseudo orden 0 normalizadas se mantienen constantes (Tabla 11). No obstante, sí se pueden observar pequeñas diferencias, sobre todo en el tramo exponencial. El grado de mineralización alcanzado al finalizar el experimento, disminuye cuando se emplean disoluciones de partida más diluidas, obteniéndose porcentajes de mineralización finales del 97.63%, 94.51% y 87.60% para las disoluciones con concentración $2 \cdot C_0$, C_0 y $\frac{1}{2} \cdot C_0$, respectivamente. También disminuye la velocidad de mineralización del tramo exponencial al emplear disoluciones menos concentradas, puesto que las constantes cinéticas de pseudo primer orden se hacen más pequeñas al diluir la disolución de partida, tal como muestra la Tabla 11. Estas diferencias pueden tener su origen en la concentración del

electrolito soporte, pues cada disolución tiene también una concentración diferente de electrolito. Al aumentar la concentración de Na_2SO_4 en el medio, hay una mayor cantidad de SO_4^{2-} que pueden ser oxidados a $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ y $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en la superficie del ánodo y, al ser estas especies más estables, pueden migrar al seno del fluido y contribuir también a la degradación de los fármacos, observándose mayores velocidades y grados de mineralización finales.

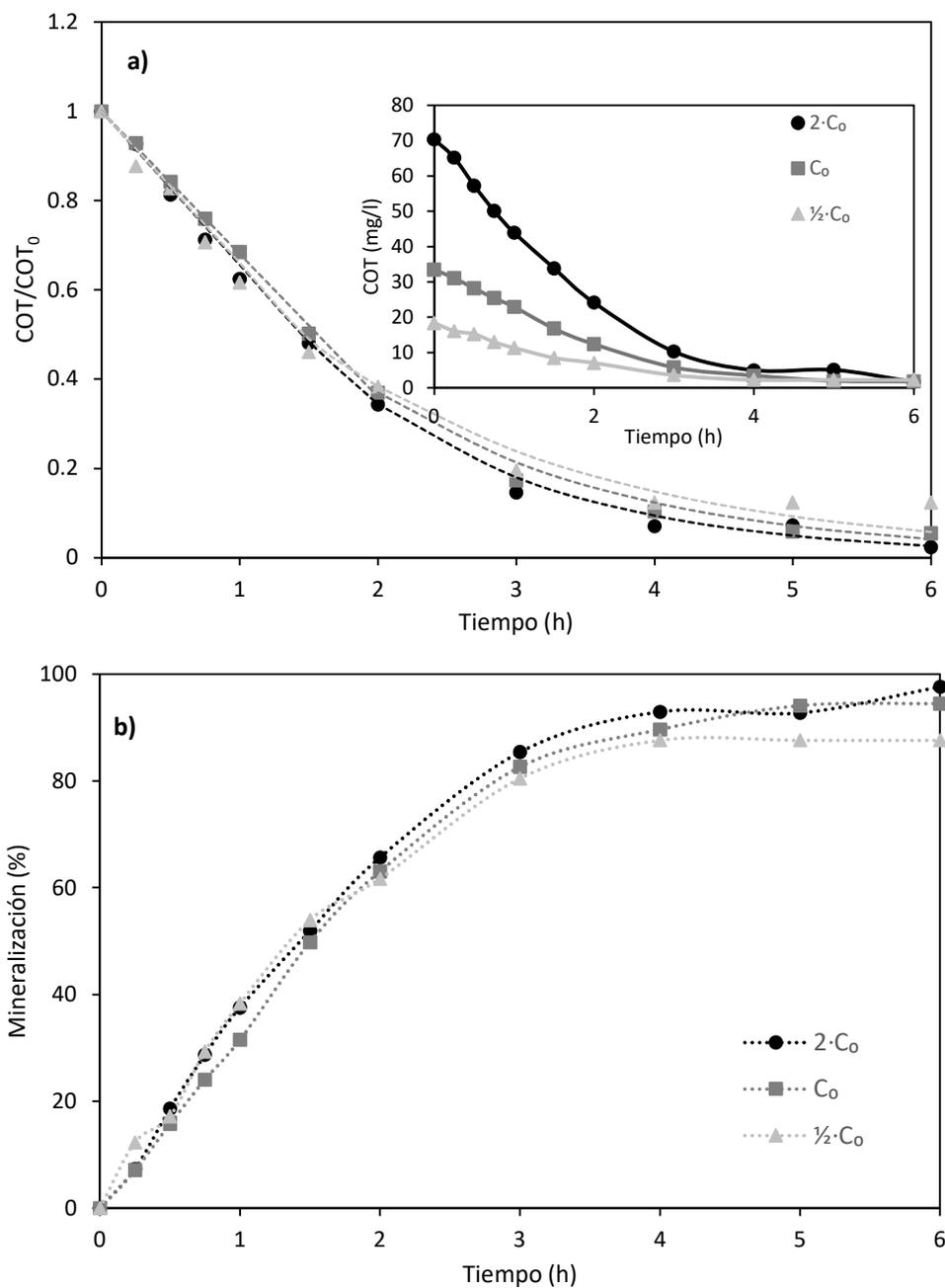


Figura 35. Evolución de: a) la concentración de COT relativa y, absoluta en el gráfico insertado; y b) grado de mineralización (las líneas punteadas son guías).

Tabla 11. Constantes cinéticas obtenidas en ensayos a distinta concentración inicial de contaminantes.

Concentración inicial	k_0 (mg·L ⁻¹ ·s ⁻¹)	k_0/COT_0 (h ⁻¹)	k'_1 (h ⁻¹)
2·C ₀	24.188	0.344	0.646
C ₀	10.702	0.320	0.548
½·C ₀	6.242	0.340	0.474

No obstante, las velocidades absolutas de mineralización sí que aumentan con la concentración inicial, puesto que en el mismo tiempo de electrolisis se mineraliza aproximadamente el mismo porcentaje de COT (%COT/ Δt), de manera que cuanto mayor sea la concentración inicial mayor será la velocidad absoluta de mineralización (mg COT eliminado/h). Este hecho se puede apreciar claramente en los valores de las constantes cinéticas k_0 , que aumentan significativamente con la concentración.

3.2.2 Evolución de los parámetros energéticos: ECM y E_c

Los resultados relativos a la eficiencia de corriente de mineralización se muestran en la Figura 36. a. Al fijarse en esta figura, se observa que este parámetro disminuye con el tiempo, al igual que sucede en los experimentos efectuados a intensidad variable. Como ya se comentó, esto se debe, por un lado, a que durante el ensayo se van acumulando subproductos de oxidación orgánicos más refractarios que los de partida, que requieren más energía y tiempo para ser eliminados y, por otro lado, a que los problemas de transferencia de materia se agudizan con la disminución de la concentración de COT en el medio.

Los valores medios de ECM alcanzados son del 14.71%, 3.37% y 1.08% para las concentraciones iniciales 2·C₀, C₀ y ½·C₀, respectivamente. A la vista de estos resultados, se advierte que aumentar la concentración de los fármacos y del electrolito soporte tiene un efecto positivo sobre el ECM, que puede atribuirse a que el ánodo DDB, aparte de producir OH•, puede oxidar el Na₂SO₄, generando S₂O₈²⁻ y SO₄•⁻ (ecuaciones (21) y (22)). Al aumentar la concentración de Na₂SO₄ se genera una mayor concentración de estas especies oxidantes que, debido a su elevado poder de oxidación (2.1 V y 2.6 V vs ENH, respectivamente) (Huling, 2006) son capaces de degradar los fármacos, mejorando la mineralización y, por tanto, la ECM. Por otra parte, aumentar la concentración de medicamentos hace que disminuyan las limitaciones de transferencia de materia. Al aumentar el flujo de moléculas de medicamentos a la superficie del electrodo, se emplea una mayor proporción de los radicales producidos en su destrucción y menos en las reacciones parásitas, mejorando el rendimiento eléctrico.

En la Figura 36. b se muestra el efecto de la concentración inicial de CE y de electrolito soporte sobre la evolución de la energía consumida por kilogramo de COT eliminado. Al igual que en estudio de la influencia de intensidad, el consumo tiende a subir durante el transcurso del experimento, debido a que cada vez hay menos materia orgánica en el medio para mineralizar y comienzan a ganar importancia las reacciones secundarias, no destinadas a la mineralización.

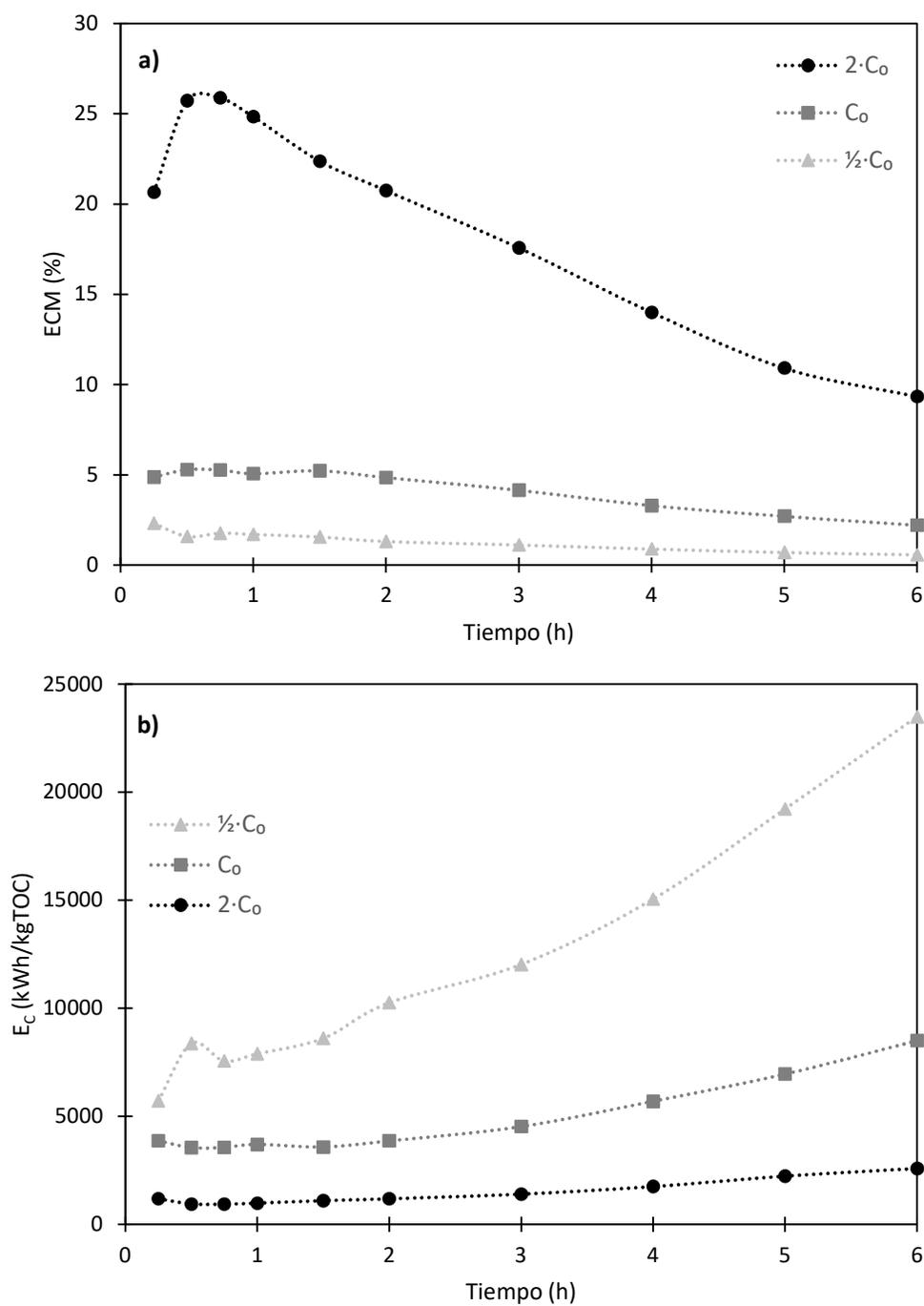


Figura 36. Evolución de los parámetros energéticos para disoluciones con diferente concentración inicial: a) Eficacia de corriente de mineralización y, b) Consumo específico de energía. Las líneas punteadas sirven únicamente como guía.

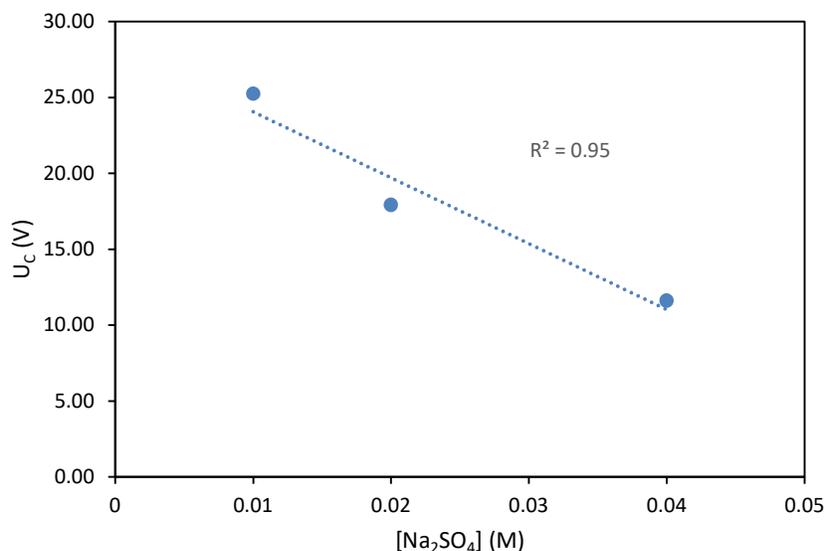


Figura 37. Evolución del potencial de celda con la concentración de electrolito soporte.

En lo que se refiere a la concentración de la disolución de partida, se aprecia un descenso notable en el consumo energético al incrementar la concentración de la disolución a tratar, pues se obtiene un E_c medio de 10520.62, 4096.39 y 1257.56 kWh/kg COT para las concentraciones iniciales $\frac{1}{2} \cdot C_0$, C_0 y $2 \cdot C_0$, respectivamente. Esta mejora en el consumo eléctrico puede estar motivada por el aumento de la velocidad absoluta de mineralización, con la misma energía se mineraliza más COT procedente de los fármacos. También puede obedecer a que, al aumentar la concentración de Na_2SO_4 , disminuye la resistencia óhmica y, por tanto, el voltaje de celda, tal como indica la ecuación (29). Este efecto se refleja en la Figura 37, que recoge el voltaje de celda en función de la concentración del electrolito soporte.

A la vista de los resultados arrojados en este estudio, se hace patente el beneficio de concentrar la disolución a tratar previamente mediante un sistema de electrolisis, como plantea el proyecto global del que surge este TFM. En efecto, aunque el tiempo de electrolisis para alcanzar un cierto grado de mineralización no varía con la concentración inicial, sí que se aprecia una notable mejora de los parámetros energéticos del proceso de electrooxidación, pues, concentrando la disolución de partida (C_0) en un factor de dos ($2 \cdot C_0$), se consigue reducir el consumo específico de energía en casi un 70% y alcanzar un rendimiento eléctrico cuatro veces superior.

3.2.3 Evolución de los iones formados durante la degradación

En los ensayos a concentración inicial variable, también se realizó el seguimiento de los iones del medio mediante cromatografía. Al igual que en el estudio anterior, se monitorizaron los NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , F^- y HCOO^- .

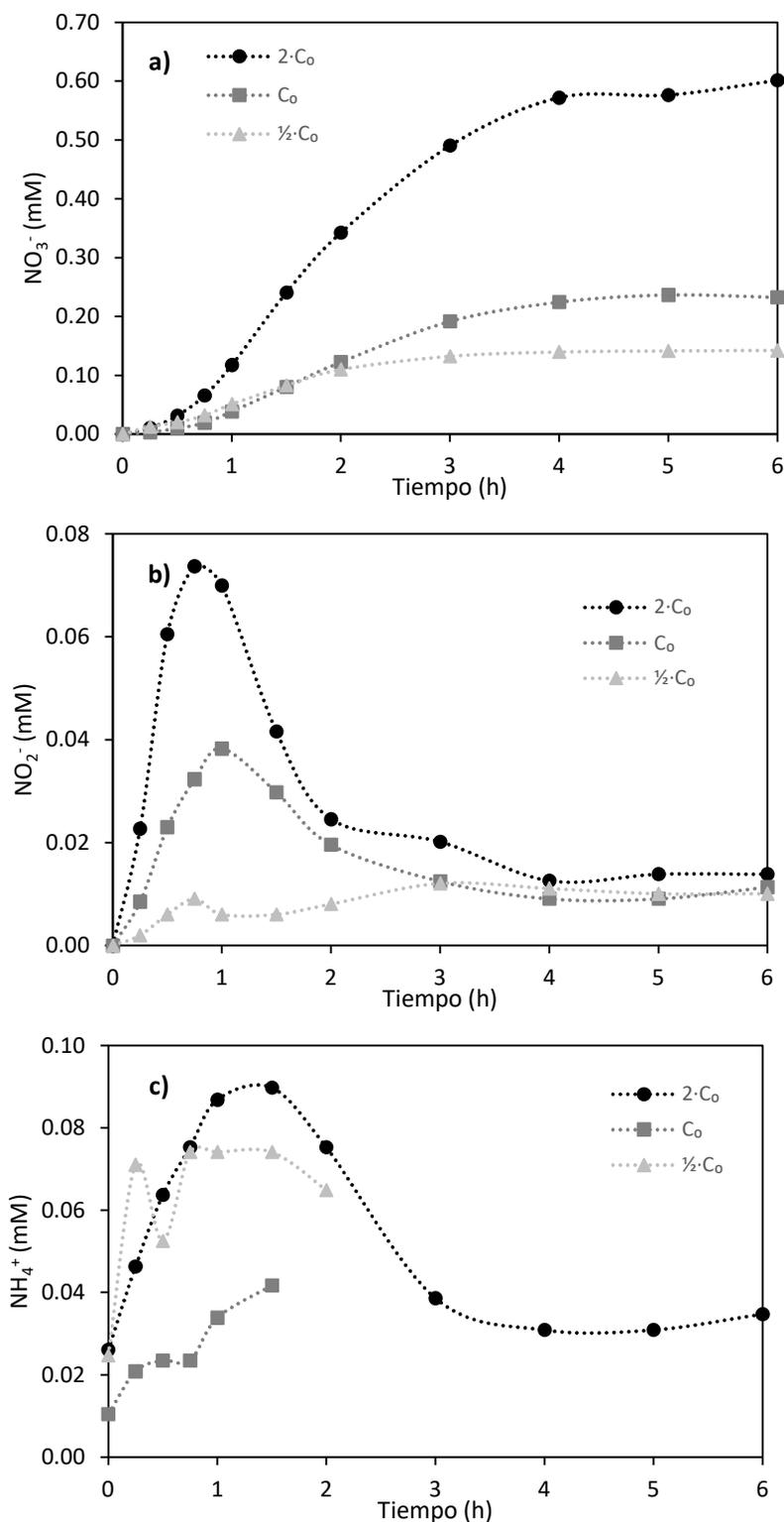


Figura 38. Evolución de los iones inorgánicos del nitrógeno en los ensayos con distinta concentración inicial: a) NO₃⁻, b) NO₂⁻ y c) NH₄⁺. Las líneas punteadas sirven únicamente como guía.

En la Figura 38 se muestra la evolución de los iones de nitrógeno generados durante los experimentos. En los perfiles de concentración del NH_4^+ y NO_2^- se observa que la concentración se eleva rápidamente durante los primeros minutos de los ensayos, hasta alcanzar un máximo, y, posteriormente, disminuye también a gran velocidad. Como se comentó anteriormente, este comportamiento sugiere que en la reacción de oxidación electroquímica del NOR y del ATL, el nitrógeno que contienen, se libera solamente en forma de amonio, o bien, como amonio y nitrito simultáneamente, aumentando su concentración al principio. Posteriormente se oxidan, directamente en el electrodo y/o indirectamente con los radicales generados, disminuyendo entonces su concentración en el medio. De esta manera, el NH_4^+ pasa a NO_2^- y este, después, a NO_3^- . Como el nitrato no puede seguir oxidándose, se va acumulando progresivamente hasta alcanzar un valor de saturación que indica que todo el nitrógeno presente en las moléculas ha pasado al medio.

También se observa en la Figura 38. b y c que la posición del máximo no cambia con la concentración, que solo se ve afectada por la intensidad de corriente. Lo que sí varía es la altura de dichos máximos, siendo en el caso del nitrito, aproximadamente proporcional a la concentración inicial de fármacos.

Por otra parte, hay que destacar que se cumple el balance de materia aplicado al nitrógeno pues, para el ensayo con concentración inicial $2 \cdot C_0$, la concentración final de nitrógeno contenido en los iones inorgánicos es de 0.65 mM, lo que representa el 96.15% del nitrógeno inicial teórico.

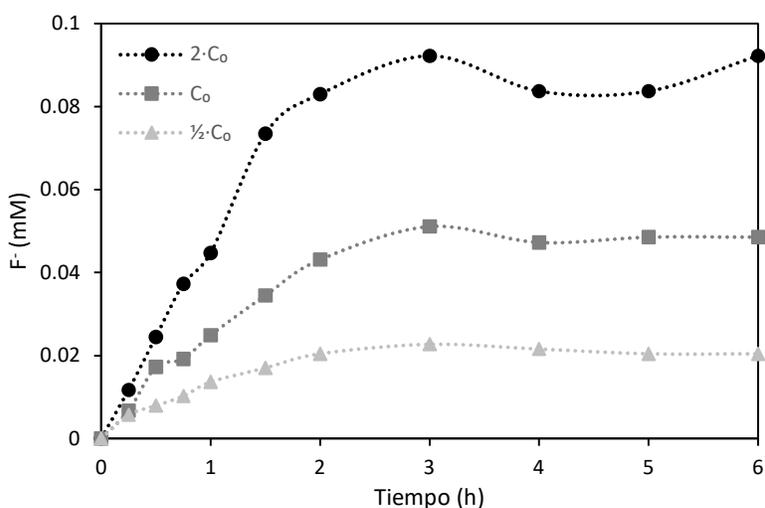


Figura 39. Evolución de F^- en los experimentos a distinta concentración inicial. Las líneas punteadas sirven únicamente como guía.

Atendiendo a la Figura 39, se advierte que la concentración de F^- aumenta con el tiempo de manera similar en los tres experimentos, hasta alcanzar un valor de saturación. El efecto de la concentración inicial se manifiesta en la magnitud del valor de saturación pues, aunque se

alcanza a las 3h en los tres casos, la concentración máxima de F^- es de 0.092, 0.0485 y 0.020 mM cuando la concentración inicial es $2 \cdot C_0$, C_0 y $\frac{1}{2} \cdot C_0$, respectivamente.

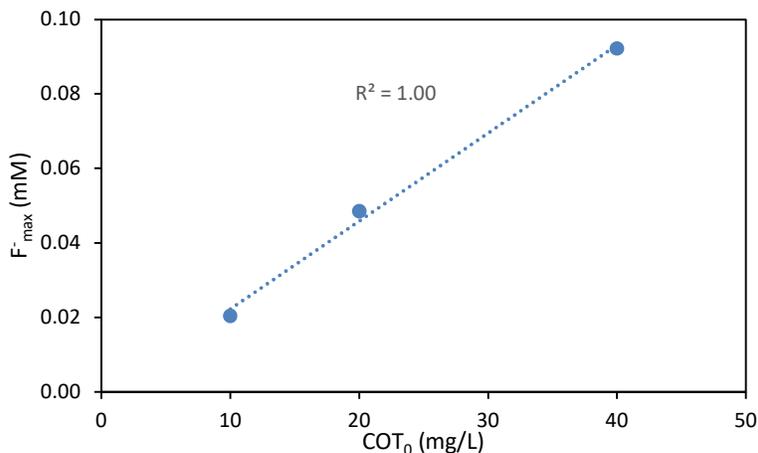


Figura 40. Representación de la concentración de F^- máxima frente a la concentración inicial de COT.

Como se puede ver en la Figura 40, la concentración máxima de fluoruros en el medio es proporcional a la concentración inicial de fármacos, tal como es de esperar, ya que el F^- proviene de las moléculas NOR presentes en la disolución inicial.

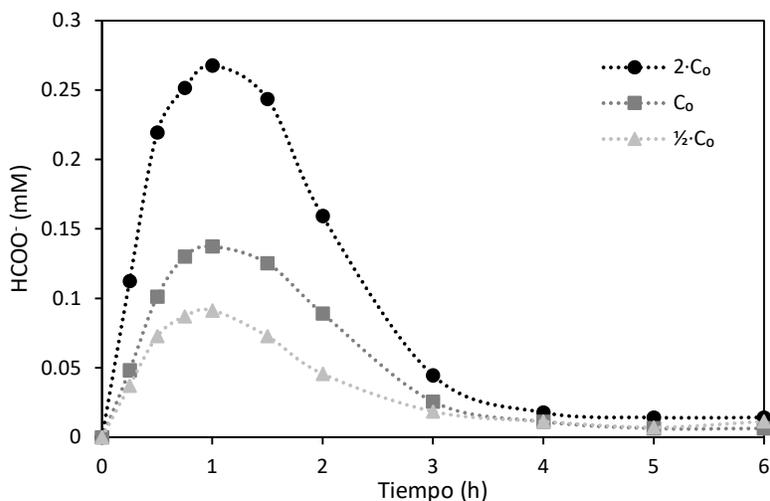


Figura 41. Evolución de $HCOO^-$ en los experimentos a distinta concentración inicial. Las líneas punteadas sirven únicamente como guía.

Finalmente, en lo que respecta a la concentración de formiato (Figura 41), se puede ver que el perfil de concentraciones de los tres ensayos es similar, distinguiéndose un primer tramo donde la concentración de formiatos crece rápidamente, debido a que la mayoría de los radicales OH^\bullet se invierten en oxidar moléculas orgánicas más fácilmente degradables

(fármacos y sus intermedios más grandes); luego, se alcanza un máximo, a partir del cual la concentración de HCOO^- comienza a descender, debido a que las moléculas más fácilmente degradables se han acabado y comienza la mineralización de compuestos más refractarios, como los ácidos carboxílicos sencillos. Se observa, además, que la concentración inicial no determina el momento en que se alcanza esa concentración máxima, como sí ocurre cuando varía la intensidad. Donde sí se aprecia el efecto de la concentración inicial de fármacos, es en el valor de ese máximo, que crece casi proporcionalmente a la concentración inicial, puesto que los formiatos proceden de los contaminantes presentes en la disolución inicial. Esta observación, también corrobora que se trata de procesos limitados por la transferencia de materia.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el proceso de electrooxidación avanzada aplicado a la eliminación simultánea de tres productos farmacéuticos (ATL, IBU y NOR) disueltos en medio acuoso. Para ello, se realizaron diferentes ensayos y pruebas de los que se han obtenido una serie de conclusiones que se exponen a continuación:

- En cuanto a la caracterización del ánodo empleado en este TFM, se constata que el electrodo DDB presenta un comportamiento electroquímico excelente: amplia ventana electroquímica y gran potencial para la evolución del O_2 , que lo hacen idóneo para llevar a cabo los experimentos de degradación.
- En los estudios voltamétricos realizados en presencia de los contaminantes, se identificaron dos picos anódicos irreversibles en los voltagramas cíclicos de cada compuesto, indicando que la oxidación directa de los contaminantes en la superficie anódica es posible. Además, se detectó otro pico irreversible que corresponde a la oxidación de los sulfatos procedentes del electrolito soporte a aniones persulfato ($S_2O_8^{2-}$) y a radicales sulfato ($SO_4^{\bullet-}$), demostrando la formación de estas especies oxidantes. En resumen, para los tres compuestos estudiados, dependiendo del potencial y de la intensidad de corriente, la degradación puede darse por oxidación directa y/o indirecta mediante los oxidantes (OH^{\bullet} , $SO_4^{\bullet-}$ y $S_2O_8^{2-}$) electrogenerados.
- En los dos estudios de degradación de los CEs realizados, se ha comprobado que el proceso de mineralización se puede ajustar un modelo cinético de orden mixto. El pseudo orden 0 es válido en la etapa inicial de los ensayos, donde limita la transferencia de carga, provocando que la concentración disminuya linealmente con el tiempo; y el pseudo primer orden es válido en el resto del experimento, donde la concentración de COT disminuye exponencialmente debido a que, en esta etapa, la transferencia de moléculas orgánicas desde el seno del fluido a la superficie del electrodo pasa a controlar el proceso de electrooxidación.
- También se ha podido comprobar a través del seguimiento de los iones formados, que el nitrógeno que contienen las moléculas de NOR y ATL, se libera como NH_4^+ , cuando se degrada este contaminante, y es posteriormente cuando se oxida a NO_2^- , para pasar finalmente a NO_3^- . Por este motivo, al final del experimento, se detectaron mayoritariamente los nitratos.
- En el estudio efectuado para ver la influencia de la intensidad de corriente, se ha observado que, al aumentar la intensidad, la velocidad de mineralización de los

fármacos también aumenta, al igual que el grado de mineralización obtenido al final del experimento. Esto es debido a que se incrementa la producción de especies oxidantes, $\text{OH}\cdot$, $\text{SO}_4\cdot^-$ y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, responsables de degradar a los contaminantes. Sin embargo, el aumento de la corriente eléctrica tiene un efecto negativo sobre los parámetros energéticos del proceso, pues disminuye la eficacia de la corriente de mineralización (ECM) y sube el consumo de energía por kilogramo de COT eliminado, por el aumento de las reacciones parásitas y el voltaje de celda. Por tanto, para llevar a cabo un proceso de electrooxidación a escala real, se debe buscar una solución de compromiso entre la eficiencia energética del proceso y la velocidad de eliminación de los contaminantes del agua, en base a los requisitos mínimos del proceso que se marquen.

- En el estudio efectuado para ver la influencia de la concentración inicial, se ha comprobado que aumentar la concentración de contaminantes y de electrolito soporte tiene un efecto positivo en el proceso de electrooxidación, pues, aunque el tiempo requerido para alcanzar un determinado grado de mineralización ($\% \text{COT}/\Delta t$) no varía significativamente al aumentar la concentración, sí que se aprecia una mejora sustancial en los parámetros energéticos, obteniéndose una mayor eficiencia eléctrica de mineralización (ECM) y un menor consumo de energía específico (E_c). Esto es consecuencia, principalmente, del aumento que experimenta la velocidad absoluta de mineralización al aumentar la concentración inicial de fármacos y, también, de la disminución del voltaje de celda que se produce al aumentar la concentración de Na_2SO_4 . Se ha comprobado que concentrando la disolución de partida (C_0) en un factor de dos ($2 \cdot C_0$), se consigue reducir el consumo específico de energía en casi un 70% y alcanzar un rendimiento eléctrico cuatro veces superior. Ello pone de manifiesto la mejora que supondría la introducción de una etapa previa de concentración mediante electrodiálisis, tal como plantea el proyecto global del que surge este TFM.
- Se puede concluir que el sistema de electrooxidación avanzado estudiado en este TFM es un sistema eficaz para la eliminación de los tres contaminantes emergentes considerados aquí y que podría constituir una opción interesante para aplicarlo, junto con un sistema de preconcentración mediante electrodiálisis, en el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos refractarios.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- Ambuludi, S. L., Panizza, M., Oturan, N., Özcan, A., Oturan, M. A., & . (2013). Kinetic behavior of anti-inflammatory drug ibuprofen in aqueous medium during its degradation by electrochemical advanced oxidation. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2381-2389.
- Anagnostopoulou, K. N. (2022). Overarching issues on relevant pesticide transformation products in the aquatic environment: A review. *Science of The Total Environment*, 815, 152863.
- Anglada, A. U. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84(12), 1747-1755.
- Ankley, G. E. (2008). *Draft white paper: aquatic life criteria for contaminants of emerging concern, part i, general challenges and recommendations*. US Environmental Protection Agency. Washington, DC: Prepared by the Office of Water and Office of Research and Development Emerging Contaminants Workgroup.
- Aquae, F. (2023). ¿Cuánta agua hay en la tierra? ¿Y cuánta es apta para el consumo? Recuperado el 28 de 12 de 2023
- Aryal, A. A. (2023). A review on status of drug disposal practice of unused and expired drugs among different countries. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 13(4), 045-052.
- Aryal, S. (14 de 06 de 2023). *Ion Exchange Chromatography: Principle, Parts, Steps, Uses: Microbe Notes*. Obtenido de <https://microbenotes.com/ion-exchange-chromatography/>
- Asimakopoulos, A. G. (2015). Human exposure to chemicals in personal care products and health implications. En D. B. M. Silvia Díaz-Cruz, *Personal care products in the aquatic environment* (págs. 165-187). Springer.
- Bengtsson-Palme, J. &. (2016). Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: proposed limits for environmental regulation. *Environment international*, 86, 140-149.
- Burek, P. S. (2016). Water futures and solution: fast track initiative (final report). *International Institute for Applied Systems Analysis*.
- Calleja, J. G. (07 de 2023). *laguia2000*. Obtenido de <https://biologia.laguia2000.com/bioquimica/funciones-del-agua-en-los-seres-vivos>

- Carballa, M. O. (2005). Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain. *Water Science and Technology*, 52(8), 29-35.
- Carballa, M. O. (2007). Calculation methods to perform mass balances of micropollutants in sewage treatment plants. Application to pharmaceutical and personal care products (PPCPs). *Environmental science & technology*, 41(3), 884-890.
- Carrillo-Abad, J. M.-G.-G.-H. (2022). Enhanced Atenolol oxidation by ferrites photoanodes grown on ceramic SnO₂-Sb₂O₃ anodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 908, 164629.
- Carrillo-Abad, J., Mora-Gómez, J., García-Gabaldón, M., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., & .. (2020). Comparison between an electrochemical reactor with and without membrane for the nor oxidation using novel ceramic electrodes. *Journal of Environmental Management*, 268, 110710.
- Castiglioni, S., & Zuccato, E. (2010). Illicit drugs as emerging contaminants. In Contaminants of emerging concern in the environment: ecological and human health considerations. En R. U. Halden, *Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations* (págs. 119-136). Washington, DC, USA: American Chemical Society.
- CENTA. (2023). *CURSO TÉCNICO "TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES EN PEQUEÑAS AGLOMERACIONES URBANAS DE ARAGÓN"*. Obtenido de <https://www.aragon.es/documents/20127/24009052/Generalidades.pdf/e88ee750-5771-5a5e-51c8-5e169525f488?t=1575983381584>
- Chaplin, B. P. (2014). Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(6), 1182-1203.
- Chaves, S. C. (2015). Simultaneous determination of caffeine, ibuprofen, and paracetamol by flow-injection analysis with multiple-pulse amperometric detection on boron-doped diamond electrode. *Electroanalysis*, 27(12), 2785-2791.
- Coledam, D. A.-F. (2016). Electrochemical mineralization of norfloxacin using distinct boron-doped diamond anodes in a filter-press reactor, with investigations of toxicity and oxidation by-products. *Electrochimica Acta*, 213, 856-864.
- Cominellis, C. K. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 83(6), 769-776.
- Cromatografo iónico*. (15 de 12 de 2023). Obtenido de https://udc.es/export/sites/udc/contratacionadministrativa/_galeria_down/consulta_licitacions/2015/20151013/PPT_20151013.pdf_2063069294.pdf
- CUN, C. U. (2023). *Clinica Universitaria de Navarra*. Obtenido de <https://www.cun.es/enfermedades-tratamientos/medicamentos/ibuprofeno-antiinflamatorio>
- da Silva, S. W. (2019). Electrochemical advanced oxidation of Atenolol at Nb/BDD thin film anode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 27-33.

- da Silva, S. W.-H. (2019). Using p-Si/BDD anode for the electrochemical oxidation of norfloxacin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 832, 112-120.
- da Silva, S. W.-H. (2019). Using p-Si/BDD anode for the electrochemical oxidation of norfloxacin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 832, 112-120.
- Daoliang Li, S. L. (2019). Chapter 10 - Drinking Water Detection,. En S. L. Daoliang Li, *Water Quality Monitoring and Management* (págs. 251-267). Academic Press.
- de Freitas Araujo, K. C.-H. (2020). Investigation of persulfate production on BDD anode by understanding the impact of water concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 830, 113927.
- Deng, Y. &. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1, 167-176.
- Dharupaneedi, S. P. (2019). Membrane-based separation of potential emerging pollutants. *Separation and Purification Technology*, 210, 850-866.
- Di Poi, C., Costil, K., Bouchart, V., & Halm-Lemeille, M. P. (2018). Toxicity assessment of five emerging pollutants, alone and in binary or ternary mixtures, towards three aquatic organisms. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 6122-6134.
- Ebele, A. J., Abdallah, M. A., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging contaminants*, 3(1), 1-16.
- EFSA. (8 de 06 de 2023). *Retardantes de llama bromados*. Obtenido de <https://www.efsa.europa.eu/es/topics/topic/brominated-flame-retardants>
- El-Kalliny, A. S.-W.-Z.-A. (2023). Nanomaterials: a review of emerging contaminants with potential health or environmental impact. *Discover Nano*, 18(1), 68.
- FAO. (03 de 08 de 2023). *AQUASTAT*. Obtenido de <https://www.fao.org/aquastat/es/>
- Ganiyu, S. O., & Martínez-Huitle, C. A. (2019). Nature, mechanisms and reactivity of electrogenerated reactive species at thin-film boron-doped diamond (BDD) electrodes during electrochemical wastewater treatment. *ChemElectroChem*, 6(9), 2379-2392.
- García, M. G.-S. (2022). Presence, distribution and current pesticides used in Spanish agricultural practices. *Science of the total environment*, 845, 157-291.
- Ge, S. F. (2017). Rejection rate and mechanisms of drugs in drinking water by nanofiltration technology. *Environmental Engineering Research*, 22(3), 329-338.
- Ginebreda, A. P. (2016). Pollutants of emerging concern in rivers of catalonia: occurrence, fate, and risk. En A. G. Munné, *Experiences from surface water quality monitoring: the EU water framework directive implementation in the Catalan river basin district (Part I)* (págs. 283-320.). Springer.
- González, S. B. (2007). Advanced liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) methods applied to wastewater removal and the fate of surfactants in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(2), 116-124.

- Gonzalez-Martinez, A. R.-S.-T.-R.-R.-L. (2014). Effect of ciprofloxacin antibiotic on the partial-nitrification process and bacterial community structure of a submerged biofilter. *Science of the Total Environment*, 476, 276-287.
- Gracia-Lor, E. S. (2012). Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere*, 87(5), 453-462.
- Graham, D. B., & Tripp, J. (2023). Ofloxacin: Continuing Education Activity.
- Grassi, M. K. (2012). Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process. . *Emerging compounds removal from wastewater: natural and solar based treatments*, 15-37.
- Grela, M. A. (2001). Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, 103-119.
- Griesbach, U. M. (2010). Green Electroorganic Synthesis Using BDD Electrodes. En C. C. Comninellis, *Electrochemistry for the Environment* (págs. 125–141). New York, NY: Springer.
- Gros, M. P. (2010)). Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment international*, 36(1), 15-26.
- Heberle, A. N., García-Gabaldón, M., O. E., Bernardes, A. M., & Pérez-Herranz, V. (2019). Study of the atenolol degradation using a Nb/BDD electrode in a filter-press reactor. *Chemosphere*, 236, 124318.
- Heberle, A. N.-G.-H. (2019). Study of the atenolol degradation using a Nb/BDD electrode in a filter-press reactor. *Chemosphere*, 236, 124318.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., & Ventura, F. (2008). Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant. *Environmental science & technology*, 42(18), 6809-6816.
- Huling, S. G. (2006). In-situ chemical oxidation. *EPA/600/R-06/072*, 2007.
- IARC, I. A. (2018). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. 115, . 247-end.
- Iqbal, M. S. (2017). Legacy and emerging flame retardants (FRs) in the freshwater ecosystem: A review. *Environmental research*, 152, 26-42.
- Jelić, A. G. (2011). Occurrence and elimination of pharmaceuticals during conventional wastewater treatment. En H. G. Guasch, *Emerging and priority pollutants in Rivers: bringing science into river management plans* (págs. 1-23). Berlin: Springer.
- Jelic, A. G.-S. (2011). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water research*, 45(3), 1165-1176.
- Jojoa-Sierra, S. D.-A.-C.-P. (2017). Elimination of the antibiotic norfloxacin in municipal wastewater, urine and seawater by electrochemical oxidation on IrO₂ anodes. *Science of the Total Environment*, 575, 1228-1238.

- Júcar, C. C. (2018). *Estudios de Caracterización y Modelación de Procesos de Contaminación por Pesticidas en la Demarcación Hidrográfica del Júcar*. Valencia, España: CHJ.
- Kapałka, A. F. (2010). Basic principles of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. En C. & Comninellis, *Electrochemistry for the Environment* (págs. 1-23). New York: Springer.
- Kárászová, M. B. (2020). Membrane removal of emerging contaminants from water: which kind of membranes should we use? *Membranes*, 10(11), 305.
- Karnitis, K., Richards, J., Weiskittel, S., & Gordon, M. (20 de 11 de 2011). *Ion Chromatography-Theory: OSU Chemistry REEL Program*. Obtenido de <https://research.cbc.osu.edu/reel/research-modules/environmental-chemistry/instrumentation/instrument-calibration/ion-chromatography-theory/>
- Kılıç, Z. (2020). The importance of water and conscious use of water. *International Journal of Hydrology*, 4(5), 239-241.
- Kovalakova, P., Cizmas, L., McDonald, T. J., Marsalek, B., Feng, M., & Sharma, V. K. (2020). Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. *Chemosphere*, 251, 126351.
- Lima, A. B. (2013). Electrochemical Oxidation of Ibuprofen and Its Voltammetric Determination at a Boron-Doped Diamond Electrode. *Electroanalysis*, 25(7), 1585-1588.
- Lopez, F. J.-C.-S. (2022). Removal efficiency for emerging contaminants in a WWTP from Madrid (Spain) after secondary and tertiary treatment and environmental impact on the Manzanares River; Material suplementario. *Science of the Total Environment*, 812, 152567.
- Lyche, J. L. (2015). Human health risk associated with brominated flame-retardants (BFRs). *Environment international*, 74, 170-180.
- Martínez-Huitle, C. A., Ferro, S., Reyna, S., Cerro-López, M., De Battisti, A., & Quiroz, M. A. (2008). Electrochemical oxidation of oxalic acid in the presence of halides at boron doped diamond electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19, 150-156.
- MITECO. (23 de 04 de 2018). Obtenido de <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/contaminantes-emergentes/programa-vigilancia.html>
- MITECO. (08 de 2023). *Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico*. Obtenido de <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/contaminantes-emergentes.html>
- Molins-Delgado, D. D.-C. (2015). Introduction: personal care products in the aquatic environment. En D. B. M. Silvia Díaz-Cruz, *Personal care products in the aquatic environment* (págs. 1-34). Springer.
- Mora Gómez, J. (2021). *Eliminación de contaminantes orgánicos emergentes mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada*. Valencia: Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València.
- Mora-Gómez, J., García-Gabaldón, M., Carrillo-Abad, J., Montañés, M. T., Mestre, S., & Pérez-Herranz, V. (2019). Influence of the reactor configuration and the supporting

- electrolyte concentration on the electrochemical oxidation of Atenolol using BDD and SnO₂ ceramic electrodes. *Separation and Purification Technology*, 241, 116684.
- Mora-Gómez, J., Ortega, E., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., García-Gabaldón, M., & . (2019). Electrochemical degradation of norfloxacin using BDD and new Sb-doped SnO₂ ceramic anodes in an electrochemical reactor in the presence and absence of a cation-exchange membrane. *Separation and Purification Technology*, 208, 68-75.
- Nace. (1967). *Encuesta Geológica de los Estados Unidos*.
- Nadal Alforja, A. (2011). *Estudio del estado del proceso de depuración de la EDAR de Cullera mediante técnicas de respirometría*. Valencia: Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València.
- Najafinejad, M. S. (2023). Application of Electrochemical Oxidation for Water and Wastewater Treatment: An Overview. *Molecules*, 28(10), 4208.
- NCBI, N. L. (2023). Atenolol.
- NCI, (. N. (2023). *Instituto Nacional del Cáncer*. Recuperado el 15 de 9 de 2023, de <https://www.cancer.gov/espanol/publicaciones/diccionarios/diccionario-cancer/def/farmaco>
- NLM, N. L. (2023). *Medline Plus*. Recuperado el 09 de 2023, de <https://medlineplus.gov/spanish/druginfo/meds/a684031-es.html#:~:text=El%20atenolol%20pertenece%20a%20una,y%20disminuir%20la%20presi%C3%B3n%20arterial>.
- Noguera-Oviedo, K. &. (2016). Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *Journal of hazardous materials*, 316, 242-251.
- Olmez-Hanci, T. &-A. (2013). Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chemical Engineering Journal*, 224, 10-16.
- Omil, F. &. (2005). Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Research*, 39(19), 4790-4796.
- Pachés Giner, M. A. (2020). Contaminantes emergentes. Universidad Politècnica de Valencia.
- Pal, R., Megharaj, M., Kirkbride, K. P., & Naidu, R. (2013). Illicit drugs and the environment—a review. *Science of the Total Environment*, 463, 1079-1092.
- Panizza, M. (2010). Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants. En C. C. Comninellis, *Electrochemistry for the Environment* (págs. 25-54). New York, NY: Springer.
- Panizza, M. C. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical reviews*, 109(12), 6541-6569.
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2005). Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta*, 51(2), 191-199.

- Parra-Arroyo, L. G.-G.-Z.-H.-S. (2022). Highly hazardous pesticides and related pollutants: Toxicological, regulatory, and analytical aspects. *Science of The Total Environment*, 807, 151879.
- Patel, M. K. (2019). Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chemical reviews*, 119(6), 3510-3673.
- Paxéus, N. (2004). Removal of selected NSAIDs, gemfibrozil, carbamazepine, β -blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Sci. Technol*, 50(5), 253-260.
- Pérez Herranz, V. (2023). *Mecanismos de Mineralización electroquímica de contaminantes orgánicos*. Valencia: UPV.
- Pey Clemente, J. (2008). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles*. Valencia: Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de València.
- Poynton, H. C. (2018). Contaminants of emerging concern, with an emphasis on nanomaterials and pharmaceuticals. En B. &. Torok, *Green chemistry: an inclusive approach* (págs. 291-315). Elsevier.
- R.S. Vardanyan, V. H. (2006). 33 - Antimicrobial Drugs. En V. H. R.S. Vardanyan, *Synthesis of Essential Drugs* (págs. 499-523,). Elsevier.
- Radjenović, J. P. (2008). Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water research*, 42(14), 3601-3610.
- Rizzo, L. M.-K. (2019). Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of the Total Environment*, 655, 986-1008.
- Rout, P. R. (2021). Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*, 753, 141990.
- Rubén Irusta, R. L. (2010). Tendencias en el tratamiento de contaminantes emergentes. *Foro Regional de Sostenibilidad e Foro Regional de Sostenibilidad e I+D+i*, (pág. 19). Valladolid.
- Ruiz García, M. (2023). Estudio del transporte de tres contaminantes emergentes orgánicos a través de membranas de intercambio iónico para su concentración y eliminación mediante un sistema combinado de electrodiálisis y electrooxidación.
- Ruíz, F. R. (2014). *COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DE TENSIOACTIVOS COMERCIALES: BIODEGRADABILIDAD, TOXICIDAD Y OZONIZACIÓN*. Granada: Editorial de la Universidad de Granada.
- Sánchez Molina, L. (2006). *nfluencia del contraión en las propiedades biológicas de tensioactivos aniónicos derivados de N-alfa, N-epsilon-dioctanoillisina: citotoxicidad y ecotoxicidad" in vitro"*. Barcelona: Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona.
- Sirés, I. B. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 8336-8367.

- Sousa, J. C. (2019). Monitoring of the 17 EU Watch List contaminants of emerging concern in the Ave and the Sousa Rivers. *Science of the Total Environment*, 649, 1083-1095.
- Stefanakis, A. I. (2016). A review of emerging contaminants in water: Classification, sources, and potential risks. *Impact of water pollution on human health and environmental sustainability*, 55-80.
- Stuart, M. L. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, 416, 1-21.
- Survey, U. G. (1984). *El Ciclo Hidrológico (Panfleto)*.
- Taylor, D. &. (2014). Human pharmaceutical products in the environment—the “problem” in perspective. *Chemosphere*, 115, 95-99.
- Ternes, T. A. (2000). Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. *Environmental science & technology*, 34(13), 2741-2748.
- Tiedeken, E. J. (2017). Monitoring, sources, receptors, and control measures for three European Union watch list substances of emerging concern in receiving waters—a 20 year systematic review. *Science of the Total Environment*, 574, 1140-1163.
- Tran, N. H. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water research*, 133, 182-207.
- UNESCO. (2021). *The United Nations World Water Development Report 2021: Valuing Water*. Paris: United Nations.
- Verlicchi, P. G. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of hydrology*, 389(3-4), 416-428.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review. *Science of the total environment*, 429, 123-155.
- Vilaplana Batalla, M. (2010). El agua como nutriente actualización. *Offarm: farmacia y sociedad*, 29(4), 58-61.
- Wang, J. L. (2012). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical reviews in environmental science and technology*, 42(3), 251-325.
- Weber, F. A. (2016). *Pharmaceuticals in the Environment-The Global Perspective: Occurrence, Effects, and Potential Cooperative Action under SAICM*. German Environment Agency.
- Wilkinson, J. H. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution*, 231, 954-970.

PRESUPUESTO

PRESUPUESTO

1 PRESUPUESTO DE ELABORACIÓN DEL TRABAJO FINAL DE MÁSTER

En esta sección se detalla el presupuesto necesario para realizar el estudio de electrooxidación de contaminantes emergentes objeto de este Trabajo Final de Máster.

Para elaborar los presupuestos del presente proyecto se han presupuestado los materiales y reactivos utilizados, los equipos e instrumentos, la gestión de los residuos generados y la mano de obra necesaria durante la realización. A partir de estos elementos se ha calculado el presupuesto de ejecución material (PEM), el presupuesto de ejecución por contrata (PEC) y finalmente el presupuesto base de licitación.

Consideraciones:

- Los precios no incluyen IVA (21%), ya que este se tiene en cuenta en el presupuesto de ejecución por contrata (PEC).
- La limpieza, climatización, consumo de electricidad en el laboratorio, etc., se incluyen en los gastos generales.
- En los objetos que no han sido adquiridos en exclusiva para este proyecto, no se considerará el precio completo de compra, sino que se calculará la amortización de los mismos considerando una vida útil de 10 años y que cada año tiene 250 días laborables y cada día tiene 8 horas laborables.
- El beneficio industrial es nulo, ya que se trata de un trabajo académico.
- Los reactivos proceden de las casas comerciales Panreac, Sigma-Aldrich y Thermo Scientific Chemicals.

Los códigos utilizados para identificar los diferentes elementos del presupuesto se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 12. Codificación de las diferentes categorías de recursos empleados en la realización del TFM

Código	Descripción
MO	Mano de Obra
ME	Equipos e Instrumentación
MA	Materiales y Reactivos
RE	Residuos

1.1 Presupuestos parciales

Los presupuestos parciales se obtienen empleando los cuadros de precios de cada una de las partes necesarias para llevar a cabo el proyecto. En este trabajo se han obtenido los cuadros de precios de la mano de obra, equipos e instrumentación, materiales y reactivos y de la gestión de residuos.

1.1.1 Cuadro de precios Mano de Obra

En la Tabla 13 se detalla el precio de la mano de obra necesaria para la realización del TFM.

Para calcular el coste de la mano de obra se han tenido en cuenta las "RECOMENDACIONES EN LA ELABORACIÓN DE PRESUPUESTOS EN ACTIVIDADES DE I+D+I REVISIÓN 2018" de la Universitat Politècnica de València (UPV). Estos costes horarios del 2018 se han actualizado a los del 2023 incrementándolos un 11.30%. Para estimar la subida salarial, este porcentaje se ha obtenido comparando la retribución total anual de un profesor titular de la UPV (tablas retributivas) del año 2018 con la del año 2023.

Tabla 13. Presupuesto parcial de la Mano de Obra.

Código	Descripción	Unidad (u)	Importe		
			Cantidad (u)	Costes (€/u)	Subtotal (€)
MO1	Graduado en Ingeniería Química	h	300	13.74	4122.00
MO2	Tutores del TFM	h	50	45.20	2260.00
Precio Total (€) Mano de Obra					6382.00

TOTAL PARTIDA: 6382.00€.

El presupuesto correspondiente a la Mano de Obra del proyecto asciende a **SEIS MIL TRESCIENTOS OCHENTA Y DOS EUROS.**

1.1.2 Cuadro de precios de Equipos e Instrumentación

Puesto que los equipos necesarios para llevar a cabo el proyecto (equipos de análisis y algunos de los necesarios para operar) no han sido adquiridos ad hoc, sino que se encuentran en el laboratorio para su uso general, el cálculo de su precio se ha realizado en base a la amortización.

Para calcular los precios simples, necesarios para obtener el presupuesto parcial correspondiente a esta categoría de recursos, se ha utilizado la siguiente expresión:

$$P_{u_{amortizado}} = \frac{C_{T_{equipo}}}{PA} \quad (30)$$

Donde $P_{u_{amortizado}}$ es el precio simple obtenido al aplicar la amortización, $C_{T_{equipo}}$ es el coste de adquisición del equipo y PA es el periodo de amortización o vida útil prevista.

Siguiendo las recomendaciones en elaboración de presupuestos de I+D+i de la universidad, la amortización de los equipos es de 10 años y para los equipos informáticos, 6 años.

A partir de la ec. (30) y los datos del coste de adquisición y periodo de amortización se obtiene la tabla de precios simples.

Tabla 14. Lista de precios simples de los Equipos e Instrumentos

Código	Descripción	Unidad (u)	PA (u)	$C_{T_{equipo}}$	Costes (€/u)
ME1	AUTOLAB PGSTAT 302 N	d	2500 (10 años)	29411.76	11.77
ME2	Analizador de COT Shimadzu TNM-L ROHS	d	2500 (10 años)	42350.00	16.94
ME3	Cromatógrafo iónico Metrohm serie 883 Basic IC Plus	d	2500 (10 años)	45105.17	18.04
ME4	Ordenador personal Lenovo P70	h	12000 (6 años)	1800.00	0.15
ME5	Balanza analítica legibilidad 0.0001 g	h	20000 (10 años)	4326.97	0.22
ME6	Agitador de inducción magnética 50-2000 rpm	d	2500 (10 años)	355.00	0.14
ME7	Baño termostático para recirculación externa (8 L)	d	2500 (10 años)	1974.00	0.79

Con los precios simples de la Tabla 14 y las mediciones, se obtiene el presupuesto parcial de Equipos e Instrumentos.

Tabla 15. Presupuesto parcial de Equipos e Instrumentación.

Código	Descripción	Unidad (u)	Importe		
			Cantidad (u)	Costes (€/u)	Subtotal (€)
ME1	AUTOLAB PGSTAT 302 N	d	7	11.77	82.39
ME2	Analizador de COT Shimadzu TNM-L ROHS	d	5	16.94	84.70
ME3	Cromatógrafo iónico Metrohm serie 883 Basic IC Plus	d	5	18.04	90.20
ME4	Ordenador personal Lenovo P70	h	200	0.15	30.00
ME5	Balanza analítica legibilidad 0.0001 g	h	3	0.22	0.66
ME6	Agitador de inducción magnética 50-2000 rpm	d	5	0.14	0.70
ME7	Baño termostático para recirculación externa (8 L)	d	5	0.79	3.95
Precio Total (€) Equipos-Instrumentación					292.60

TOTAL PARTIDA: 292.60€

El presupuesto correspondiente a la Equipos e Instrumentación del proyecto asciende a **DOSCIENTOS NOVENTA Y DOS EUROS CON SESENTA CÉNTIMOS.**

1.1.3 Cuadro de precios de Materiales y Reactivos

En este caso se tiene en cuenta todo material inventariable, además de los reactivos empleados, para los cuales se computa el coste total de los mismos. Este presupuesto parcial se muestra en la Tabla 16.

Tabla 16. Presupuesto parcial de Materiales y Reactivos.

Código	Descripción	Unidad (u)	Importe		
			Cantidad (u)	Costes (€/u)	Subtotal (€)
MA1	Matraz aforado de 1000mL	ud	1	44.35	44.35
MA2	Matraz aforado de 500mL	ud	1	30.00	30.00
MA3	Matraz aforado de 250mL	ud	2	23.38	46.76
MA4	Matraz aforado de 10mL	ud	5	11.28	56.40
MA5	Caja de guantes nitrilo 100 ud	ud	0.5	10.90	5.45
MA6	Vaso de Precipitado 50 mL	ud	2	5.18	10.36
MA7	Reactor de vidrio con camisa intercambiadora de 250 mL	ud	1	106.76	106.76
MA8	Ánodo DDB/Nb 2500 ppm	ud	1	600.00	600.00
MA9	Contraelectrodo AISI 304	ud	1	2.18	2.18
MA10	Electrodo de referencia Ag/AgCl 3 M	ud	1	128.00	128.00
M11	Pipetas Pasteur de LDPE de 4mL	ud	20	0.28	5.60
MA12	Punta pipeta 10 mL	ud	10	0.24	2.40
MA13	Frascos cuentagotas de LDPE	ud	14	1.40	19.60
MA14	Viales de muestras con cuello de rosca de vidrio (14 mL)	ud	14	0.50	7.00

Estudio de degradación simultánea mediante electrooxidación de tres fármacos: Atenolol, Ibuprofeno y Norfloxacin

MA15	Vial fondo cónico de polipropileno (12 mL)	ud	14	0.26	3.64
MA16	Cable conexión banana \varnothing 4mm de 1 m	ud	3	4.18	12.54
MA17	Multímetro digital	ud	1	51.65	51.65
MA18	Pipeta automática volumen variable 500-10.000 μ l	ud	1	118.00	118.00
MA19	Bote de 5 g de Norfloxacin en polvo \geq 98%.	ud	1	190.00	190.00
MA20	Bote de 5 g de Atenolol en polvo \geq 98%.	ud	1	169.00	169.00
MA21	Bote de 5 g de sal sódica de Ibuprofeno en polvo \geq 99% .	g	1	152.00	152.00
MA22	Sodio Sulfato anhidro (Reag. USP) para análisis, ACS, ISO	kg	0.20	41.50	8.30
MA23	HNO ₃ 17 mM y ácido dipicolínico 17 mM en agua, eluyente concentrado IC (10x) para Metrosep C 6	L	0.80	79.70	63.76
MA24	Sodio Carbonato anhidro (Reag. USP, Ph. Eur.) para análisis, ACS	g	1.69	0.066	0.11
MA25	Agua ultrapura tipo 1	L	16	16.44	263.04
MA26	Sodio Hidrógeno Carbonato (Reag. USP) para análisis, ACS, ISO	g	0.42	0.044	0.02
Precio Total (€) Materiales y Reactivos					2096.92

TOTAL PARTIDA: 2096.92€

El presupuesto correspondiente a los Materiales y Reactivos del proyecto asciende a **DOS MIL NOVENTA Y SEIS EUROS CON NOVENTA Y DOS CÉNTIMOS.**

1.1.4 Cuadro de precios parcial de la Gestión de Residuos

En esta partida se tiene en cuenta el presupuesto de gestionar los residuos peligrosos generados durante los ensayos. Estos se han recogido como residuos orgánicos líquidos (grupo 5), ya que principalmente contendrán moléculas de los fármacos y de sus intermedios orgánicos de oxidación. Los precios simples han sido obtenidos de la Unidad de Medio Ambiente de la Universitat Politècnica de València.

Tabla 17. Presupuesto parcial de Gestión de Residuos peligrosos

Código	Descripción	Unidad (u)	Importe		
			Cantidad (u)	Costes (€/u)	Subtotal (€)
RE1	Gestión residuos de grupo 5	L	10	0.50	5.00
RE2	Retirada residuos	ud	1	200.00	200.00
Precio Total (€) Gestión de Residuos					205.00

TOTAL PARTIDA: 205.00€

El presupuesto correspondiente a la Gestión de Residuos del proyecto asciende a **DOSCIENTOS CINCO EUROS**.

1.2 Presupuesto de ejecución material, por contrata y base de licitación

En este apartado se determina el presupuesto de ejecución material, sumando los presupuestos parciales que se han calculado en los apartados anteriores.

Tabla 18. Obtención del Presupuesto de Ejecución Material

Concepto	Subtotal (€)
Mano de Obra	6382.00
Equipos-Instrumentación	292.60
Materiales y Reactivos	2096.92
Gestión de Residuos	205.00
Presupuesto de Ejecución Material (PEM) (€)	8976.52

Al PEM del proyecto obtenido (Tabla 18) se le suma un 15 % en concepto de Gastos generales para determinar el Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC). A este último se le añade el 21 % de IVA. El Presupuesto Base de Licitación de este trabajo de investigación se calcula como la suma de los conceptos anteriores. Los resultados se presentan en la Tabla 19.

Tabla 19. Cálculo del Presupuesto Total

Presupuesto de Ejecución Material (PEM)	8976.52 €
15% Gastos Generales (GG)	1346.48 €
Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)	10323.00 €
IVA (21%)	2167.83 €
Presupuesto Base de Licitación	10323.00 € + 2167.83 €
Total	12490.83 €

El Presupuesto Total asciende a la cantidad de: **DOCE MIL CUATROCIENTOS NOVENTA EUROS CON OCHENTA Y TRES CÉNTIMOS.**

BIBLIOGRAFÍA

- Analizador de COT: SHIMADZU.* (15 de 12 de 2023). Obtenido de <https://www.uam.es/uam/media/doc/1606856513159/20170609-135024.pdf>
- Cromatografo iónico.* (15 de 12 de 2023). Obtenido de https://udc.es/export/sites/udc/contratacionadministrativa/_galeria_down/consulta_licitacions/2015/20151013/PPT_20151013.pdf_2063069294.pdf
- Material de laboratorio: Digipette.* (15 de 12 de 2023). Obtenido de <https://www.labcomercial.com/es/pipetas/932-pipeta-automatica-volumen-variable-500-10000ul.html>
- Reactivos y material de laboratorio: Fisher Scientific.* (15 de 12 de 2023). Obtenido de <https://www.fishersci.es/es/es/home.html>
- Reactivos: PanReac AppliChem y la División ITW Reagents.* (15 de 12 de 2023). Obtenido de <https://www.itwreagents.com/iberia/es/nosotros>
- Reactivos: Sigma-Aldrich.* (15 de 12 de 2023). Obtenido de <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es>
- Reactor con camisa intercambiadora: KGW Schieder GmbH.* (15 de 12 de 2023). Obtenido de [https://www.haeberle-lab.de/en/index.php/detail/000089d2b37e7e7e7e7e7e7e7e7e0003](https://www.haeberle-lab.de/en/index.php/detail/000089d2b37e7e7e7e7e7e7e7e7e7e0003)