

# ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO EN MEDIO ACUOSO MEDIANTE FOTOELECTROCATÁLISIS EMPLEANDO UN FOTOÁNODO DE DIAMANTE DOPADO CON BORO (BDD) MODIFICADO CON DIÓXIDO DE TITANIO (TiO<sub>2</sub>)**

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA AMBIENTAL

**CAROL LISBETH SIGCHA PALLO**

[carol.sigcha@epn.edu.ec](mailto:carol.sigcha@epn.edu.ec)

**DIRECTOR: PhD. PATRICIO JAVIER ESPINOZA MONTERO**

[pespinoza646@puce.edu.ec](mailto:pespinoza646@puce.edu.ec)

**CODIRECTOR: MSc. MARÍA BELÉN ALDÁS SANDOVAL**

[maria.aldas@epn.edu.ec](mailto:maria.aldas@epn.edu.ec)

Quito, agosto 2020

## DECLARACIÓN

Yo, Carol Lisbeth Sigcha Pallo, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que se han consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

---

Carol Lisbeth Sigcha Pallo

## CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Carol Lisbeth Sigcha Pallo, bajo nuestra supervisión.

---

PhD. Patricio J. Espinoza Montero  
**DIRECTOR DEL PROYECTO**

---

MSc. María Belén Aldás  
**CODIRECTORA DEL PROYECTO**

## AGRADECIMIENTO

A Dios por guiar mi camino y darme salud para poder continuar con este proyecto.

A mi madre, Jeannet Pallo agradezco de todo corazón su apoyo incondicional, ha sido mi ejemplo, soporte y fuerza para seguir adelante sin desmayar. A mi abuelita, Noemi por sus sabios consejos y cariño irremplazable. A mi hermano Cristian, por ayudarme siempre y tolerarme en el día a día. Y a toda mi familia que siempre me ha apoyado, gracias por su cariño.

A mi director, PhD. Patricio Espinoza y codirectora, MSc. María Belén Aldás, por apoyar el desarrollo de este proyecto, por su guía y el conocimiento brindado que contribuyó a la culminación exitosa de esta investigación.

Al PhD. Juan Manuel Peralta Hernández por permitirme ser parte de su equipo de investigación y por darme la oportunidad de tener nuevas experiencias.

A mis compañeros y amigos del Grupo de Electroquímica Fundamental y Aplicada (GEFA-PUCE) y de la Universidad de Guanajuato, por su apoyo día a día y por las experiencias compartidas. Gracias a cada uno de ustedes y a su apoyo pude superar cada dificultad y hacer de ésta una experiencia divertida, que sin duda nunca olvidaré.

A mi grupo de "*los Brochas*" con quienes compartí mucho tiempo y un sinnúmero de experiencias inolvidables. No pude encontrar un mejor grupo para esta etapa de mi vida.

A la Escuela Politécnica Nacional y a mis profesores por ser parte de mi formación profesional durante estos años. También a la Oficina de Programas y Servicios Internacionales por el apoyo para la estancia de investigación en el extranjero.

A la Pontificia Universidad Católica del Ecuador y la Universidad de Guanajuato, por abrirme las puertas a sus laboratorios y poner a mi disponibilidad los equipos que fueron importantes en el desarrollo experimental de esta tesis.

## **DEDICATORIA**

Dios ha puesto a muchas personas en nuestro camino, quienes nos apoyan y son parte de nuestros éxitos.

A quienes confían en mí y me han brindado su ayuda, este éxito no es solo mío es de todos, y para todos ustedes.

Y a quienes desde el cielo me brindan todas sus bendiciones. A ustedes con mucho cariño.

## CONTENIDO

DECLARACIÓN .....	ii
CERTIFICACIÓN .....	iii
AGRADECIMIENTO.....	iv
DEDICATORIA.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS .....	x
ÍNDICE DE TABLAS .....	xii
ÍNDICE DE ANEXOS .....	xiii
SIMBOLOGÍA O SIGLAS .....	xiv
RESUMEN .....	xv
ABSTRACT .....	xvii
PRESENTACIÓN .....	xix
CAPÍTULO 1 .....	1
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. ANTECEDENTES .....	1
1.2. HIPÓTESIS.....	2
1.3. OBJETIVOS.....	2
1.3.1. OBJETIVO GENERAL.....	2
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
1.4. JUSTIFICACIÓN .....	3
1.5. ALCANCE .....	4
CAPÍTULO 2 .....	5
2. MARCO TEÓRICO.....	5
2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES.....	5

2.2. FARMACONTAMINACIÓN: PRODUCTOS FARMACEÚTICOS EN EL AGUA .....	6
2.2. PRESENCIA DE FÁRMACOS EN AGUA SUPERFICIAL Y POTABLE .....	8
2.2.2. TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO .....	8
2.2.3. DICLOFENACO: PROPIEDADES, METABOLISMO Y TOXICOLOGÍA .....	10
2.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA .....	13
2.3.1. OXIDACIÓN ANÓDICA O ELECTROOXIDACIÓN .....	13
2.3.1.1. Diamante dopado con boro (BDD) .....	15
2.3.2. FOTOCÁTALISIS .....	17
2.3.2.1. Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	17
2.3.3. FOTOELECTROCATÁLISIS .....	18
2.3.3.1. Deposición electroforética .....	21
2.4. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN Y MEDICIÓN .....	23
2.4.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA O DE BARRIDO TRIANGULAR .....	23
2.4.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	24
2.4.3. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC) .....	24
CAPÍTULO 3 .....	26
3. METODOLOGÍA .....	26
3.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL FOTOÁNODO .....	26
3.1.1. LIMPIEZA DEL ELECTRODO SOPORTE (BDD) .....	26
3.1.2. DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA .....	27
3.1.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA .....	28
3.1.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA .....	28
3.2. PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO .....	29

3.3.1. OXIDACIÓN ANÓDICA O ELECTROOXIDACIÓN.....	29
3.3.2. FOTOELECTROCATÁLISIS .....	30
3.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA SEGUIMIENTO DE LA DEGRADACIÓN.....	31
3.4.1. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN.....	32
3.4.2. ESPECTROMETRÍA UV-VIS .....	32
3.5. CINÉTICA DE LA REACCIÓN Y EFICIENCIA DE DEGRACIÓN .....	33
3.6. CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGÍA.....	33
3.7. COSTO DE TRATAMIENTO .....	34
CAPÍTULO 4 .....	35
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
4.1. DEPÓSITO ELECTROFORÉTICO DE TiO <sub>2</sub> .....	35
4.1.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA .....	37
4.1.1.1. Condiciones óptimas de deposición .....	37
4.1.1.2. Caracterización del fotoánodo (TiO <sub>2</sub> /BDD).....	40
4.1.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA .....	42
4.2. DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN DE DICLOFENACO.....	44
4.2.1. CURVA DE CALIBRACIÓN HPLC PARA MEDICIÓN DE MUESTRAS .....	44
4.2.2. DENSIDAD DE CORRIENTE ÓPTIMA EN ELECTROOXIDACIÓN.....	45
4.2.3. ESTUDIO DE DEGRADACIÓN POR ELECTROOXIDACIÓN .....	47
4.2.4. ESTUDIO DE DEGRADACIÓN POR FOTOELECTROCATÁLISIS .....	50
4.2.5. DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN DE DICLOFENACO: ELECTROOXIDACIÓN vs. FOTOELECTROCATÁLISIS.....	55

4.3. CONSUMO ENERGÉTICO Y COSTOS .....	58
4.3.1. CONSUMO DE ESPECÍFICO DE ENERGÍA EN LOS PROCESOS DE ELECTROOXIDACIÓN Y FOTOELECTROCATÁLISIS .....	58
4.3.2. ESTIMACIÓN DEL COSTO DE TRATAMIENTO PARA LOS POAs .....	59
CAPÍTULO 5 .....	60
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	60
5.1. CONCLUSIONES .....	60
5.2. RECOMENDACIONES .....	61
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63
ANEXOS .....	74

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Destino de fármacos en el medio ambiente .....	6
<b>Figura 2.2.</b> Porcentaje de remoción medio en plantas de tratamiento de agua residual, de acuerdo al número de estudios reportados (n) .....	9
<b>Figura 2.3.</b> Estructura molecular del diclofenaco de sodio .....	10
<b>Figura 2.4.</b> Metabolitos del diclofenaco en orina y heces .....	11
<b>Figura 2.5.</b> Mecanismos de oxidación anódica por ánodos activos (línea entrecortada) y no activos .....	14
<b>Figura 2.6.</b> Ejemplo de voltamperograma cíclico típico para BDD en ácido sulfúrico. Los potenciales estándar de evolución de hidrógeno y oxígeno se marcan con $E^{\circ}_{H_2}$ y $E^{\circ}_{O_2}$ .....	16
<b>Figura 2.7.</b> Esquema del proceso fotocatalítico en dióxido de titanio .....	18
<b>Figura 2.8.</b> Esquema del proceso de fotoelectrocatalisis .....	19
<b>Figura 2.9.</b> Configuración de celda para deposición electroforética, a) anódica y b) catódica .....	22
<b>Figura 2.10.</b> Voltamperograma cíclico típico para un proceso redox reversible.....	23
<b>Figura 3.11.</b> Sistema para limpieza en $HClO_4$ 0,1M; 0,05 A .....	26
<b>Figura 3.12.</b> Esquema del sistema de deposición electroforética.....	27
<b>Figura 3.13.</b> Parámetros empleados para voltametría cíclica.....	28
<b>Figura 3.14.</b> a) Esquema del sistema de EO y b) Sistema utilizado en las pruebas de degradación por EO .....	29
<b>Figura 3.15.</b> a) Esquema del sistema de FEC y b) Sistema utilizado en las pruebas de degradación por FEC.....	30
<b>Figura 3.16.</b> Cromatograma para curva de calibración con soluciones estándar de diclofenaco .....	32
<b>Figura 4.17.</b> Variación en la masa de $TiO_2$ depositada de acuerdo con la concentración de la suspensión .....	36
<b>Figura 4.18.</b> Películas de $TiO_2$ obtenidas a 20 s de deposición, con suspensiones de: a) 1,25%; b) 2,5 % y c) 5% .....	36
<b>Figura 4.19.</b> Voltamperogramas de respuesta del par redox en BDD desnudo y del BDD modificado: a) $A_{15}$ , $B_{15}$ , $C_{15}$ , y b) $D_{20}$ , $E_{20}$ , $F_{20}$ .....	37

<b>Figura 4.20.</b> Respuesta electroquímica de los electrodos: a) BDD, b) TiO <sub>2</sub> /BDD y c) TiO <sub>2</sub> /BDD iluminado, mediante VC en 2 mM de K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] y 0,1 M KCl .....	40
<b>Figura 4.21.</b> Voltamperogramas cíclicos en 25 ppm DCF y 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	42
<b>Figura 4.22.</b> Imágenes SEM de TiO <sub>2</sub> /BDD: a) 520 X, escala 100 μm, b) 1550 X, escala de 50 μm y c) reconstrucción 3D .....	43
<b>Figura 4.23.</b> Curva de calibración para diclofenaco con sulfato de sodio .....	45
<b>Figura 4.24.</b> Electrooxidación de DCF (25 ppm); Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M, pH= 5,5 y T = 25 ± 5 °C, a diferentes densidades de corriente. a) curvas de degradación y b) eficiencia de remoción de DCF y c) constante cinética de degradación .....	46
<b>Figura 4.25.</b> Electrooxidación de diclofenaco (25 ppm); Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M, V= 50mL, pH = 5,5 y T = 25 ± 3 °C, a 4,4 mA cm <sup>-2</sup> . a) curva degradación de DCF y b) constante cinética de degradación.....	48
<b>Figura 4.26.</b> Espectros de UV-Vis para degradación de diclofenaco por electrooxidación a 4,4 mA cm <sup>-2</sup> , durante 2h de tratamiento .....	49
<b>Figura 4.27.</b> Propuesta de Zhao (2006) para el mecanismo de degradación de diclofenaco mediante electrooxidación .....	50
<b>Figura 4.28.</b> Degradación fotoelectrocatalítica (con TiO <sub>2</sub> /BDD) de diclofenaco (25 ppm); Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M, V= 50 mL, pH = 5,5 y T = 25 ± 3 °C, a diferentes densidades de corriente. a) curva degradación, b) eficiencia de remoción de DCF y c) constante cinética de degradación .....	51
<b>Figura 4.29.</b> Espectros de UV-Vis para degradación de diclofenaco por fotoelectrocatalisis, a 2,2 mA cm <sup>-2</sup> , durante 2 h de tratamiento.....	53
<b>Figura 4.30.</b> Propuesta de Calza (2006) para el mecanismo de degradación de diclofenaco mediante fotocatalisis .....	54
<b>Figura 4.31.</b> Barras comparativas de a) constantes cinéticas de degradación para BDD y TiO <sub>2</sub> /BDD, y b) eficiencias de tratamiento para EO y FEC.....	55
<b>Figura 4.32.</b> Valores de DQO y COT después de 2h de tratamiento para EO y FEC.....	56
<b>Figura 4.33.</b> Eficiencias de remoción de DCF, DQO y COT después de 2h de tratamiento para EO y FEC .....	57

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1.</b> Valores de EC <sub>50</sub> , NOEC y LOEC para bacterias, rotíferos, cladóceros y peces para diclofenaco .....	11
<b>Tabla 2.2.</b> Parámetros que afectan el proceso de fotoelectrocatalisis .....	20
<b>Tabla 3.3.</b> Descripción de equipos empleados para cada parámetro de control .....	31
<b>Tabla 4.4.</b> Registro de masa depositada a 4,8V en 2,5 % V/V isopropanol:agua .....	35
<b>Tabla 4.5.</b> Variación de corriente de pico, potencial de pico y constante cinética de transferencia de electrones .....	38
<b>Tabla 4.6.</b> Variación de corriente de pico de oxidación, potencial de pico y constante cinética de transferencia de electrones .....	41
<b>Tabla 4.7.</b> Registro de valores de concentración de diclofenaco y área para el cálculo de ecuación de calibración .....	44
<b>Tabla 4.8.</b> Rango de potencial e intensidad de corriente .....	45
<b>Tabla 4.9.</b> Intensidad, densidad de corriente y potencial anódico para FEC .....	50
<b>Tabla 4.10.</b> Valores de eficiencia de remoción de diclofenaco (DCF), DQO y COT en 2 h de tratamiento por EO y FEC .....	57
<b>Tabla 4.11.</b> Valores de consumo específico de energía, por unidad de volumen de agua y de masa de diclofenaco .....	58
<b>Tabla 4.12.</b> Costo de tratamiento de los sistemas de EO y FEC para el tratamiento de diclofenaco .....	59

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>ANEXO 1:</b> Caracterización electroquímica de depósitos .....	75
<b>ANEXO 2:</b> Resultados de degradación por EO a diferentes densidades de corriente .....	78
<b>ANEXO 3:</b> Resultados degradación para electrooxidación de diclofenaco a $4,4 \text{ mA cm}^{-2}$ .....	82
<b>ANEXO 4:</b> Resultados degradación para fotoelectrocatalisis .....	87

## SIMBOLOGÍA O SIGLAS

<b>AINEs</b>	Antiinflamatorios no esteroideos
<b>BC</b>	Banda de conducción
<b>BV</b>	Banda de valencia
<b>BDD</b>	Diamante dopado con boro (por sus siglas en inglés)
<b>CE</b>	Contaminantes emergentes
<b>COT</b>	Carbono Orgánico Total
<b>DCF</b>	Diclofenaco
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxígeno
<b>EC<sub>50</sub></b>	Concentración de fármaco que produce el 50% de efecto máximo
<b>EDS</b>	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
<b>EO</b>	Electrooxidación
<b>EPD</b>	Deposición Electroforética (por sus siglas en inglés)
<b>FEC</b>	Fotoelectrocatalisis
<b>HPLC</b>	Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (por sus siglas en inglés)
<b>LC<sub>50</sub></b>	Concentración letal media (por sus siglas en inglés)
<b>LD<sub>50</sub></b>	Dosis letal media (por sus siglas en inglés)
<b>LOEC</b>	Concentración más baja a la que presenta efectos observables (por sus siglas en inglés)
<b>NOEC</b>	Concentración más alta a la que no presenta efectos observables (por sus siglas en inglés)
<b>PTARs</b>	Planta de tratamiento de aguas residuales
<b>PC</b>	Fotocatálisis (por sus siglas en inglés)
<b>POA</b>	Procesos de Oxidación Avanzada
<b>SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido (por sus siglas en inglés)
<b>VC</b>	Voltametría Cíclica
<b>WHO</b>	Organización Mundial de la Salud (por sus siglas en inglés)

## RESUMEN

Los residuos de productos farmacéuticos son contaminantes emergentes cuya presencia en el ambiente genera preocupación debido al riesgo que supone su persistencia y toxicidad. Como parte de este grupo de contaminantes se tomó como modelo al diclofenaco, por ser un antiinflamatorio no esteroideo (AINE) de gran popularidad y comercialización a nivel mundial. Debido a su amplio consumo, existen estudios sobre los efectos adversos que pueden causar por su presencia en agua residual, plantas de tratamiento de agua residual y diversas fuentes de agua. Es así que son necesarias nuevas tecnologías para su tratamiento.

En esta investigación se estudió la degradación y mineralización de diclofenaco mediante fotoelectrocatalisis (FEC), utilizando un fotoánodo de diamante dopado con boro modificado con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ ) obtenido mediante el método de deposición electroforética.

Como parte de la metodología de deposición electroforética, se analizó la concentración de  $\text{TiO}_2$  en suspensión y el tiempo de deposición al que se somete el electrodo de BDD. Con base a este análisis, se determinó que se requiere de una suspensión de 2,5% P/V de  $\text{TiO}_2$  en alcohol isopropílico al 2,5% V/V y un tiempo de deposición de 15 s, para obtener un fotoánodo cuyo comportamiento sea adecuado para su aplicación en el sistema fotoelectroquímico. La caracterización sugiere que con la formación de la película de  $\text{TiO}_2$ , aumenta el área electroactiva y por consiguiente la capacidad de oxidación del electrodo.

La degradación del diclofenaco se monitoreó mediante HPLC y espectrofotometría UV-Vis y la mineralización a través de mediciones de COT y DQO. Para soluciones de 25 ppm de diclofenaco, los resultados mostraron que al emplear el fotoánodo de  $\text{TiO}_2/\text{BDD}$  en FEC se tiene una constante de velocidad de degradación de DCF 2,34 veces mayor a la constante del BDD en EO, por tanto, la FEC resulta más eficiente que el proceso de EO. Mediante FEC con luz UV-C y con una densidad de corriente de  $2,2 \text{ mA cm}^{-2}$  se alcanzó un 98,5% de degradación y un 80,1% de mineralización;

mientras que, mediante EO con una densidad de corriente de  $4,4 \text{ mA cm}^{-2}$  se alcanzó un 85,6% de degradación y un 76,1% de mineralización, al cabo de dos horas de tratamiento.

Asimismo, se observó que existe una mayor capacidad degradativa en la FEC a la mitad de la densidad de corriente requerida en EO, que representa una ventaja en cuanto a consumo específico y el costo de tratamiento. La FEC presenta un menor consumo específico de energía, con un valor de  $1,76 \text{ kWh m}^{-3}$  y un costo de tratamiento aproximado de  $0,14 \text{ USD m}^{-3}$ .

**Palabras Clave:** diclofenaco, fármacos, fotoelectrocatalisis, fotoánodo, electrooxidación, tratamiento de agua

## ABSTRACT

Pharmaceutical residues are emerging pollutants whose presence in the environment raises concern due to the risk posed by their persistence and toxicity. As part of this group of pollutants, diclofenac was taken as a model, since it is a non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) of great popularity and commercialization worldwide. Due to its wide consumption, there are studies on the adverse effects that can be caused by its presence in wastewater, wastewater treatment plants, and some water sources. Thus, new technologies are necessary for their treatment.

In this research, diclofenac degradation and mineralization by photoelectrocatalysis (PEC) were studied, using a boron-doped diamond photoanode modified with titanium dioxide ( $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ ) obtained by electrophoretic deposition.

As part of the electrophoretic deposition methodology, the concentration of  $\text{TiO}_2$  in suspension and the deposition time to which the BDD electrode is subjected were analyzed. Based on this analysis, it was determined that a suspension of 2,5% W/V of  $\text{TiO}_2$  in isopropyl alcohol at 2,5% V/V and a deposition time of 15 s is required to obtain a photoanode whose behavior is suitable for its application in the photoelectrochemical system. The characterization suggests that the formation of the titanium dioxide film increases the electroactive area and consequently the oxidation capacity of the electrode.

Diclofenac degradation was monitored by HPLC and UV-Vis spectrophotometry and mineralization by TOC and COD measurements. For 25 ppm of diclofenac solutions, the results showed that when using the  $\text{TiO}_2/\text{BDD}$  photoanode in PEC, there is a DCF degradation constant 2,34 times greater than the BDD degradation rate constant in EO, therefore, the PEC is more efficient than the EO process. Using PEC with UV-C light and with a current density of  $2,2 \text{ mA cm}^{-2}$ , 98,5% degradation and 80,1% mineralization were achieved; while, by EO with a current density of 4,4

mA cm<sup>-2</sup>, 85,6% degradation and 76,1% mineralization were achieved, after two hours of treatment.

Further, it was observed that there is a greater degradative capacity in the PEC at half the current density required in EO, which represents an advantage in terms of specific consumption and the cost of treatment. The PEC presents a lower specific energy consumption, with a value of 1,76 kWh m<sup>-3</sup> and an approximate treatment cost of 0,14 USD m<sup>-3</sup>.

**Keywords:** diclofenac, drugs, photoelectrocatalysis, photoanode, electrooxidation, water treatment

## PRESENTACIÓN

El trabajo presenta el estudio de la degradación de diclofenaco en medio acuoso mediante fotoelectrocatalisis. La investigación se desglosa en cinco capítulos estructurados de la siguiente forma:

Capítulo 1: Introducción que consta de, el estado del arte, hipótesis, objetivos generales y específicos, justificación y alcance del trabajo de titulación.

Capítulo 2: Marco Teórico, consiste en la recopilación bibliográfica de información necesaria para comprender los conceptos básicos vinculados con el tema. Consta de información referente a la contaminación hídrica por contaminantes emergentes (fármacos), con énfasis en las propiedades y toxicología del diclofenaco; además del principio de funcionamiento de los procesos de oxidación avanzada involucrados con la fotoelectrocatalisis y de las técnicas de medición necesarias en el desarrollo experimental.

Capítulo 3: Metodología, presenta el procedimiento utilizado para la preparación y caracterización del fotoánodo ( $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ ). Además de la descripción de los sistemas implementados para las pruebas de degradación de diclofenaco y sus respectivas condiciones experimentales. Finalmente, se establecen las ecuaciones para el análisis del modelo cinético, consumo específico de energía y costos de operación.

Capítulo 4: Resultados y Discusión, presenta los resultados obtenidos en la experimentación. Se determinan las condiciones óptimas en cuanto a preparación del fotoánodo, y las eficiencias de degradación y mineralización alcanzadas con los sistemas de electrooxidación y fotoelectrocatalisis. También se incluye una evaluación del consumo energético y los costos de tratamiento.

Capítulo 5: Conclusiones y Recomendaciones, incluye las conclusiones obtenidas en base a los objetivos planteados y los resultados experimentales. Además, se proporcionan recomendaciones a considerar para el desarrollo de estudios posteriores o futuros trabajos con respecto a esta temática.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. ANTECEDENTES

Los contaminantes emergentes (CE) están formados por compuestos o especies químicas cuya presencia en el ambiente no es precisamente nueva, sin embargo, puede llegar a ser potencialmente peligrosa (Arbeláez, 2016; Castillo et al., 2016). Como parte de este tipo de contaminantes se han incluido varios agentes farmacéuticos de uso intensivo en la vida humana, cuyos compuestos químicos y sus metabolitos pueden encontrarse presentes en cuerpos de agua, generando así gran interés a nivel mundial (Hernando, 2017; Méndez et al., 2017).

El problema de encontrar agentes farmacéuticos en el agua se debe a que pueden ser biológicamente activos hasta en bajas concentraciones ( $\text{ng L}^{-1}$  a  $\text{mg L}^{-1}$ ), además de que se encuentran en continua descarga y tienen baja biodegradabilidad (Méndez et al., 2017). Siendo el diclofenaco un medicamento no esteroideo empleado para la creación de analgésicos y antiinflamatorios de uso común, representa uno de los compuestos frecuentemente detectados en cuerpos de agua superficiales y efluentes de plantas de tratamiento debido a su procedencia de la excreción natural en humanos y animales, además de efluentes hospitalarios y de la industria farmacéutica (Chan et al., 2001; Schwaiger et al., 2004).

Al evaluar los efectos tóxicos subletales del diclofenaco se ha determinado que una exposición prolongada a solo  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  puede causar lesiones en riñones y branquias de peces (Schwaiger et al., 2004)., otro estudio demuestra los efectos teratogénicos en embriones de ratas a una concentración de  $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$  (Chan et al., 2001). Por otra parte, la presencia de este fármaco en carne de carroñas, causa insuficiencia renal en buitres y otras aves rapaces sensibles a dicho medicamento (Swan et al., 2006). Debido a la toxicidad que supone su presencia en sistemas acuáticos y en el ambiente, se precisan nuevos esfuerzos para degradar o eliminar completamente este tipo de contaminante (Méndez et al., 2017).

La mayoría de métodos tradicionales de tratamiento no son eficaces para la remoción de fármacos, por lo que, se requiere de métodos más sofisticados para tratar dicha contaminación (Tejada, Quiñonez, & Peña, 2014). Actualmente, la ozonización y los procesos de oxidación avanzada son los métodos de tratamiento de mayor interés debido a su gran capacidad para la oxidación de compuestos químicos complejos. Estudios sobre degradación de diclofenaco han mostrado que mediante fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  puede eliminarse el 88,81% del fármaco (Hernando, 2017). Este método de tratamiento es un proceso de bajo costo y gran estabilidad química (Ibrahim & Halim, 2008), sin embargo, la aplicación de un catalizador en suspensión supone una dificultad de separación del efluente al final del tratamiento (Acevedo, 2015).

En este contexto, esta investigación plantea el estudio de la degradación de diclofenaco mediante fotoelectrocatalisis empleando un fotoánodo de diamante dopado con boro modificado con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ ), pues se espera un efecto sinérgico de los procesos de fotocatalisis y electrooxidación, y por tanto una degradación más rápida del contaminante. La información que se recabe en este proyecto permitirá generar una nueva alternativa para tratamiento por oxidación avanzada, que sea capaz de reducir el tiempo de degradación del diclofenaco a un menor costo de operación.

## **1.2. HIPÓTESIS**

El proceso de fotoelectrocatalisis empleando  $\text{TiO}_2/\text{BDD}$  como fotoánodo permitirá aumentar la cinética de degradación del diclofenaco, en comparación a un proceso de degradación por electrooxidación con BDD.

## **1.3. OBJETIVOS**

### **1.3.1. OBJETIVO GENERAL**

Estudiar la degradación diclofenaco en medio acuoso mediante fotoelectrocatalisis utilizando un electrodo de diamante dopado con boro modificado con  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ ).

### 1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar un electrodo de diamante dopado con boro con dióxido de titanio mediante deposición electroforética y caracterizarlo a través de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y voltametría cíclica, para determinar el grosor de la película de  $\text{TiO}_2$  y conocer el comportamiento del electrodo.
- Estudiar la fotoelectro-degradación y mineralización de diclofenaco mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC, por sus siglas en inglés), demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT), para evaluar el desempeño de la fotoelectrocatalisis como método de tratamiento.
- Determinar el consumo específico de energía eléctrica ( $\text{kWh m}^{-3}$ ), a partir de los valores de corriente eléctrica y diferencia de potencial, para el tratamiento de diclofenaco por fotoelectrocatalisis.

### 1.4. JUSTIFICACIÓN

Debido al problema que supone la presencia de fármacos en el ecosistema (Méndez et al., 2017), y en especial a los efectos toxicológicos observados específicamente para diclofenaco, es imperativo el desarrollo e implementación de tecnologías de tratamiento que permitan su degradación y mineralización.

Este fármaco es un antiinflamatorio no esteroideo (AINE), principio activo de varios medicamentos, que presenta bajos valores de remoción ( $< 50\%$ ) (Correia & Marcano, 2015; Žilnik et al., 2007), por tanto, su degradación en efluentes de agua mediante métodos convencionales es difícil, por lo que se requiere de métodos de tratamiento más avanzados para alcanzar mejores tasas de eliminación (WHO, 2011). Así pues, se presenta a la fotoelectrocatalisis como una alternativa de tratamiento.

La fotoelectrocatalisis es un nuevo y novedoso método electroquímico de oxidación avanzada, cuyo desarrollo ha tomado mayor fuerza en la actualidad, debido a que permite generar una mayor cantidad de radicales y alcanzar una oxidación más rápida de varios fármacos y sus subproductos (García et al, 2015). Por tanto, esta investigación se enfoca en el estudio de la degradación de diclofenaco en medio acuoso mediante fotoelectrocatalisis utilizando un fotoánodo de diamante dopado

con boro modificado con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ ), de manera que se conozca el comportamiento electroquímico de este electrodo y su capacidad para la degradación y mineralización de diclofenaco.

Adicionalmente, la información generada puede servir de base para la posterior creación de modelos a mayor escala para tratamiento de efluentes en plantas depuradoras de agua residual, de hospitales o de industrias farmacéuticas.

## **1.5. ALCANCE**

Esta investigación presenta el análisis sobre modificación del fotoánodo, degradación de diclofenaco y el estudio energético del sistema fotoelectroquímico a nivel de laboratorio.

Para la modificación se presentan las condiciones concentración de la suspensión y el tiempo de deposición, bajo las cuales se prepara el fotoánodo con la caracterización correspondiente.

La degradación de 25 ppm de diclofenaco se estudia en un reactor tipo Batch, a diferentes densidades de corriente, con monitoreo de pH, conductividad y temperatura. Los ensayos de electrooxidación determinan la densidad de corriente óptima para el estudio de la degradación fotoelectrocatalítica con el fotoánodo de  $\text{TiO}_2/\text{BDD}$  y radiación UV. Finalmente, para las mejores condiciones de degradación en EO y FEC, se presenta una medición de los valores de demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT), al inicio y al final del tratamiento.

A partir de los valores de corriente eléctrica y diferencia de potencial de la densidad de corriente óptima de tratamiento, se determina el consumo específico de energía eléctrica y el costo energético.

## CAPÍTULO 2

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES

Existen compuestos químicos como pesticidas, herbicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), bifenilos policlorados (PCBs), compuestos halogenados, entre otros, cuya presencia en el ambiente, y en descargas de agua, es regulada por normas de calidad ambiental (Infac, 2016). Sin embargo, también se puede encontrar otro tipo de compuestos o especies químicas, que siendo desconocidos o no regulados, pasan inadvertidos, a éste tipo de contaminantes se han denominado contaminantes emergentes (CE) (Gil et al., 2012). Como parte de este grupo de contaminantes se encuentran compuestos de diferente naturaleza química y origen, incluyendo productos de higiene personal y limpieza, fármacos y drogas de abuso, productos de uso industrial, esteroides y hormonas (Infac, 2016; Reinoso et al., 2017).

Este tipo de contaminantes son considerados problemáticos, debido a que en su mayoría se desconocen los efectos potenciales sobre el ambiente y la salud (Deblonde et al., 2011; Infac, 2016), siendo clave el desarrollo de conocimiento acerca del origen, transformación y toxicología de esta nueva generación de contaminantes (Gil et al., 2012). La lipofilia que presentan muchos de los contaminantes emergentes, en especial los fármacos, es una de las principales preocupaciones, debido a que pueden ser transportados activamente a células y tejidos (Rosenfeld & Feng, 2011); y a su vez provocar magnificación trófica en el ambiente, causando diversos problemas en los organismos, que incluyen alteraciones endócrinas, metabólicas y neurotoxicidad (Reinoso et al., 2017).

De acuerdo a investigaciones realizadas en varios países, se confirma la presencia de contaminantes emergentes en afluentes y efluentes de plantas depuradoras (Reinoso et al., 2017), por tanto, éstos se encuentran continuamente en el ambiente debido a que no se pueden remover fácilmente por métodos de tratamiento convencionales (Reinoso et al., 2017; Rosenfeld & Feng, 2011). Por este motivo es

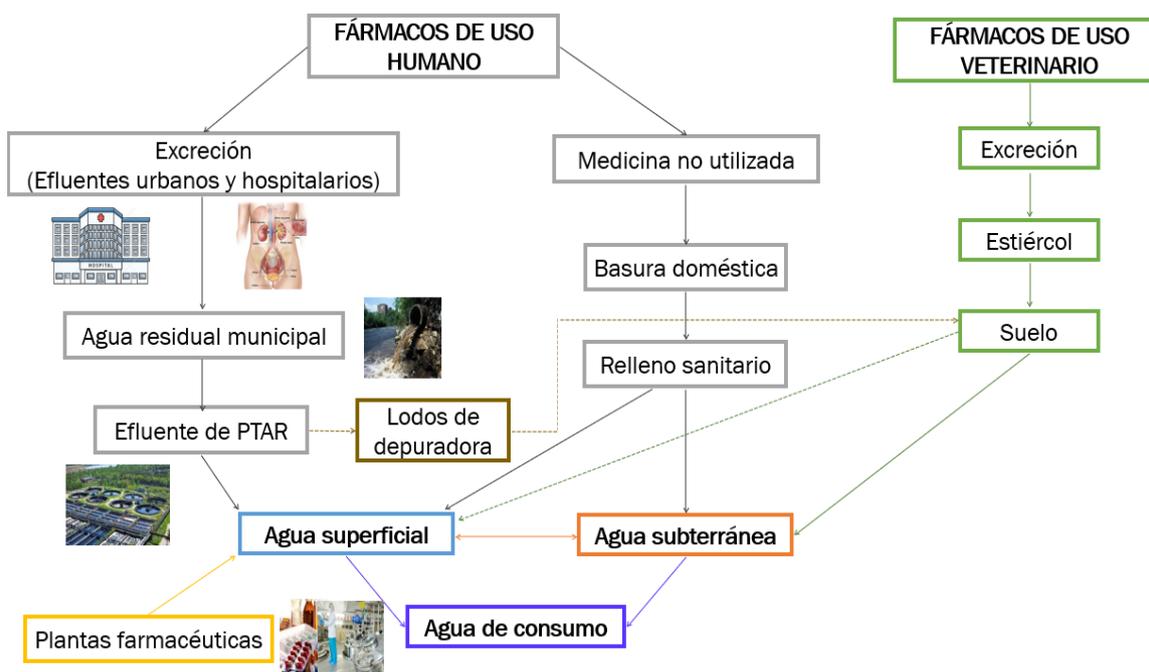
importante el desarrollo de nuevas medidas para su detección y la implementación de métodos alternativos de tratamiento (Tejada et al., 2014).

## 2.2. FARMACONTAMINACIÓN: PRODUCTOS FARMACEÚTICOS EN EL AGUA

Entre los contaminantes emergentes, los residuos de productos farmacéuticos generan mayor preocupación debido al riesgo ambiental que supone su persistencia y distribución en el ambiente (Gil et al., 2012; Jiménez, 2011). La falta de conocimiento sobre los efectos adversos de este grupo de contaminantes hace que su estudio requiera de atención prioritaria entre las líneas de investigación de varios organismos dedicados a la protección de la salud pública y del ambiente (Infac, 2016).

Debido al amplio uso de este tipo de sustancias químicas, ya sean sintéticas o naturales, en medicamentos de prescripción, de venta libre o de uso veterinario, se producen descargas continuas de fármacos y sus metabolitos en aguas residuales (WHO, 2011). En la Figura 2.1 se muestran las principales fuentes y vías de aporte de los fármacos en el ambiente.

**Figura 2.1.** Destino de fármacos en el medio ambiente



**Fuente:** (Heberer, 2002)

**Elaboración:** Sigcha, 2020

Los fármacos ingresan al ambiente principalmente a partir de aguas residuales, que incluyen efluentes de aguas urbanas, hospitalarias, industriales y de origen agrícola o ganadero (Heberer, 2002).

Algunos fármacos pueden ser transformados totalmente en el hígado antes de su excreción mientras que otros se eliminan inalterados del cuerpo; llegando en su forma original o metabolizada a las descargas de las aguas residuales (Jiménez, 2011). De acuerdo a varios estudios sobre las rutas de excreción de 212 compuestos farmacéuticos, se concluyó que aproximadamente el 64% de cada fármaco se excreta por la orina, un 42% de este porcentaje como metabolitos, y el 35% por heces fecales (Tejada et al., 2014). Los conjugados son moléculas polares que pueden formarse durante la excreción, éstos pueden ser separados durante el tratamiento de aguas residuales liberándose los componentes activos en los efluentes y lodos de las plantas de depuradora (Heberer, 2002). Por otra parte, hay que considerar el aporte de los medicamentos de uso tópico que pueden llegar al ambiente por arrastre en el agua de las duchas (Infac, 2016).

También existen medicamentos que entran directamente al ambiente, como es el caso de antibióticos usados profilácticamente en la acuicultura (Infac, 2016), compuestos farmacéuticamente activos como medicamentos veterinarios y aditivos para piensos en la cría de ganado, residuos líquidos agrícolas, incluyendo estiércol de ganado o por reutilización de abonos (Heberer, 2002); y aportes debido a desechos industriales o por efluentes de instalaciones de fabricación o producción insuficientemente controladas, por la disposición inadecuada de medicamentos, caducados o no consumidos, residuos médicos (instalaciones sanitarias o veterinarias) y lixiviados de vertederos, que pueden filtrar a acuíferos subterráneos y aguas superficiales (Infac, 2016; WHO, 2011).

Los compuestos farmacéuticamente activos presentes en el agua, a su vez pueden interactuar con la materia orgánica u otros contaminantes, llegando a ser más tóxicos, recalcitrantes e incluso más bioacumulables en algunos de los niveles de la cadena trófica (Jiménez, 2011; Tejada et al., 2014; WHO, 2011).

### 2.2.1. PRESENCIA DE FÁRMACOS EN AGUA SUPERFICIAL Y POTABLE

Desde los años noventa se han desarrollado técnicas de análisis e incrementado la sensibilidad de los métodos analíticos para cuantificación de bajas concentraciones de fármacos. Gracias a estos avances, se ha confirmado la existencia de trazas de estos contaminantes en agua residual y diversas fuentes de agua, incluso en agua potable (Jiménez, 2011; WHO, 2011).

La concentración de fármacos, y sus metabolitos, en fuentes de agua y en agua potable, depende del lugar y la magnitud de las descargas (relacionado en gran parte con el tamaño de la población en la cuenca de captación), de la dilución, la atenuación natural y el tipo de tratamiento de aguas residuales aplicado. De acuerdo a varias investigaciones, en aguas superficiales, subterráneas y parcialmente tratadas se han encontrado concentraciones inferiores a  $100 \text{ ng L}^{-1}$ , mientras que en efluentes de agua tratada se tienen concentraciones menores a  $50 \text{ ng L}^{-1}$  (Tejada et al., 2014; WHO, 2011).

A causa de la falta de disposiciones normativas, no es posible ni conveniente el seguimiento regular de productos farmacéuticos en fuentes de agua y en plantas de potabilización. Por tanto, el desarrollo de programas de vigilancia y control solo pueden ser aplicables a fuentes vulnerables a descargas con alta carga de este tipo de contaminantes (WHO, 2011).

### 2.2.2. TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO

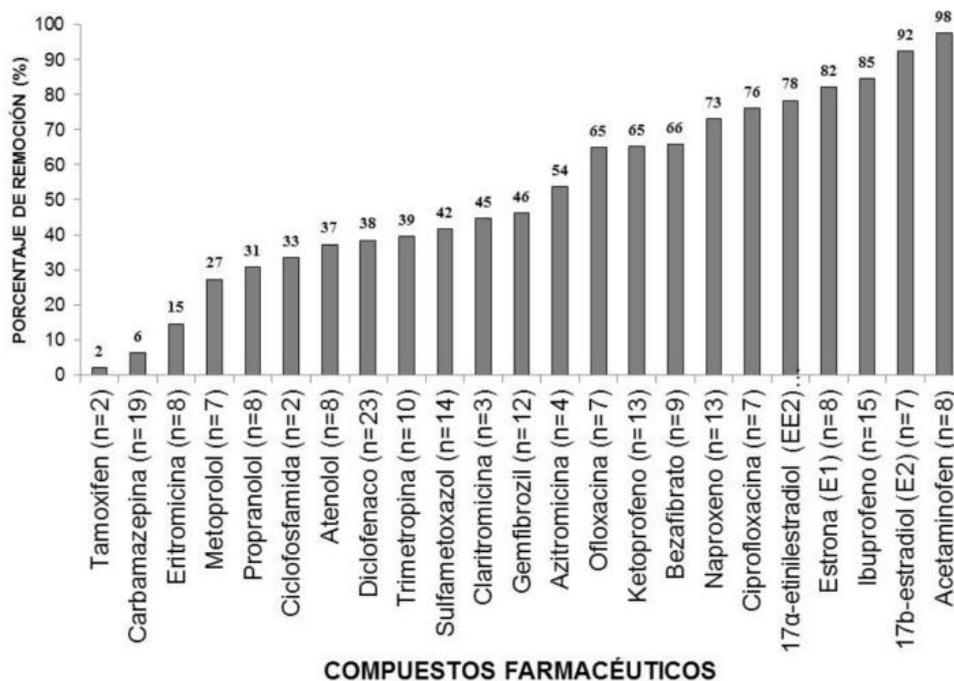
Dependiendo de las propiedades fisicoquímicas y de la tecnología utilizada para el tratamiento, diferirá la tasa de transformación o degradación de cada producto farmacológico (Gil et al., 2012). De acuerdo a Correia & Marcano (2015), los contaminantes farmacológicos se pueden dividir en 4 grupos:

- a) *Altos valores de remoción (> 80%)*: ibuprofeno, acetaminofén (como analgésico-antiinflamatorios) y varias hormonas.
- b) *Moderados valores de remoción (50 - 80 %)*: naproxeno (AINE), azitromicina, ofloxacino, ciprofloxacino (antibióticos), benzafibrato (regulador de lípidos).
- c) *Bajos valores de remoción (20 – 50 %)*: diclofenaco (AINE), claritromicina, sulfametoxazol (antibióticos), gemfibrozil (regulador de lípidos), algunos betabloqueadores.

- d) *Muy bajos valores de remoción (< 20%): carbamazepina (antiepiléptico), eritromicina (antibiótico).*

En la Figura 2.2 se presentan los porcentajes de remoción medios, obtenidos para ciertos contaminantes farmacológicos.

**Figura 2.2.** Porcentaje de remoción medio en plantas de tratamiento de agua residual, de acuerdo al número de estudios reportados (n)



**Fuente:** (Correia & Marcano, 2015)

Generalmente los métodos convencionales no son del todo satisfactorios para el tratamiento de este tipo de contaminantes, sin embargo procesos de adsorción en lodos o sólidos suspendidos, la transformación química o biológica a compuestos de menor tamaño molecular e incluso la volatilización; son mecanismos que favorecen la eliminación, de acuerdo a la complejidad de la estructura química de cada fármaco (Correia & Marcano, 2015; WHO, 2011). Para algunos compuestos el proceso de cloración puede contribuir a su oxidación, llegando a eliminar aproximadamente el 50%. Por otro lado, se encuentran métodos de tratamiento más avanzados, que incluyen procesos como ozonización, adsorción (con carbón activado), ósmosis inversa, nanofiltración y oxidación avanzada. Estos procesos alcanzan mayores tasas de eliminación, como la ósmosis inversa puede eliminar más del 99% de los fármacos (WHO, 2011).

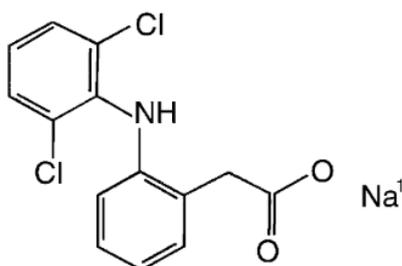
### 2.2.3. DICLOFENACO: PROPIEDADES, METABOLISMO Y TOXICOLOGÍA

El diclofenaco (DCF) es una sustancia activa que actúa como un antiinflamatorio de tipo no esteroideo (AINEs), utilizado como analgésico y antipirético. Éste es uno de los antiinflamatorios más populares de este grupo, junto con el ibuprofeno, ácido mefenámico y naproxeno. Esta molécula activa puede estar asociada al sodio o al potasio en forma de sal, modificando su velocidad de absorción (Lüllmann et al., 2010).

De acuerdo a un informe de "Fierce Pharma" en 2012, se coloca al diclofenaco como la doceava molécula genérica más vendida a nivel mundial, encontrándose disponible fácilmente en el mercado y bajo diversos nombres comerciales (Lonappan et al., 2016).

El diclofenaco sódico ( $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ ), conocido también como acetato sódico de o - (2,6-dicloroanilino) fenil, es una sal de un ácido débil que funciona como principio activo de medicamentos como Di Retard<sup>®</sup>, Dicloabac<sup>®</sup>, Dolo Voltaren<sup>®</sup>, Dolotren<sup>®</sup>, Voltaren<sup>®</sup>. Tiene un pKa de 4 y un coeficiente de reparto octanol / agua de 13,4. La presencia de heteroátomos de N, Cl, O y Na le da una alta polarización a la molécula, influyendo en la solubilidad del fármaco (Žilnik, et al., 2007). La estructura molecular del diclofenaco sódico se muestra en la Figura 2.3.

**Figura 2.3.** Estructura molecular del diclofenaco de sodio

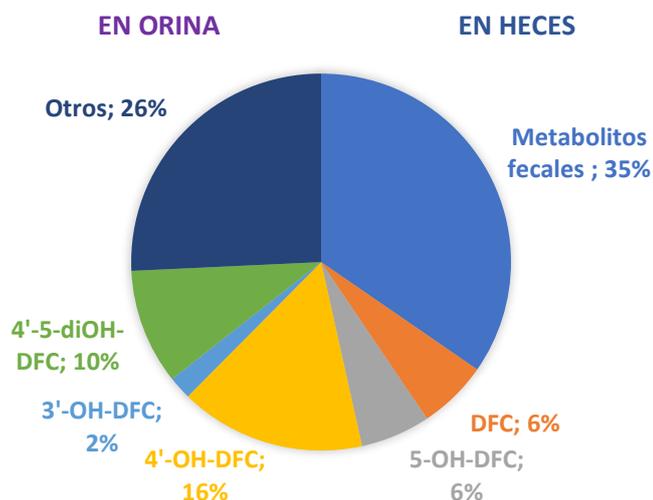


**Fuente:** (Ferrari et al., 2003)

Después de su ingesta, el diclofenaco tiene una vida media de eliminación de entre 1,2 a 1,8 horas. El diclofenaco sódico se metaboliza y elimina por excreción urinaria y biliar, mediante conjugados glucurónidos y metabolitos (Brogden et al., 1980). Casi el 65% de la dosis es excretada a través de la orina, en seis metabolitos identificables, siendo el principal metabolito de excreción el derivado 4'-hidroxi del diclofenaco sódico (Stierlin & Faigle, 1979; Zhang et al., 2008). Los productos de

excreción se muestran en la Figura 2.4. En el caso de su aplicación dérmica se puede reducir su biodisponibilidad al 50% aproximadamente, al eludir la biotransformación en el hígado, por lo que su aplicación en la piel aporta mayores descargas de diclofenaco en los ambientes acuáticos (Heberer & Feldmann, 2005).

**Figura 2.4.** Metabolitos del diclofenaco en orina y heces



**Fuente:** (Zhang et al., 2008)

**Elaboración:** Sigcha, 2020

La toxicidad de este fármaco ha sido estudiada por diferentes autores, mostrando efectos adversos incluso a bajas concentraciones (Martínez et al., 2011). Existen estudios que han contribuido a la determinación de concentraciones a las que no hay efectos observables (NOEC), a las que existen efectos observables (LOEC), dosis efectiva y dosis letal media, como se observa en la Tabla 2.1. Se analizan también los efectos tóxicos agudos y crónicos en diferentes especies de bacterias, algas, microcrustáceos, roedores, peces, buitres (Chen et al., 2015; Ferrari et al., 2003; Heberer & Feldmann, 2005; Swan et al., 2006).

**Tabla 2.1.** Valores de EC<sub>50</sub>, NOEC y LOEC para bacterias, rotíferos, cladóceros y peces para diclofenaco

<b>Toxicidad Aguda</b>			
Bacteria	<i>V. fischer</i> (30min)	EC <sub>50</sub>	11,45 mg L <sup>-1</sup>
Crustáceo	<i>D. magna</i> (24h)	EC <sub>50</sub>	22,43 mg L <sup>-1</sup>
Crustáceo	<i>C. dubia</i> (48h)	EC <sub>50</sub>	22,70 mg L <sup>-1</sup>

(Continuación Tabla 2.1)

<b>Toxicidad Crónica</b>			
Alga	<i>P. subcapitata</i> (96h)	NOEC	10 mg L <sup>-1</sup>
		LOEC	20 mg L <sup>-1</sup>
Rotífero	<i>B. calyciflorus</i> (48h)	NOEC	12,5 mg L <sup>-1</sup>
		LOEC	25 mg L <sup>-1</sup>
Crustáceo (Ceriodaphnia)	<i>C. dubia</i> (7 días)	NOEC	1 mg L <sup>-1</sup>
		LOEC	2 mg L <sup>-1</sup>
Peces (en etapa temprana de vida)	<i>D. rerio</i> (10 días)	NOEC	4 mg L <sup>-1</sup>
		LOEC	8 mg L <sup>-1</sup>

**Fuente:** (Ferrari et al., 2003)

**Elaboración:** Sigcha, 2020

Estudios en truchas arcoíris (*Oncorhynchus mykiss*), determinan que a concentraciones de 1 µg L<sup>-1</sup> se observan efectos citopáticos en células del hígado, riñón, y branquias, mientras que a 5 µg L<sup>-1</sup> ya son evidentes lesiones a nivel histológico (Schwaiger et al., 2004; Triebkorn et al., 2004). En colémbolos (*Folsomia candida*), este fármaco causa mortalidad directa, encontrando que la concentración letal media (LC<sub>50</sub>) es de 1099 mg kg<sup>-1</sup> de suelo (Chen et al., 2015). En embriones de peces (*D. rerio*), para concentraciones superiores a 1,5 mg L<sup>-1</sup> se registran defectos en el corazón, retardo de eclosión y crecimiento, cambio de pigmentación del saco de yema y deformación de la cola (Van den Brandhof & Montforts, 2010). El estudio más relevante es referido a la toxicidad en buitres, debido a disminución masiva de la población de buitres en Pakistán, India y Nepal (Martínez et al., 2011; Swan et al., 2006). De acuerdo a la investigación de Swan et al., en 2016, se determinó que el diclofenaco es altamente tóxico para buitres del género Gyps (Ejemplo: para *G. bengalensis* se tiene un LD<sub>50</sub> = 0,098 o 0,225 mg kg<sup>-1</sup>, por administración directa y consumo de carroña contaminada respectivamente) produciendo letargo y gota visceral.

## **2.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA**

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se pueden definir como métodos de oxidación en fase acuosa, que conducen a la destrucción de un contaminante objetivo (Martínez et al., 2011). Estos procesos se basan en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés), que son átomos o moléculas inestables que contienen oxígeno, con uno o un par de electrones desapareados, por lo que poseen una alta reactividad y baja selectividad (Martínez et al., 2011; Wang & Xu, 2012). Su eficiencia depende de la generación de radicales libres, tal como radicales superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), radicales hidropéroxilo ( $HO_2^{\cdot}$ ), radicales alcoxilo ( $RO^{\cdot}$ ) y radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ), siendo este último el más importante debido a su alta capacidad oxidativa (Wang & Xu, 2012).

Existen diferentes procesos de oxidación avanzada que incluyen la radiación, fotólisis y fotocatalisis, sonólisis, tecnologías de oxidación electroquímica (incluyendo oxidación anódica, fotoelectrocatalisis), reacciones basadas en Fenton (incluido fenton homogénea/heterogénea, foto-fenton, sono-fenton, electro-fenton y fotoelectro-fenton) y ozonización (Klavarioti, Mantzavinos, & Kassinos, 2009; Wang & Xu, 2012). Dependiendo de las propiedades de los efluentes y del objetivo del tratamiento, se puede optar por la aplicación simultánea de diferentes POA (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fenton, et al.), o combinarlos con otros procesos fisicoquímicos y biológicos, a fin de alcanzar una mayor tasa de oxidación orgánica, lo que es conceptualmente beneficioso porque conduce a su vez, a una mayor eficiencia en el tratamiento (Comninellis et al., 2008; Klavarioti et al., 2009).

### **2.3.1. OXIDACIÓN ANÓDICA O ELECTROOXIDACIÓN**

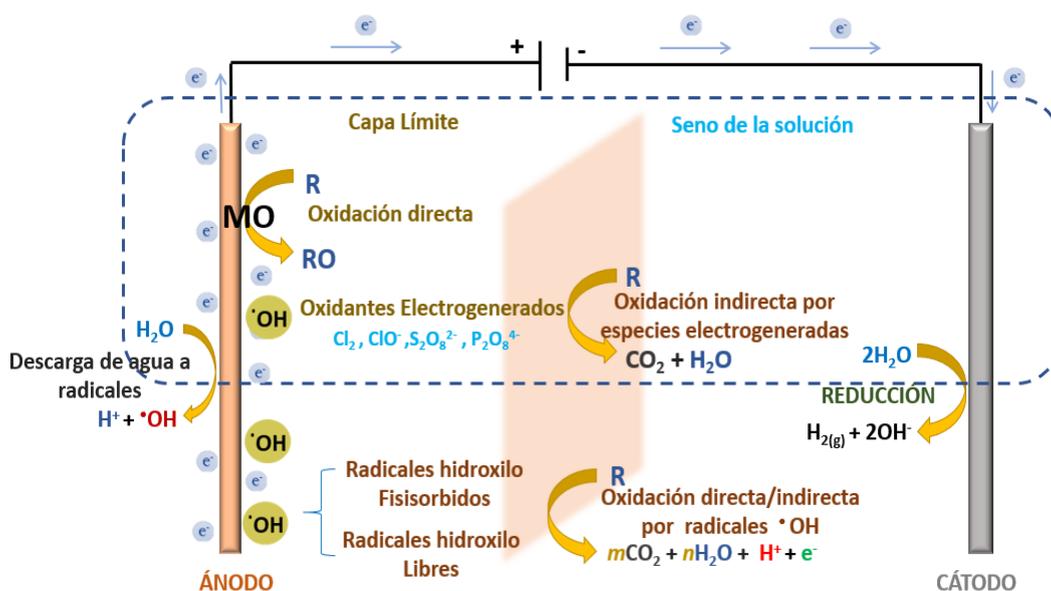
Este método electroquímico de tratamiento se centra en la oxidación anódica. Las moléculas de agua se oxidan en el ánodo, lo que conduce a la formación de radicales, implicados en la oxidación de contaminantes, mientras se produce hidrógeno gaseoso en el cátodo (Wang & Xu, 2012).

Existen dos mecanismos de oxidación electroquímica (EO, por sus siglas en inglés) a) oxidación directa de contaminantes en el ánodo y transferencia de electrones, y b) oxidación indirecta, mediante oxidantes electrogenerados. En un sistema, incluso ambas vías pueden funcionar simultáneamente (Panizza & Cerisola, 2009; Klavarioti et al., 2009). La generación de especies oxidantes, la efectividad de la

oxidación, las vías de degradación y los mecanismos de reacción, dependerán de varios parámetros entre los que se tiene el material del electrodo, la composición del electrolito, la corriente (o voltaje) aplicado, el pH y la temperatura (Groenen Serrano, 2018; Klavarioti et al., 2009).

De acuerdo al material del electrodo y al mecanismo involucrado, se tienen dos grupos principales, ánodos activos y ánodos no activos (Comninellis, 1994; Marselli et al., 2003). La reacción inicial para los 2 tipos de electrodos (M), corresponde a la descarga del agua, para formar radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), adsorbidos en la superficie (Marselli et al., 2003; Wang & Xu, 2012). Cuando existen estados de oxidación más altos para un electrodo de óxido metálico (ánodo activo), la superficie interactúa con los radicales  $\cdot\text{OH}$ , generando OH y un denominado óxido o superóxido superior (MO) de bajo poder oxidante, que conlleva a obtener otros productos orgánicos oxidados (RO). En los ánodos no activos, los radicales  $\cdot\text{OH}$  reaccionan directamente con los compuestos orgánicos (R), dando lugar a una combustión completa a  $\text{CO}_2$ , Figura 2.5. El electrodo de diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés) es el mejor ejemplo de ánodo no activo, con alto poder de oxidación (Brillas & Martínez, 2014; Comninellis, 1994; Kapařka et al., 2010; Martínez & Andrade, 2011).

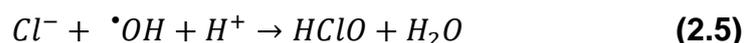
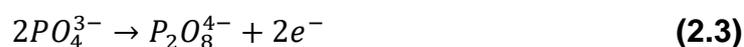
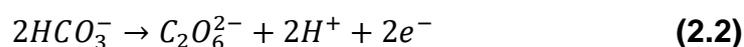
**Figura 2.5.** Mecanismos de oxidación anódica por ánodos activos (línea entrecortada) y no activos



**Fuente:** (Wang & Xu, 2012)

**Elaboración:** Sigcha, 2020

La eficiencia de oxidación también tiene relación directa con el medio de soporte. Cuando se emplean sulfato (o bisulfato), carbonato (o bicarbonato) y fosfato como electrolitos, se electrogeneran otras especies oxidantes más débiles como el peroxodisulfato (Ec. 2.1), peroxodicarbonato (Ec. 2.2) y peroxodifosfato (Ec. 2.3), que también contribuyen en la oxidación anódica. La presencia Cl en una solución puede acelerar el proceso de degradación de la materia orgánica degradación, por reacción química con especies activas de cloro (Ec. 2.4 y 2.5) (Wang & Xu, 2012).



#### 2.3.1.1. Diamante dopado con boro (BDD)

El diamante es una forma cristalina de carbono considerado un material excelente para muchas aplicaciones debido a sus propiedades físicas y químicas inusuales (Swain & Ramesham, 1993), por lo que en las últimas décadas, los recubrimientos de diamantes han sido un tema de investigación de gran interés (Guo & Chen, 2007).

Desde una perspectiva de aplicación, la película delgada de diamante dopado con boro sintético (BDD) es un nuevo material que ha recibido gran atención debido a que el dopaje puede cambiar sus propiedades eléctricas, característica atractiva para síntesis de electrodos (Guo & Chen, 2007).

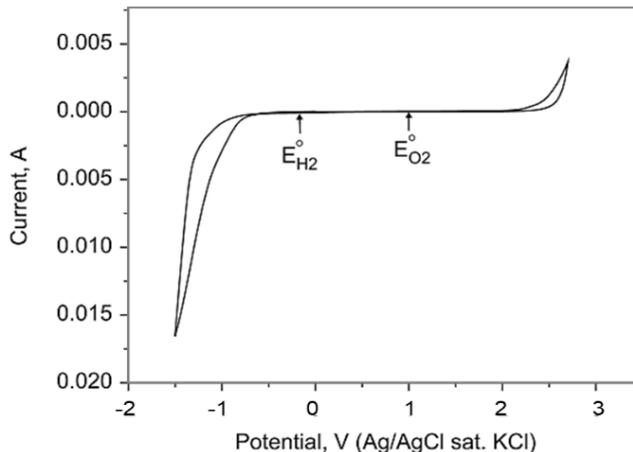
Mediante deposición química de vapor se puede cultivar películas de diamante en sustratos como silicio, tungsteno, molibdeno, titanio, niobio, tántalo o carbono vítreo y para hacer que estas películas de diamantes sean conductoras, se dopan con diferentes concentraciones de átomos de boro (Panizza & Cerisola, 2009). El boro, comúnmente usado para el dopaje de semiconductores, es un elemento que actúa como un aceptor de electrones debido a la deficiencia de electrones en la capa externa. Esto le da a los electrodos de diamante propiedades semiconductoras de

tipo p debido al mayor número de portadores de carga libres positivos o huecos (Swain & Ramesham, 1993).

La resistividad eléctrica de las películas de diamante depende del contenido de hidrógeno, que puede reducir la resistividad a un rango de aprox.  $10^2$ - $10^8$  ohmcm<sup>-1</sup> por la pasivación de los sitios defectuosos. Por otro lado la resistividad puede aumentar mediante el recocido a alta temperatura en una atmósfera de nitrógeno (Swain & Ramesham, 1993).

Las películas de BDD son atractivos para su empleo como electrodos de alta calidad para electrooxidación y electroanálisis (Guo & Chen, 2007). Estos electrodos se distinguen de los electrodos convencionales debido a su amplia ventana de potencial y alto potencial de evolución de hidrógeno (aprox. -1,25 V vs ENH) y oxígeno (aprox. 2,3 V vs ENH), Figura 2.6 (Comninellis & Chen, 2010; Panizza & Cerisola, 2009).

**Figura 2.6.** Ejemplo de voltamperograma cíclico típico para BDD en ácido sulfúrico. Los potenciales estándar de evolución de hidrógeno y oxígeno se marcan con  $E^{\circ}_{H_2}$  y  $E^{\circ}_{O_2}$



**Fuente:** (Comninellis & Chen, 2010)

Además las películas de BDD presentan gran estabilidad a la corrosión en medios agresivos, superficie inerte con bajas propiedades de adsorción, fuerte tendencia a resistir la desactivación y muy baja capacitancia (Panizza & Cerisola, 2009).

Para el tratamiento de contaminantes, dependiendo de la corriente aplicada ( $I_{aplicada}$ ) y la corriente límite ( $I_{límite}$ ), se identifican dos regímenes operativos diferentes: a) si  $I_{aplicada} < I_{límite}$  (o la concentración de contaminante es alta) la electrólisis está controlada por la corriente y la DQO disminuye linealmente con el tiempo y b) si

l aplicada > l límite (o la concentración de contaminante es baja) la electrólisis se rige por el transporte de masa y comienzan las reacciones secundarias (como la evolución de oxígeno), por lo que la DQO disminuye con una tendencia exponencial (Panizza & Cerisola, 2009).

### **2.3.2. FOTOCÁTALISIS**

El proceso de fotocátalisis heterogénea utiliza semiconductores en suspensión, como catalizadores para aumentar la velocidad de una fotoreacción (Garcés, Mejía, & Santamaría, 2004).

Al irradiar luz a un semiconductor con una energía igual o superior a la energía de la banda prohibida del material, se activa el fotocatalizador para producir la fotoexcitación de un electrón ( $e^-$ ) de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generando un hueco positivo ( $h^+$ ) en la banda de valencia que en contacto con agua y en presencia de oxígeno facilita la cinética de varias reacciones químicas (Banerjee et al., 2014; Nevárez-Martínez et al., 2017). Las especies oxidantes, obtenidas por reacción en los huecos fotogenerados, atacan a las moléculas orgánicas oxidables, produciendo su descomposición, haciendo este proceso aplicable para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados (Malato et al., 2009).

#### **2.3.2.1. Dióxido de titanio ( $TiO_2$ )**

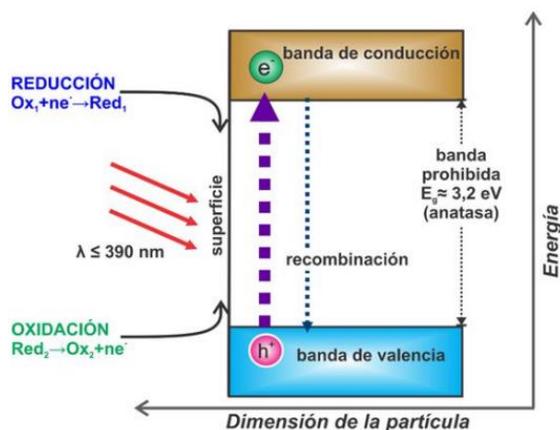
El dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) es un material que tiene muchos polimorfos, siendo rutilo, anatasa y brookita, sus fases cristalinas ampliamente conocidas. Sin embargo, solo las fases rutilo y anatasa muestran propiedades fotocatalíticas (Lan, Lu, & Ren, 2013).

Al ser un material semiconductor tipo n, este óxido presenta una acumulación de electrones en su superficie, debido a las vacantes de oxígeno que corresponden a electrones desapareados (Nevárez-Martínez et al., 2017).

Para inducir la actividad fotocatalítica, se requiere de irradiación de fotones con energía igual o superior a la energía de "*band gap*", siendo 3,2 eV (con un borde de absorción de 386 nm) y 3,02 eV (con un borde de absorción de 416 nm) para las fases anatasa y rutilo, respectivamente (Lan et al., 2013; Nevárez-Martínez et al., 2017). La radiación será absorbida por el  $TiO_2$ , haciendo que un electrón ( $e^-$ ) pase

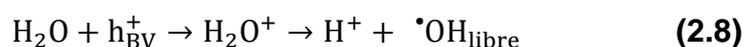
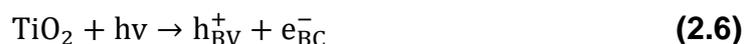
desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando un agujero ( $h^+$ ) en la banda de valencia que forma los pares electrón-agujero (Ec. 2.6), el mecanismo fotocatalítico se muestra en la Figura 2.7 (Lan et al., 2013).

**Figura 2.7.** Esquema del proceso fotocatalítico en dióxido de titanio



Fuente: (Nevárez et al., 2017)

Los agujeros fotogenerados que escapan de la recombinación, pueden migrar a la superficie del de  $TiO_2$  e iniciar reacciones secundarias con los materiales adsorbidos en la superficie (Banerjee et al., 2014; Wang & Xu, 2012). Los electrones en la BC pueden reaccionar con el oxígeno para formar radicales superóxido o hidroperóxido, mientras que los agujeros ( $h^+$ ) en la BV pueden oxidar los  $OH^-$  o el agua adsorbida en la superficie (Ec. 2.7 y 2.8), generando radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ), que a su vez pueden oxidar contaminantes orgánicos (Banerjee et al., 2014).

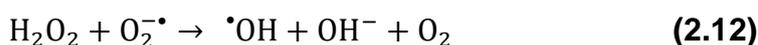


### 2.3.3. FOTOELECTROCATÁLISIS

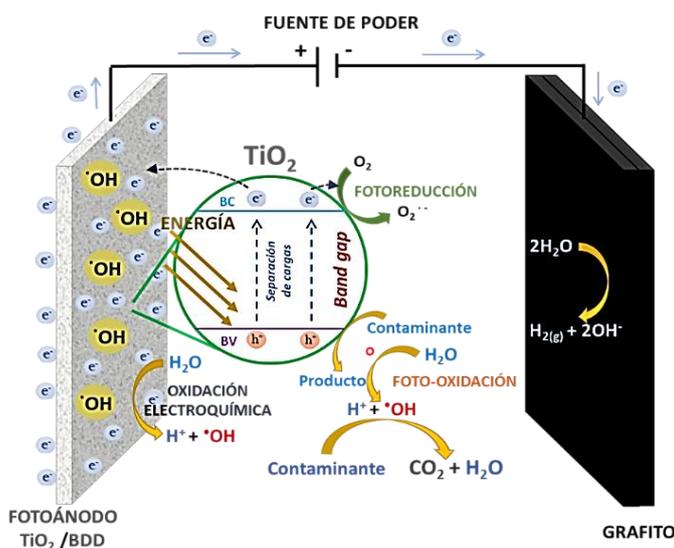
Entre los métodos electroquímicos fotoasistidos, la técnica fotoelectrocatalítica combina la oxidación electroquímica y la fotocatalisis, obteniendo mecanismos sinérgicos que proporcionan una mayor eficiencia en el proceso de degradación de contaminantes (Daghrir, Drogui, & Robert, 2012; Wang & Xu, 2012), al generar más radicales  $\cdot OH$  mediante irradiación de luz UV y por fotólisis de productos intermedios (Brillas & Martínez-Huitle, 2014; Daghrir et al., 2012).

El fotoánodo constituye la base del proceso, por tanto, requiere un intervalo de banda adecuado y estabilidad fotoquímica. Éste se obtiene a partir de electrodos modificados con semiconductores fotocatalíticos (Peleyeju & Arotiba, 2018).

Al iluminar el fotocatalizador, se obtienen electrones ( $e^-$ ) y agujeros ( $h^+$ ) fotogenerados, al igual que en el proceso de fotocatalisis (Ec. 2.6). Sin embargo, en un sistema fotoelectrocatalítico, la capacidad para retardar la recombinación de los pares de electrón - hueco ( $e^-/h^+$ ), ocurre debido a que se aplica un potencial de polarización al fotoánodo (Cao et al., 2017; Daghrir et al., 2012). Los agujeros pueden concentrarse en el ánodo, permitiendo una degradación más efectiva de los contaminantes; por oxidación directa o generación de radicales hidroxilo (Cao et al., 2017; Peleyeju & Arotiba, 2018). Mientras, los electrones fotogenerados pueden transferirse al cátodo a través del circuito externo, disminuyendo la formación de especies reactivas de oxígeno (Ec. 2.9 - 2.12), la Figura 2.8 ilustra el mecanismo del proceso (Brillas & Martínez-Huitle, 2014; Cao et al., 2017).



**Figura 2.8.** Esquema del proceso de fotoelectrocatalisis



Fuente: (Daghrir et al., 2012)

Elaboración: Sigcha, 2020

El rendimiento general del proceso se establece por la compleja interacción de diferentes parámetros, los cuales se describen en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Parámetros que afectan el proceso de fotoelectrocatalisis

PARÁMETRO	EFECTO
Densidad de corriente	Evita tanto como sea posible la recombinación entre los electrones y los agujeros fotogenerados. Los electrones pueden eliminarse a través del circuito externo (Daghrir et al., 2012).
Potencial anódico	Al aumentar el potencial anódico, pasa una mayor cantidad de fotoelectrones a través del ánodo que satura la fotocorriente. Por tanto, se suministra una menor densidad de corriente que reduce también el consumo energético (Wang & Xu, 2012). Sin embargo, el aumento del potencial más allá del potencial de sesgo óptimo para la degradación fotoelectrocatalítica conduce a una disminución en la eficiencia (Zarei & Ojani, 2016).
Intensidad de luz	Con el aumento de la intensidad de la luz, se incrementa la probabilidad de excitación del catalizador, la reexcitación de electrones recombinados y la concentración de especies reactivas de oxígeno y radicales hidroxilo (Zarei & Ojani, 2016). De acuerdo con el grado de intensidad, se tiene que la velocidad de reacción es directamente proporcional para baja intensidad, proporcional a la raíz cuadrada para moderada intensidad e independiente para intensidades altas (Daghrir et al., 2012).
Espesor de la película del fotoánodo	Demasiado poco o demasiado $\text{TiO}_2$ causará una absorción insuficiente o la dispersión de la luz UV, que conduce a procesos de reacción ineficientes. (Zarei & Ojani, 2016). En películas muy gruesas, se reduce la profundidad de penetración de la luz en la película, por tanto llega menos luz a las partículas de semiconductor en el fondo de la película (Nyongesa & Aduda, 2017).

**(Continuación Tabla 2.2)**

Electrolito soporte	La presencia de electrolitos aumenta la conductividad de las soluciones y contribuye a la generación de otras especies oxidantes que contribuyen a en la degradación indirecta de los contaminantes. Existe una degradación más rápida a $\text{pH} < 6.0$ para medios de cloruro y a $\text{pH} > 10.0$ para medio de sulfato (Zarei & Ojani, 2016).
pH	Afecta la capacidad de adsorción y disociación de los compuestos, la distribución de carga a la superficie del fotocatalizador y el potencial de oxidación de la banda de valencia (Daghrir et al., 2012). La superficie del $\text{TiO}_2$ se encuentra cargada positivamente a pH ácido ( $\text{pH} < 4$ ), mientras que está cargada negativamente a pH básico ( $\text{pH} > 6$ ). Por otro lado, los compuestos orgánicos con un cambio de pH se convierten en formas catiónicas o aniónicas, que gracias a las fuerzas electrostáticas pueden adsorberse en la superficie del catalizador. Por tanto, el pH óptimo para la degradación por PEC dependerá de cada compuesto (Zarei & Ojani, 2016)

---

**Elaboración:** Sigcha, 2020

**2.3.3.1. Deposición electroforética**

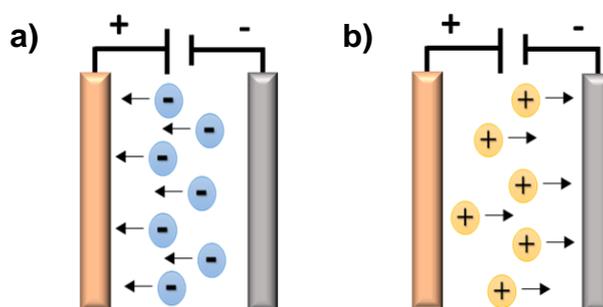
La deposición electroforética, EPD por sus siglas en inglés, es un método que ha posibilitado la producción de microestructuras y nanoestructuras únicas (Corni, Ryan, & Boccaccini, 2008). Al no limitarse a una sola clase de sólidos, se ha probado la deposición de diferentes materiales novedosos y complejos (cerámicas, polímeros, aleaciones de metales, partículas de óxido) en diferentes formas, dimensiones (micro o nano) y disposiciones macroscópicas (Corni et al., 2008; Randall et al., 2000).

La EPD permite generar capas de depósito a partir de un polvo particulado obtenido mediante otra técnica de manufacturación (Randall et al., 2000). Las partículas de polvo, con cierta carga, se encuentran distribuidas dentro de una suspensión que

al aplicar un campo eléctrico, son atraídas y depositadas sobre un sustrato conductor de carga opuesta (Besra & Liu, 2007).

Dependiendo de la carga de las partículas se tiene una deposición electroforética anódica o catódica. Si la carga es negativa la deposición lleva lugar en el electrodo positivo (ánodo), en cambio si la carga es positiva, la deposición ocurre en el electrodo negativo (cátodo), por tanto, de acuerdo con la modificación de las partículas se tendrá una de estas formas de deposición, presentadas en la Figura 2.9 (Besra & Liu, 2007).

**Figura 2.9.** Configuración de celda para deposición electroforética, a) anódica y b) catódica



Fuente: (Besra & Liu, 2007)

Elaboración: Sigcha, 2020

La EPD ofrece un control sencillo de la tasa de deposición mediante el ajuste del potencial aplicado y el tiempo de deposición, modificando fácilmente el grosor y la morfología de una película (Besra & Liu, 2007; Randall et al., 2000). Sin embargo la composición de suspensión también genera una gran influencia en el proceso y en las propiedades de los depósitos (Corni et al., 2008), por tanto, es importante tener una suspensión bien estabilizada, no aglomerada y homogénea, cuyas fuerzas interparticulares se encuentren bien compensadas y puedan generar una buena dispersión en el medio (Besra & Liu, 2007).

Después del proceso de deposición, el electrodo debe ser sustraído del solvente, secado y sinterizado para alcanzar su densidad final (Randall et al., 2000). El tamaño de partícula y tensión capilar en la disposición influyen en el agrietamiento del depósito durante el secado y sinterización, especialmente en los casos de depósitos más gruesos (Besra & Liu, 2007; Randall et al., 2000). Las fracturas en el depósito pueden evitarse al disminuir las tensiones capilares empleando solventes de baja tensión superficial o evitando la estructura de poros finos, además

de prestar atención a la velocidad de evaporación de los solventes siendo recomendable un secado supercrítico (Besra & Liu, 2007).

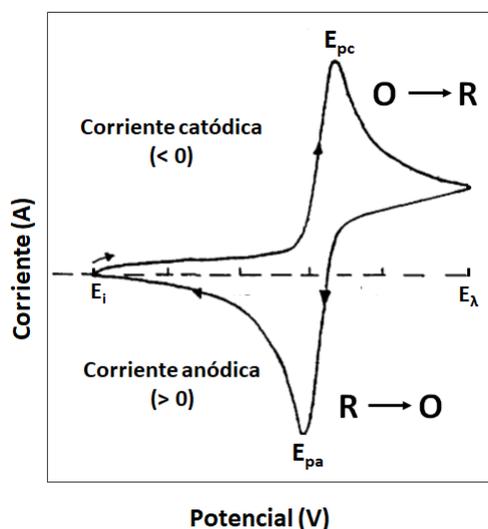
## 2.4. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN Y MEDICIÓN

### 2.4.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA O DE BARRIDO TRIANGULAR

La voltamperometría cíclica es una técnica electroanalítica empleada para estudiar mecanismos de reacción y reacciones químicas acopladas, pues aporta información rápida acerca de procesos redox (Baeza & García, 2011).

Consiste en escanear el potencial de un electrodo de trabajo estacionario, estático y bajo difusión pura (en una solución sin agitación), utilizando una señal de onda triangular a una velocidad constante durante un número  $n$  de ciclos (Baeza & García, 2011; Wang, 2000). Durante el barrido potencial, el potencióstato mide la corriente resultante del potencial aplicado (Wang, 2000), obteniendo un gráfico corriente versus potencial ( $I$  vs  $E$ ), denominado voltamperograma cíclico. La Figura 2.10 ilustra el voltamperograma de respuesta esperado para una pareja redox durante un ciclo.

**Figura 2.10.** Voltamperograma cíclico típico para un proceso redox reversible



**Fuente:** (J. Wang, 2000)

**Elaboración:** Sigcha, 2020

El voltammograma cíclico se caracteriza por proporcionar información sobre corrientes y potenciales máximos, que son respuestas que pueden basarse en una ecuación integral. Así pues, de acuerdo a la respuesta obtenida pueden identificarse tres tipos de sistemas, reversibles (controlados por difusión),

irreversibles (controlados por transferencia de carga) y cuasi reversibles (controlados por la transferencia de carga y transporte de masa) (Bard & Faulkner, 2001; Wang, 2000).

En la Figura 2.10, el voltamperograma simula la respuesta para un sistema reversible. Inicialmente solo la especie oxidada (O) está presente en la solución y comienza el barrido en un sentido catódico, desde un potencial  $E_i$ , donde no existe reducción de O (Baeza & García, 2011). Cuando el potencial aplicado se aproxima al potencial normal ( $E^\circ$ ), característico para el proceso redox, la corriente catódica aumenta hasta alcanzar un pico, en donde se da lugar al proceso de reducción. Al consumirse completamente la especie en la superficie del electrodo, la corriente de reducción cae, a medida que aumenta el potencial. El barrido cambia de dirección al alcanzar el potencial de inversión ( $E_\lambda$ ), desde el cual se obtiene un aumento de corriente anódica correspondiente a la reacción de oxidación de la especie reducida (R), volviendo generar el compuesto inicial (O) (Baeza & García, 2011; Wang, 2000).

#### **2.4.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) utiliza un haz de electrones acelerados, que al incidir e interactuar con la muestra, puede formar una imagen de la superficie con información sobre forma, textura y composición química de zonas microscópicas de diversos materiales (Verma, Khan, Kumar, & Khan, 2018).

El microscopio consta de un filamento que genera el haz de electrones, lentes electromagnéticas, detectores, entre ellos, el detector de electrones secundarios (para obtención de imágenes), el detector de electrones retrodispersados (para análisis de topografía y composición), el detector de energía dispersiva (EDS - recolecta los rayos X emitido por la muestra para analizar la distribución de elementos en superficie), y un monitor donde se visualiza la imagen e información morfológica obtenida (Ipohorski & Bozzano, 2013).

#### **2.4.3. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)**

La cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC, por sus siglas en inglés) es un método de cromatografía en columna utilizado en varios campos de la química y

análisis, para separar, identificar y cuantificar moléculas orgánicas e iones, o purificar componentes de mezclas complejas (Fornstedt et al., 2015; Malviya et al., 2010).

Esta técnica está relacionada con una extracción líquido-líquido. Se basa en la división de solutos entre dos fases, una fase líquida que está en constante movimiento (fase móvil) con respecto a una fase estacionaria sólida (material de embalaje empaquetado dentro de una columna de acero inoxidable). A partir de mecanismos de adsorción, partición e intercambio iónico, según el tipo de fase estacionaria, los diferentes tipos moléculas en la muestra pasan en diferentes tiempos en la fase estacionaria (Fornstedt et al., 2015; WHO, 2019). Por tanto, el tiempo de retención varía según las interacciones entre la fase estacionaria, las moléculas que se analizan y los solventes, retrasando el tiempo debido a las interacciones químicas o físicas específicas con la fase estacionaria (Malviya et al., 2010).

De acuerdo con el sistema de fase utilizado existen varios tipos de cromatografía líquida: fase normal, fase inversa, exclusión por tamaño, intercambio iónico y bioafinidad (Malviya et al., 2010). El diclofenaco puede seguirse por cromatografía de fase inversa, pues emplea una fase estacionaria no polar (de sílice químicamente modificada con hidrocarburos, por ejemplo con grupos C8 o C18) y una fase móvil polar, que opera según el principio de interacciones hidrofóbicas entre la columna y la región no polar del analito (Malviya et al., 2010).

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA

#### 3.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL FOTOÁNODO

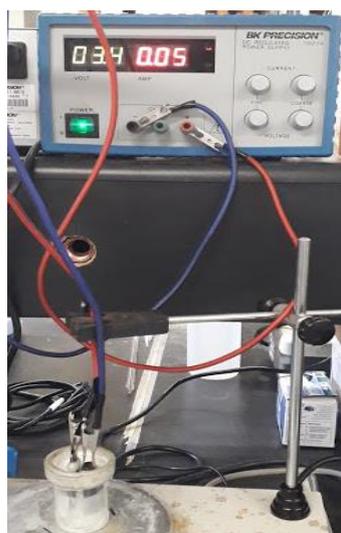
Para mejorar el desempeño del electrodo de trabajo, se modifica de manera que incremente su porosidad y área superficial (real y aparente). Por tanto, se espera un aumento en la densidad de corriente y una disminución en el potencial anódico del sistema (Martínez & Fernández, 2005).

##### 3.1.1. LIMPIEZA DEL ELECTRODO SOPORTE (BDD)

La limpieza del electrodo fue un tratamiento previo a los procedimientos de deposición electroforética, caracterización electroquímica y pruebas de degradación.

Consistió en una limpieza electroquímica, por ataque ácido y en una celda electrolítica, formada por un ánodo de BDD y cátodo de grafito. Se utilizó 25 mL de una solución de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) 0,1 M y se conectó a una fuente de poder BK Precision 1627 a 0,05 A durante 20 min. Al terminar el electrodo es lavado con agua destilada.

**Figura 3.11.** Sistema para limpieza en  $\text{HClO}_4$  0,1M; 0,05 A



**Fuente:** Sigcha, 2020

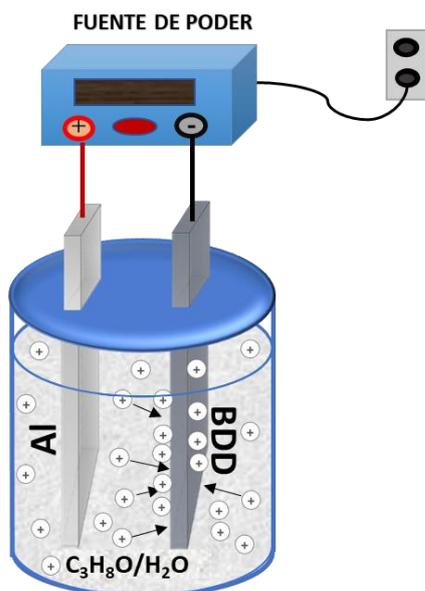
### 3.1.2. DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA

La metodología de deposición se basó en el sistema electroforético utilizado por Pacheco (2018). Para lo cual, se prepararon suspensiones de dióxido de titanio nanoparticulado de diferente concentración (P25 → 80% anatasa y 20% rutilo), en una solución de 2,5% V/V isopropanol en agua, para dispersar las nanopartículas.

Se obtuvieron 3 suspensiones de 1,25, 2,5 y 5 % P/V de  $\text{TiO}_2$  en el disolvente mencionado, y para cada una de ellas se probaron 2 tiempos de deposición, 15 y 20 s.

Se trabajó en una celda de 25 mL, con un ánodo de aluminio y un cátodo de BDD, ubicados a 1 cm de distancia. Los electrodos se sumergieron parcialmente en la suspensión y se conectaron a una fuente de poder BK Precision 1627 ajustada a un potencial de 4,8 V. El esquema del sistema se muestra en la Figura 3.12.

**Figura 3.12.** Esquema del sistema de deposición electroforética



**Elaboración:** Sigcha, 2020

El electrodo recubierto de  $\text{TiO}_2$  fue sustraído lentamente de la suspensión y secado por 5 min a 100 °C en una plancha de calentamiento, y a 200 °C durante 20 min en una mufla, para mejorar la adhesión de las partículas y alcanzar su densidad final. Se calculó la masa depositada y se realizó una caracterización electroquímica para cada depósito obtenido.

### 3.1.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para la caracterización se armó una celda de tres electrodos, con un ánodo de BDD (o  $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ ) como electrodo de trabajo, contraelectrodo de grafito y electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Se utilizó la técnica de voltametría cíclica en un potenciostato marca BASI modelo EC Epsilon.

Para determinar las condiciones óptimas de deposición, se estudió el comportamiento electroquímico a partir de la respuesta de oxidación y reducción del par ferro/ferri. Se empleó una solución 2 mM de ferricianuro de potasio ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) con 0,1 M de cloruro de potasio (KCl), para realizar voltametrías cíclicas para el BDD y los electrodos modificados ( $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ ), en una ventana de trabajo de -0,3 a 0,63 V, lo que se muestra en la Figura 3.13.

En el caso del fotoánodo, se incluyeron pruebas bajo iluminación UV con una lámpara de 25 W,  $\lambda = 254$  nm.

**Figura 3.13.** Parámetros empleados para voltametría cíclica

Cyclic Voltammetry Parameters	
Initial Potential (mV)	-300
Switching Potential 1 (mV)	630
Switching Potential 2 (mV)	-300
Final Potential (mV)	-300
# of Segments	6
Scan Rate (mV/s)	20
Quiet Time (Sec)	5
Full Scale (+/-)	10 mA

Elaboración: Sigcha, 2020

Por otra parte, para definir las densidades de corriente base para los ensayos de degradación, se empleó la solución de diclofenaco (25 ppm DCF/ 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) para obtener la voltametría cíclica en una ventana de trabajo de -1,3 a 2,8 V, a una velocidad de  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.1.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

La caracterización morfológica de la superficie del electrodo modificado ( $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ ) se consigue a partir de microscopía electrónica de barrido (SEM), misma que permite estimar el grosor estimado de la película  $\text{TiO}_2$  depositada en el fotoánodo y realizar una reconstrucción tridimensional rugosidad/relieve que presenta dicha superficie.

Para ello, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Phenom Pro X, que proporciona imágenes de la superficie a diferentes aumentos. Además, mediante el software de reconstrucción 3D que incluye el equipo, se generan imágenes para la identificación de características tridimensionales de la superficie.

### 3.2 PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO

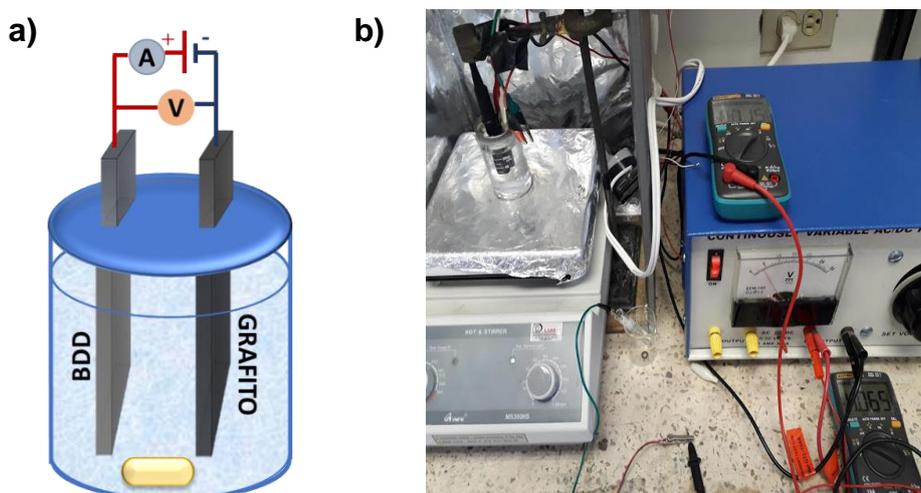
Para los ensayos de degradación se utilizaron soluciones de preparadas con sal estándar de diclofenaco sódico ( $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ ) de Sigma Aldrich y sulfato de sodio de anhidro ( $Na_2SO_4$ )  $\geq 99.0\%$ , granular, BAKER ANALYZED® ACS, J.T. Baker®.

#### 3.3.1 OXIDACIÓN ANÓDICA O ELECTROOXIDACIÓN

Las pruebas de electrooxidación se realizaron en 50 mL de una solución de 25 ppm de diclofenaco sódico y 0,05 M de sulfato de sodio, a temperatura ambiente y con una agitación constante de 250 rpm.

Se utilizó una celda electroquímica formada por un ánodo de BDD de  $4,5\text{ cm}^2$  y un cátodo de grafito. Los electrodos se conectaron a una fuente de poder BK Precision 1627 con dos multímetros asociados, para medición de intensidad de corriente, potencial de celda y potencial anódico. El esquema del sistema se presenta en la Figura 3.14a.

**Figura 3.14.** a) Esquema del sistema de EO y b) Sistema utilizado en las pruebas de degradación por EO



Elaboración: Sigcha, 2020

Con base a la caracterización electroquímica efectuada con la solución de DCF, se definieron 4 densidades de corriente de 1,1; 2,2 ;4,4; y 6,7 mA cm<sup>-2</sup>, para realizar ensayos de degradación durante el lapso de 1 h. A partir de los resultados de degradación, se calculan las constantes cinéticas de degradación para definir la eficiencia de remoción y la densidad óptima.

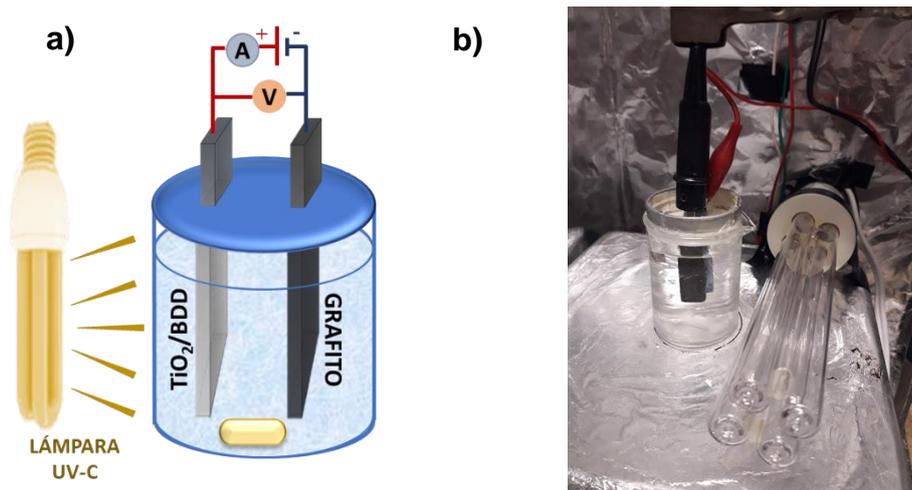
Una vez determinada la densidad de corriente más eficiente para la electrooxidación de diclofenaco en 1 h, se realizan ensayos de degradación para 2 h de tratamiento con la densidad de corriente óptima (4,4 mA cm<sup>-2</sup>).

### 3.3.2 FOTOELECTROCATÁLISIS

Se utilizó un sistema similar al descrito en el proceso de electrooxidación (apartado 3.3.1). A diferencia del sistema anterior, éste emplea como ánodo un electrodo de diamante dopado con boro modificado con dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>/BDD) e incorpora una lámpara UV-C de 25 W. El esquema del sistema se muestra en la Figura 3.15a.

Con base a los resultados más eficientes de degradación por electrooxidación, para el proceso de fotoelectrocatalisis se realizaron pruebas a 2 densidades de corriente: 2,2 y 4,4 mA cm<sup>-2</sup>.

**Figura 3.15.** a) Esquema del sistema de FEC y b) Sistema utilizado en las pruebas de degradación por FEC



Elaboración: Sigcha, 2020

### 3.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA SEGUIMIENTO DE LA DEGRADACIÓN

Durante las pruebas de degradación de electrooxidación y fotoelectrocatalisis, se tomaron muestras cada 10 min, durante 1 h. Una vez determinadas las densidades más eficientes para la degradación, se tomaron muestras cada 20 min durante 2 h para realizar el estudio de la mineralización del compuesto.

Las muestras fueron analizadas por HPLC y espectrofotometría UV-Vis. Además, se realizó un seguimiento de los parámetros de potencial de celda, potencial anódico, pH, temperatura y conductividad.

Finalmente se realizaron mediciones de demanda química de oxígeno y carbono orgánica total, para la solución de 25 ppm ( $DQO_{inicial}$  y  $COT_{inicial}$ ) y para las muestras obtenidas después de 2 h de tratamiento, mediante EO a  $4,4 \text{ mA cm}^{-2}$  y FEC a  $2,2 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $DQO_{final}$  y  $COT_{final}$ ).

En la Tabla 3.3 se detalla los equipos utilizados para el análisis de los parámetros mencionados anteriormente.

**Tabla 3.3.** Descripción de equipos empleados para cada parámetro de control

PARÁMETRO	EQUIPO
Concentración de DCF	HPLC Hitachi LaChrome Elite con detector DAD
	Espectrofotómetro Agilent Cary 60 UV-VIS
Potencial	Multímetro digital AC/DC ZOTEK® ZT102
pH	pHmetro Mettler Toledo
Conductividad	Conductímetro Metrohm 912
DQO	Digestor para viales DQO, HACH
	Espectrofotómetro HACH DR/4000 U
COT	Analizador de COT SHIMADZU TOC-5050

Elaboración: Sigcha, 2020

### 3.4.1 CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN

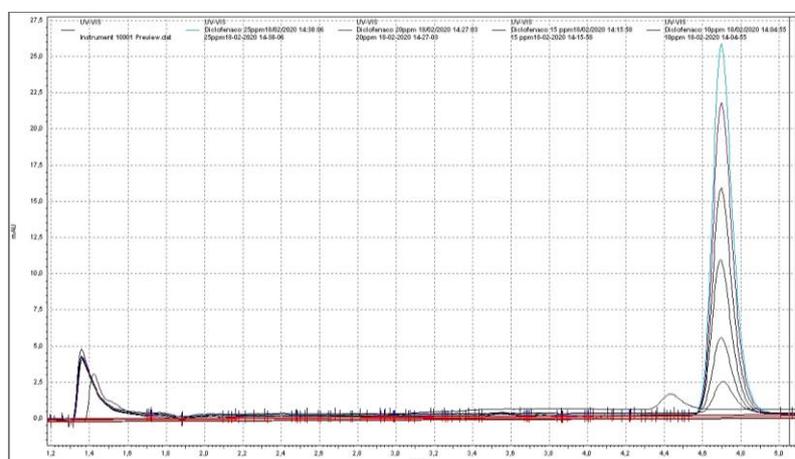
La concentración de DCF se controló por fase inversa, utilizando un HPLC marca Hitachi LaChrome Elite, equipado con una columna Atlantis® dC18 (5 µm; 3,9 × 150 mm).

Con base a la metodología de medición de la USP (2019) para diclofenaco sódico, se utilizó una mezcla de acetonitrilo / buffer de acetato de sodio (0,7708 g L<sup>-1</sup>; pH 5,3) como fase móvil, en una elución isocrática 55:45, a un caudal de 0,6 mL min<sup>-1</sup>. La temperatura de la columna fue 35 °C y se conectó a un detector de arreglo de fotodiodos (DAD) ajustado a UV 280 nm.

Se preparó una solución estándar de 0,2 mg mL<sup>-1</sup> de diclofenaco sódico en diluyente 50:50 acetonitrilo/agua, para identificar el tiempo de retención del compuesto.

Una vez definido el tiempo de retención, se prepararon soluciones de diclofenaco estándar (2, 5, 10, 15, 20 y 25 ppm) con sulfato de sodio 0,05 M, para la elaboración de la curva de calibración para el método de medición.

**Figura 3.16.** Cromatograma para curva de calibración con soluciones estándar de diclofenaco



Elaboración: Sigcha, 2020

### 3.4.2 ESPECTROMETRÍA UV-VIS

Como parte del seguimiento de la absorbancia, se utilizó un espectrofotómetro Agilent Cary 60 UV-Vis. Las muestras fueron colocadas en celdas de cuarzo y sometidas a un escaneo de longitud de onda entre el rango de 200 a 400 nm, con mediciones de absorbancia cada 2 nm.

### 3.5 CINÉTICA DE LA REACCIÓN Y EFICIENCIA DE DEGRADACIÓN

Una vez obtenidas la curva de degradación, se ajustan a una cinética de pseudo primer orden (Ec. 3.2).

$$\ln[A]_t = \ln[A]_o - kt \quad (3.1)$$

Donde,  $[A]_t$  es la concentración del compuesto a un tiempo específico,  $[A]_o$  su concentración inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $k$  es la constante de velocidad ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo de reacción (min).

El cálculo de las eficiencias de remoción de diclofenaco (Ec. 3.2), de demanda química de oxígeno (Ec. 3.3) y de carbono orgánico total (Ec. 3.4), se realiza para expresar el rendimiento del proceso de degradación mediante electrooxidación o fotoelectrocatalisis.

$$\% \text{DCF}_{\text{removido}} = \frac{\Delta [\text{DCF}]}{[\text{DCF}]_o} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\% \text{DQO}_{\text{removida}} = \frac{\Delta \text{DQO}}{\text{DQO}_o} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\% \text{COT}_{\text{removido}} = \frac{\Delta \text{COT}}{\text{COT}_o} \times 100 \quad (3.4)$$

La eficiencia se obtuvo de la relación entre la variación del parámetro después del tiempo de tratamiento (concentración de diclofenaco, demanda química de oxígeno o carbono orgánico total) y el valor inicial antes del tratamiento (Brillas & Martínez-Huitle, 2014).

### 3.6 CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGÍA

La diferencia de potencial aplicada durante el proceso de operación depende de la configuración de la celda y la conductividad de la solución, por tanto para que el tratamiento sea útil en la práctica es preferible la obtención de altas eficiencias y bajo consumo de energía (Bessegato et al., 2015). Por tanto, para las condiciones experimentales desarrolladas en esta investigación, se calculó el consumo específico de energía por unidad de volumen de agua (Ec. 3.4) y de masa de diclofenaco (Ec. 3.5) (Brillas & Martínez-Huitle, 2014).

$$CE = \frac{E_{celda} * I * t}{V_s} \quad (3.3)$$

$$CE_{COT} = \frac{E_{celda} * I * t}{(\Delta COT) V_s} \quad (3.4)$$

Donde, CE se refiere al consumo específico de eléctrica por unidad de volumen ( $\text{kWh L}^{-1}$ ),  $CE_{COT}$  ( $\text{kWh (g COT)}^{-1}$ ) se refiere al consumo por unidad de masa de COT,  $E_{celda}$  es la diferencia de potencial aplicado a la celda (V),  $I$  es la intensidad de corriente (A),  $t$  es el tiempo de degradación/electrólisis (h) y  $V_s$  es el volumen de agua tratada (L) (Brillas & Martínez-Huitle, 2014).

El consumo de energía por iluminación se calcula a partir de la potencia de la lámpara UV y el tiempo que dura el proceso de tratamiento (Ec. 3.5).

$$CE_{lamp} = P * t \quad (3.5)$$

### 3.7 COSTO DE TRATAMIENTO

La estimación del costo de tratamiento de soluciones acuosas mediante fotoelectrocatalisis, contempla el consumo de energía eléctrica durante el tiempo que dura el proceso de degradación del contaminante (2 h) (Ec. 3.6). Por tanto, se suma el costo obtenido por consumo específico (Ec. 3.3 y 3.5) y por uso de iluminación.

$$\text{Costo} = CE_{total} * \text{Tarifa kWh} \quad (3.6)$$

Los costos de operación se expresan por unidad de volumen de agua tratada y corresponde al tratamiento de concentraciones de 25 ppm de diclofenaco.

En cuanto a la tarifa por kilovatio hora ( $\text{USD (kWh)}^{-1}$ ), se utiliza como referencia la *Tarifa general para bajo voltaje con demanda*, que se encuentra en el pliego tarifario para el periodo enero - diciembre 2020, emitido por la Agencia de Regulación y Control de Electricidad (ARCONEL) del Ecuador. Debido a que esta tecnología se proyectaría para la aplicación industrial, se toma la tarifa que La Empresa Eléctrica Quito S.A. fija para industriales ( $0,078 \text{ USD (kWh)}^{-1}$ ).

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. DEPÓSITO ELECTROFORÉTICO DE TiO<sub>2</sub>

El éxito de la formación de una buena película de semiconductor (TiO<sub>2</sub>) durante la preparación del fotoánodo (TiO<sub>2</sub>/BDD), mediante deposición electroforética, depende de parámetros como el potencial, la concentración de TiO<sub>2</sub> y el solvente en la suspensión, el tiempo de deposición y el secado final del depósito (Besra & Liu, 2007; Randall et al., 2000).

En investigaciones anteriores se ha determinado el potencial aplicado a la celda y el solvente (isopropanol) que proporciona una buena dispersión de las partículas en la suspensión. Por lo tanto, en este estudio se probaron 3 diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub> en suspensión y 2 tiempos de deposición. En total se obtuvieron 6 depósitos de TiO<sub>2</sub> sobre BDD (A<sub>15</sub>, B<sub>15</sub>, C<sub>15</sub>, D<sub>20</sub>, E<sub>20</sub> y F<sub>20</sub>), a partir de los cuales se determina la masa depositada y la respuesta electroquímica.

En la Tabla 4.4 se presenta el registro del peso del electrodo desnudo (M<sub>o</sub>) y del peso final del electrodo con el depósito (M<sub>f</sub>). La variación entre el peso del electrodo desnudo (BDD) y electrodo con depósito (TiO<sub>2</sub>/BDD), obtenido después del secado, representa la masa de dióxido que se encuentra formando la película en la superficie.

**Tabla 4.4.** Registro de masa depositada a 4,8V en 2,5 % V/V isopropanol:agua

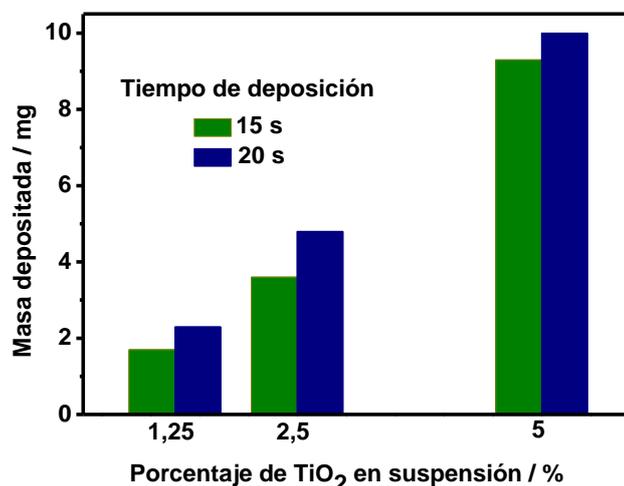
Tiempo de dep. s	Electrodo	Suspensión % P/V TiO <sub>2</sub>	M <sub>o</sub> g	M <sub>f</sub> g	ΔM mg
15	A <sub>15</sub>	1,25	6,3792	6,3809	1,7
	B <sub>15</sub>	2,50	6,3794	6,3830	3,6
	C <sub>15</sub>	5,00	6,3794	6,3887	9,3
20	D <sub>20</sub>	1,25	6,3793	6,3816	2,3
	E <sub>20</sub>	2,50	6,3794	6,3840	4,6
	F <sub>20</sub>	5,00	6,3794	6,3894	10,0

Elaboración: Sigcha, 2020

Con base a los valores de masa registrados, se determina que existe un incremento de promedio de 0,76 mg de  $\text{TiO}_2$  en 5 s de deposición. A su vez, cuando se duplica la concentración de la suspensión (2,5%) se tiene un incremento de 2,1 mg en promedio; y de 7,6 mg en promedio cuando se cuadruplica la concentración (5%).

Es evidente que a menor tiempo y concentración de dióxido de titanio en suspensión se obtiene una menor cantidad de masa depositada, en este caso se alcanzó  $0,37 \text{ mg cm}^{-2}$ . Por otro lado, el mayor depósito que se obtuvo fue de  $2,22 \text{ mg cm}^{-2}$ . En la Figura 4.17 se observa que la masa de  $\text{TiO}_2$  incrementa en función del tiempo y la cantidad de semiconductor presente en la suspensión.

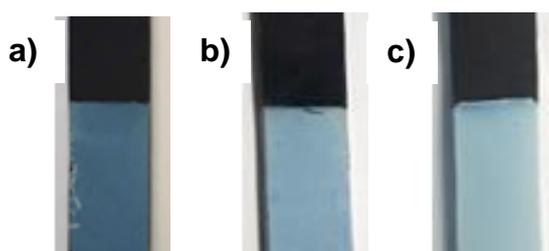
**Figura 4.17.** Variación en la masa de  $\text{TiO}_2$  depositada de acuerdo con la concentración de la suspensión



Elaboración: Sigcha, 2020

Por lo tanto, de acuerdo con las condiciones de preparación, las películas presentan diferente grosor, fácilmente apreciable a simple vista por la diferencia en la tonalidad de blanco que posee cada electrodo (Figura 4.18).

**Figura 4.18.** Películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a 20 s de deposición, con suspensiones de: a) 1,25%; b) 2,5 % y c) 5%



Elaboración: Sigcha, 2020

#### 4.1.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

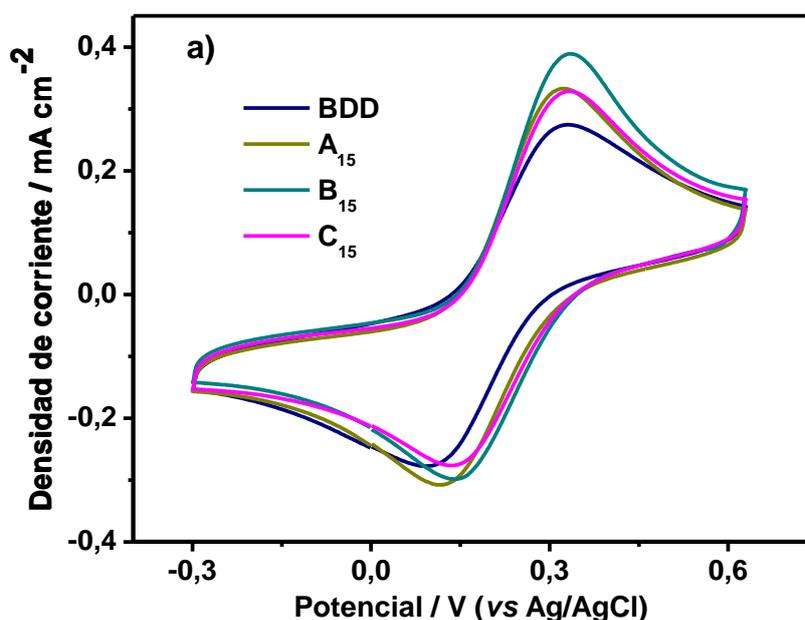
Mediante los resultados de voltimetría cíclica se busca conocer el comportamiento electroquímico de los electrodos, mismo que ayuda a determinar el resultado de la modificación.

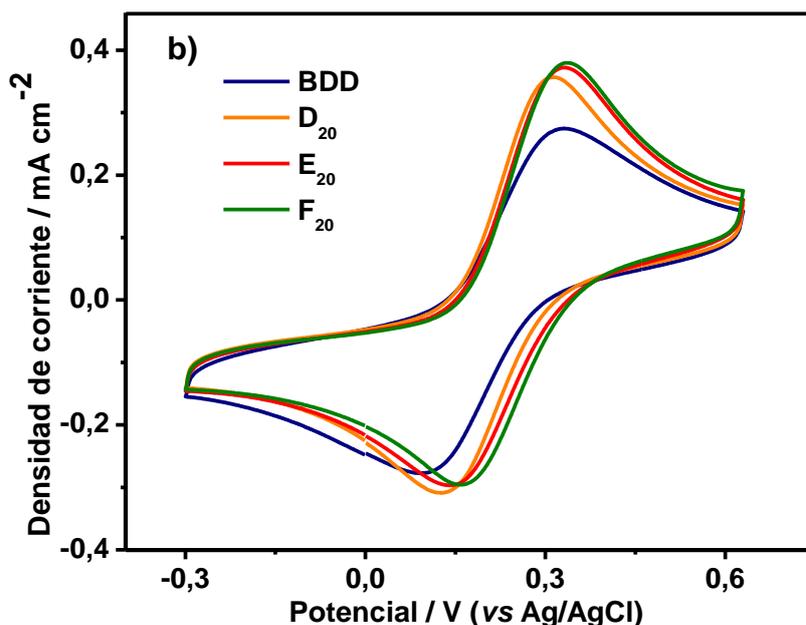
##### 4.1.1.1. Condiciones óptimas de deposición

Se empleó el sistema  $\text{Fe}^{\text{III}}[(\text{CN})_6]^{-3}/\text{Fe}^{\text{II}}[(\text{CN})_6]^{-4}$ , para estudiar el comportamiento de los electrodos modificados  $\text{TiO}_2/\text{BDD}$  ( $\text{A}_{15}$ ,  $\text{B}_{15}$ ,  $\text{C}_{15}$ ,  $\text{D}_{20}$ ,  $\text{E}_{20}$  y  $\text{F}_{20}$ ); este sistema es muy bien conocido y permite dar luces de la respuesta redox del nuevo material.

En la Figura 4.19 se presentan los voltamperogramas para BDD desnudo y BDD modificado con  $\text{TiO}_2$ . Debido a que se probaron 2 parámetros en la deposición electroforética, los voltamperogramas se agrupan de acuerdo con el mismo tiempo de deposición que fue empleado durante la formación de la película. De esta manera en la Figura 4.19a se encuentran los voltamperogramas de los electrodos  $\text{A}_{15}$ ,  $\text{B}_{15}$  y  $\text{C}_{15}$  que se sometieron a 15 s de deposición en suspensiones de concentración de 1,25; 2,5 y 5 % P/V  $\text{TiO}_2$ , respectivamente. De manera análoga, en la Figura 4.19b se encuentran los voltamperogramas de los electrodos  $\text{D}_{20}$ ,  $\text{E}_{20}$  y  $\text{F}_{20}$  que se sometieron a 20 s de deposición en suspensiones de concentración de 1,25; 2,5 y 5 % P/V  $\text{TiO}_2$ , respectivamente.

**Figura 4.19.** Voltamperogramas de respuesta del par redox en BDD desnudo y del BDD modificado: a)  $\text{A}_{15}$ ,  $\text{B}_{15}$ ,  $\text{C}_{15}$ , y b)  $\text{D}_{20}$ ,  $\text{E}_{20}$ ,  $\text{F}_{20}$





Elaboración: Sigcha, 2020

En función de las condiciones del depósito, cada electrodo presenta un perfil voltamétrico característico del par redox  $\text{Fe}^{\text{III}}[(\text{CN})_6]^{-3}/\text{Fe}^{\text{II}}[(\text{CN})_6]^{-4}$ , que dependerá de las propiedades electroquímicas de cada uno. De esta manera, los voltamperogramas representan el perfil de la reacción de oxidación (pico anódico) y reducción (pico catódico), de acuerdo con la siguiente reacción  $\text{Fe}^{\text{III}}[(\text{CN})_6]^{-3} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}}[(\text{CN})_6]^{-4}$ . De la caracterización de los electrodos modificados (Figura 4.19a y b), se presenta la información obtenida de los perfiles voltamétricos en la Tabla 4.5 y el Anexo 1.

**Tabla 4.5.** Variación de corriente de pico, potencial de pico y constante cinética de transferencia de electrones

Electrodo	Condiciones	$i_p^a \times 10^{-3}$ A	$i_p^c \times 10^{-3}$ A	$(i_p^a/i_p^c)$	$\Delta E$ mV	$k^o \times 10^{-3}$ $\text{cm s}^{-1}$	$\Delta j_{\text{Oxid}}$ $\text{mA cm}^{-2}$
A <sub>15</sub>	1,25%, 15s	1,50	-1,39	1,08	207	0,99	0,058
B <sub>15</sub>	2,5%, 15s	1,75	-1,34	1,30	192	1,19	0,115
C <sub>15</sub>	5%, 15s	1,48	-1,24	1,19	199	1,09	0,054
D <sub>20</sub>	1,25%, 20s	1,61	-1,39	1,16	186	1,29	0,082
E <sub>20</sub>	2,5%, 20s	1,68	-1,34	1,25	194	1,16	0,098
F <sub>20</sub>	5%, 20s	1,71	-1,33	1,28	178	1,44	0,105

Elaboración: Sigcha, 2020

A partir de los valores de corriente, se calculó la relación entre las corrientes anódica y catódica ( $i_p^a/i_p^c$ ), la cual se espera sea igual a uno para un sistema electroquímicamente reversible. Por otro lado, la diferencia de potencial de pico ( $\Delta E = E_p^a - E_p^c$ ) permite determinar la constante heterogénea de velocidad de transferencia de electrones ( $k^\circ$ ), que sirve de criterio para identificar la reversibilidad del sistema; además, si  $\Delta E$  es 57 mV, se considera que el proceso redox es rápido y reversible; por el contrario si este valor es mayor, se espera que el proceso sea lento y tienda a ser irreversible (Baeza & García, 2011; Bard & Faulkner, 2001). Con base a los resultados obtenidos de  $i_p^a/i_p^c$  y  $\Delta E$ , se determina que los electrodos presentan un comportamiento cuasi reversible, por tanto, se define el valor de  $k^\circ$  mediante el método de Nicholson.

El electrodo F<sub>20</sub>, preparado con un tiempo de deposición de 20s y una suspensión de 5% P/V TiO<sub>2</sub>, presenta el mayor valor de  $k^\circ$  ( $1,4 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ ) por lo que su velocidad de transferencia de electrones es más rápida y reversible en comparación al resto de electrodos. A continuación, le sigue el electrodo D<sub>20</sub> y el B<sub>15</sub> en tercer lugar.

De manera análoga, los datos sugieren que los electrodos B<sub>15</sub> y F<sub>20</sub> dan señales de corriente de pico más intensas, que alcanzan los 0,1145 y 0,1053 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. A pesar de que el electrodo F<sub>20</sub> presenta un mayor valor de  $k^\circ$ , se observa que el electrodo B<sub>15</sub> presenta la señal de corriente de pico de oxidación más intensa, que es lo que se busca para lograr una mejor respuesta de electrooxidación del contaminante. También es necesario considerar que, de acuerdo con el grosor del depósito se puede tener un efecto resistivo a través de la película de dióxido (Valenzuela & La Rosa-Toro, 2015).

Cabe mencionar que el electrodo F<sub>20</sub> tiene la mayor cantidad de TiO<sub>2</sub> (10 mg) y se observa una mayor cantidad de fracturas en la superficie debido al estrés por secado. Debido a que se forman capas más gruesas y densas de semiconductor, el depósito tiende a ser un poco más frágil y propenso al desprendimiento (Pacheco, 2018).

Por su parte, el electrodo B<sub>15</sub> posee una gran capacidad electrocatalítica y estabilidad; además de una menor cantidad de TiO<sub>2</sub> (3,6 mg), mismo que forma una película más delgada que puede facilitar la penetración de la luz. Por tanto,

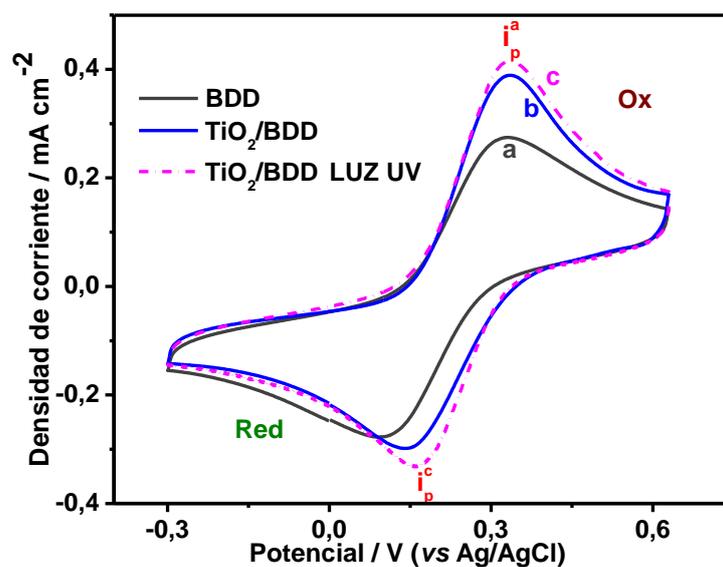
presenta las mejores condiciones para incrementar la degradación de diclofenaco. Con base a estos resultados se elige esta modificación para la preparación del electrodo de trabajo del sistema fotoelectrocatalítico.

#### 4.1.1.2. Caracterización del fotoánodo (TiO<sub>2</sub>/BDD)

Con base a los resultados de optimización, se preparó que el electrodo modificado de TiO<sub>2</sub>/BDD a partir de la suspensión de 2,5% P/V TiO<sub>2</sub>, por un tiempo de deposición de 15 s.

Para conocer la respuesta de fotocorriente se utilizó la misma técnica de caracterización del aparatado 4.1.1.1, obteniendo el perfil voltamétrico del par redox Fe[(CN)<sub>6</sub>]<sup>-3</sup>/Fe[(CN)<sub>6</sub>]<sup>-4</sup> para el electrodo de diamante dopado con boro (BDD) y el electrodo modificado, que incluye la respuesta del TiO<sub>2</sub>/BDD bajo iluminación UV, Figura 4.20.

**Figura 4.20.** Respuesta electroquímica de los electrodos: a) BDD, b) TiO<sub>2</sub>/BDD y c) TiO<sub>2</sub>/BDD iluminado, mediante VC en 2 mM de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] y 0,1 M KCl



Elaboración: Sigcha, 2020

Como se observa en la Figura 4.20, existe una variación en la respuesta de intensidad de corriente de oxidación y reducción, misma que refleja un incremento en la electro-actividad del fotoánodo (Figura 20, curva b), además del aporte adicional de fotocorriente por acción del fotocatalizador (Figura 20, curva c). En la Tabla 4.6 se presentan los valores derivados de los perfiles voltamétricos.

**Tabla 4.6.** Variación de corriente de pico de oxidación, potencial de pico y constante cinética de transferencia de electrones

Electrodo	$i_p^a$	$i_p^c$	$k^o \times 10^{-3}$ $\text{cm s}^{-1}$	$\Delta j_{\text{oxid}}$ $\text{mA cm}^{-2}$
BDD	0,00124	-0,00125	2,52	-
TiO <sub>2</sub> /BDD	0,00175	-0,00130	3,57	0,1145
TiO <sub>2</sub> /BDD con luz	0,00187	-0,00150	3,81	0,1403

Elaboración: Sigcha, 2020

Existe un incremento de 0,1145 mA cm<sup>-2</sup> entre la corriente de pico del electrodo de BDD y del electrodo modificado (TiO<sub>2</sub>/BDD), que representa la mejora en la capacidad de electrooxidación originada por el aumento del área superficial y de porosidad del electrodo (Martínez & Fernández, 2005); también se observa un incremento de 0,0258 mA cm<sup>-2</sup> en la corriente de pico cuando se incluye la capacidad fotoelectroquímica mediante la activación del TiO<sub>2</sub> por la irradiación de luz UV (Pacheco et al., 2018). En total existe una variación de 0,1403 mA cm<sup>-2</sup> que permite determinar una buena actividad fotoelectrocatalítica para el fotoánodo.

El BDD posee una constante de transferencia electrónica de  $2,52 \times 10^{-3}$  cm s<sup>-1</sup> que, gracias a la modificación y activación del electrodo, incrementa hasta un valor de  $3,81 \times 10^{-3}$  cm s<sup>-1</sup>.

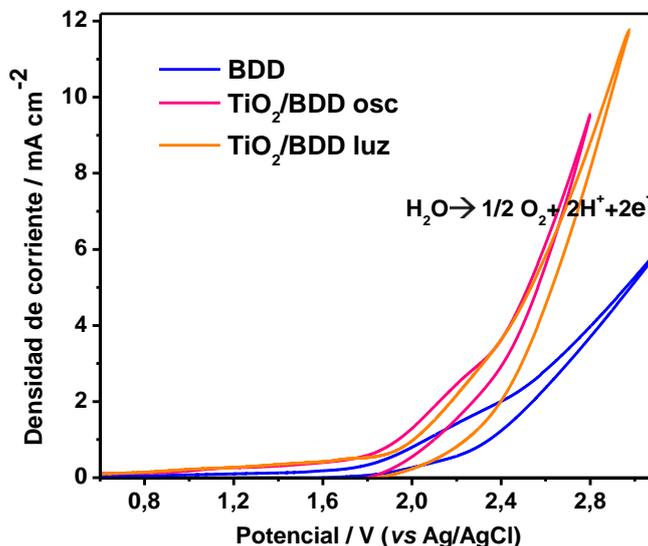
Por otra parte, para conocer el comportamiento electroquímico de los electrodos bajo las condiciones de trabajo, se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos en una solución de 25 ppm de diclofenaco sódico y 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, como se presenta en Figura 4.21.

Los voltamperogramas no presentan picos, debido a la ausencia de un par redox, sin embargo, un incremento en la densidad de corriente representa la electrooxidación directa del compuesto y la reacción de evolución de oxígeno en el medio. Por tanto, a partir de estos voltamperogramas se determina el intervalo de potencial anódico útil para llevar a cabo los ensayos de degradación.

Se define que cuando el potencial anódico supera los 1,9 V (vs. Ag/AgCl) aproximadamente, los electrodos alcanzan el potencial necesario para impulsar la

oxidación de diclofenaco (Zhao, 2009). A pesar de ello, se observa que existe una respuesta electroquímica diferente para cada electrodo, Figura 4.21.

**Figura 4.21.** Voltamperogramas cíclicos en 25 ppm DCF y 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Elaboración:** Sigcha, 2020

A medida que la corriente incrementa con el potencial del ánodo, se tiene una mayor electrooxidación de diclofenaco, sin embargo, se estima que cuando se supera un potencial aproximado de 3 V (vs. Ag/AgCl) para el BDD y de 2,5 V (vs. Ag/AgCl) para el electrodo de TiO<sub>2</sub>/BDD, puede dar lugar a la reacción de evolución de oxígeno, de manera que afecta la velocidad de degradación del compuesto (Zhao et al., 2009).

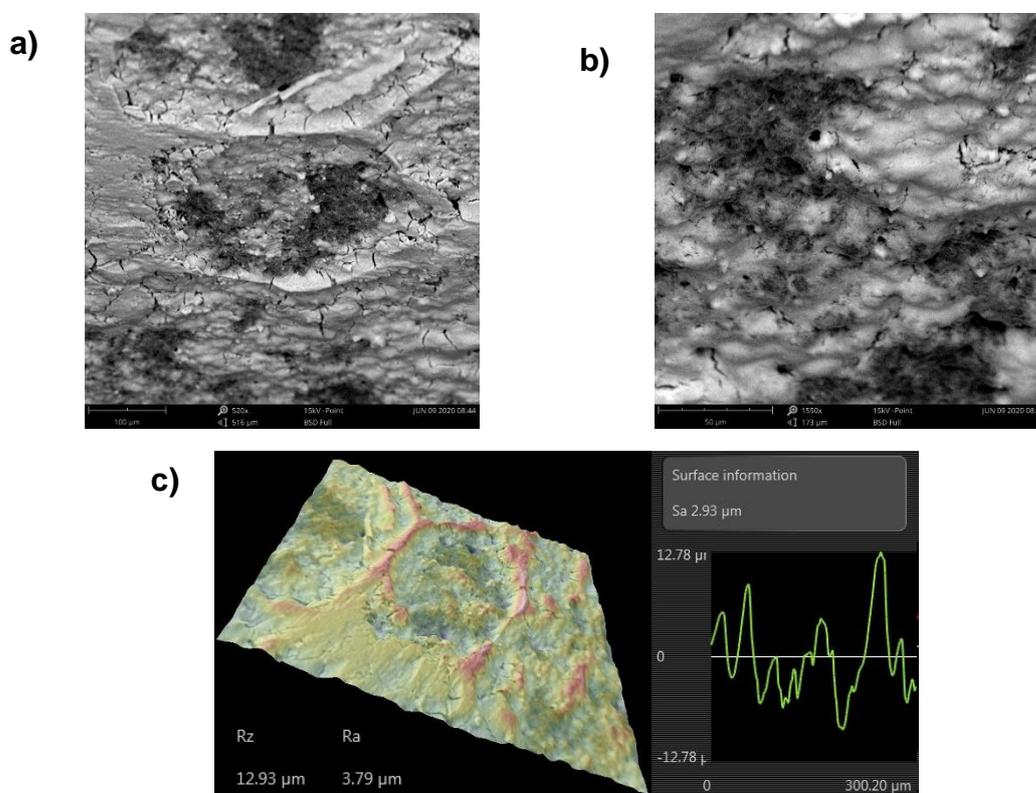
#### 4.1.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

El diamante dopado con boro comúnmente presenta una estructura granular cristalina con espacios intersticiales, debido a la presencia de microcristales de diamante (Pacheco, 2018). Gracias al proceso de deposición electroforética las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se aglomeran en la superficie de manera que forman una película no homogénea debido a la disposición superficial irregular que posee el diamante dopado con boro. La imagen superficial muestra que la superficie es menos cristalina y con menor rugosidad debido a que se cubren los granos de diamante. Además, la película de TiO<sub>2</sub> se presenta un poco agrietada debido a la cantidad de semiconductor depositada y al estrés causado por el secado, Figura 4.22 a y b.

Mediante la reconstrucción tridimensional de la película obtenida con una suspensión de 2,5% P/V  $\text{TiO}_2$  en 15 s de deposición, se obtiene que la película presenta una altura promedio de 9,17  $\mu\text{m}$ , con una altura máxima de rugosidad de 12,93  $\mu\text{m}$  y una rugosidad promedio de 2,93  $\mu\text{m}$ .

En la Figura 4.22 se presentan las imágenes de la película de  $\text{TiO}_2$  en superficie con diferentes aumentos para apreciar la estructura y rugosidad de la película en el BDD.

**Figura 4.22.** Imágenes SEM de  $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ : a) 520 X, escala 100  $\mu\text{m}$ , b) 1550 X, escala de 50  $\mu\text{m}$  y c) reconstrucción 3D



Elaboración: Sigcha, 2020

## 4.2 DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN DE DICLOFENACO

### 4.2.1 CURVA DE CALIBRACIÓN HPLC PARA MEDICIÓN DE MUESTRAS

Mediante el programa de EZChrom Elite se inició a creación del método de medición. Se partió del método de la USP (2019), mismo que fue afinado para mejorar su aplicabilidad con el uso de la columna Atlantis® dC18 (5  $\mu\text{m}$ ; 3,9  $\times$  150 mm).

Una vez creado el método en el programa, se analizó una concentración estándar 0,2 mg mL<sup>-1</sup> de diclofenaco sódico en diluyente 50:50 acetonitrilo/agua, con la cual se determinó que el tiempo de retención para el DCF sódico fue de 4,7 min.

Para el ajustar el método a las muestras de prueba, se probaron 6 soluciones estándar en el rango de 2 a 25 ppm de DCF, con sulfato de sodio 0,05 M. Se utilizó este medio para realizar la curva de calibración debido a que los ensayos tanto en EO y FEC implican el uso de esta sal para mejorar la conductividad en las soluciones de prueba y por tanto las muestras obtenidas durante los ensayos serán similares a este medio. En la Tabla 4.7 se presentan los valores de las soluciones de DCF y el área correspondiente al pico de DCF que genera cada una de ellas.

**Tabla 4.7.** Registro de valores de concentración de diclofenaco y área para el cálculo de ecuación de calibración

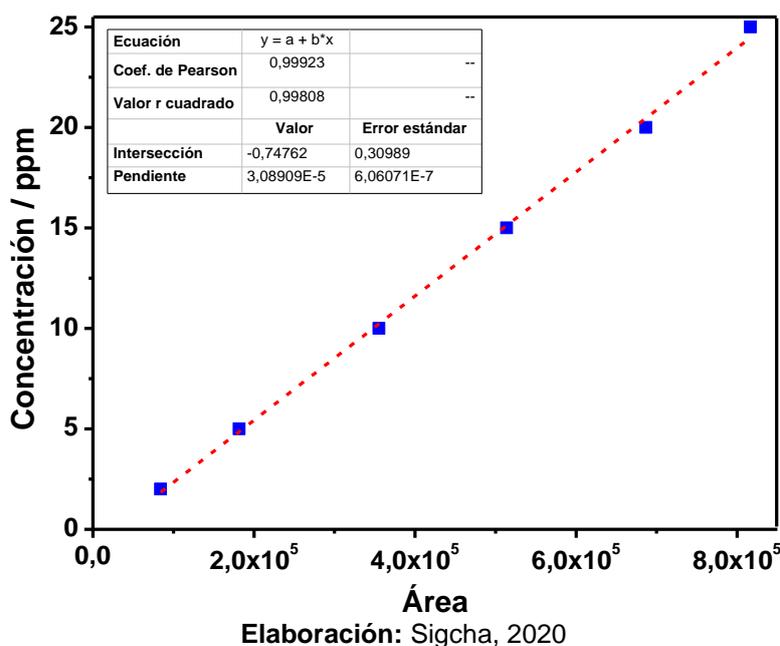
Concentración DCF ppm	Área
2	83978
5	181547
10	355165
15	513718
20	686844
25	816604

Elaboración: Sigcha, 2020

Con las mediciones de cada solución de DCF, se puede obtener fácilmente la curva de calibración al ejecutar el comando de curva de calibración que incluye el programa EZ Chrom Elite. Automáticamente el programa realiza el ajuste de linealidad de los valores de concentración y área bajo la curva, con lo que se obtuvo

la curva de calibración definida por la ecuación:  $y = 3,09 \times 10^{-5}x - 0,07476$ . La curva presenta un coeficiente  $r^2$  de 0,9981 por lo que el método es aceptable para realizar determinación de las concentraciones de diclofenaco de sodio. La curva de calibración se presenta en la Figura 4.23.

**Figura 4.23.** Curva de calibración para diclofenaco con sulfato de sodio



#### 4.2.2. DENSIDAD DE CORRIENTE ÓPTIMA EN ELECTROOXIDACIÓN

Con base a la caracterización del fotoánodo (Figura 4.21), se estableció un rango de potencial anódico entre 2,1 a 2,8 V (vs. Ag/AgCl), que es capaz de propiciar la generación de radicales para llevar a cabo la electrooxidación directa del compuesto (Zhao et al., 2009). En la Tabla 4.8 se presentan los valores de densidad de corriente empleados en los ensayos de degradación.

**Tabla 4.8.** Rango de potencial e intensidad de corriente

Intensidad A	Densidad de corriente mA cm <sup>-2</sup>	E <sub>ánodo</sub> V
0,005	1,1	2,32
0,010	2,2	2,44
0,020	4,4	2,62
0,030	6,7	2,72

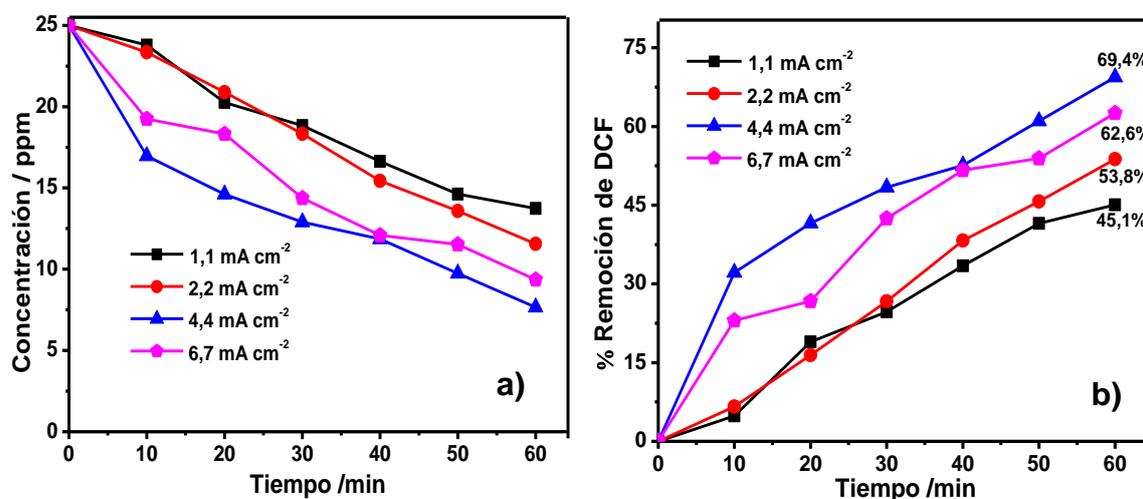
Elaboración: Sigcha, 2020

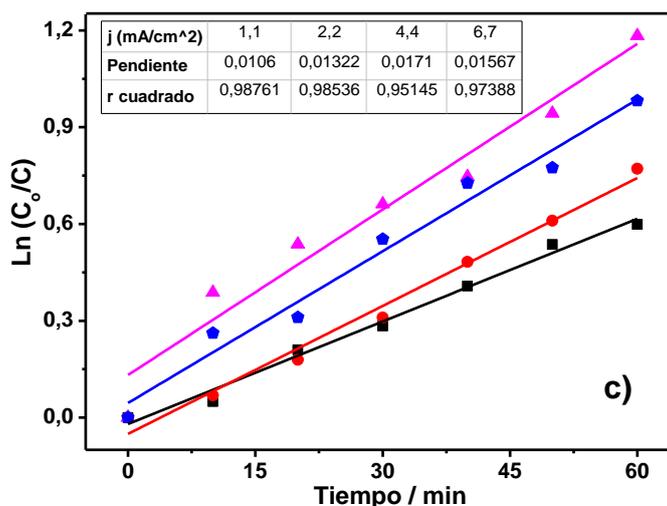
El valor de potencial asociado a la intensidad de corriente proporcionada por la fuente de poder, depende de la distancia entre los electrodos (0,5 cm) y de la conductividad del sistema ( $10,5 \text{ mS cm}^{-1}$ ). Por tanto, los valores observados en la Tabla 8 corresponden específicamente para las condiciones experimentales del sistema empleado. Bajo las densidades de corriente establecidas anteriormente, se obtuvo las curvas de degradación de diclofenaco mediante electrooxidación durante una hora de tratamiento (Figura 4.24).

Con el aumento de la densidad de corriente incrementa la velocidad de degradación del contaminante y la eficiencia de tratamiento, debido a que mejora la actividad anódica y se genera una mayor cantidad de radicales  $\cdot\text{OH}$  que sirven para oxidar el diclofenaco (Wang & Xu, 2012; Zarei & Ojani, 2017).

La disminución de la concentración de DCF en solución durante 1 h de tratamiento, permite obtener valores de degradación que a su vez contribuyen a la obtención de la constante cinética del proceso y la eficiencia de remoción. Gracias al ajuste de los datos experimentales, a un modelo cinético de pseudo primer orden, se obtuvieron constantes cinéticas de degradación de  $0,011$ ;  $0,013$ ;  $0,017$  y  $0,015 \text{ min}^{-1}$ , con eficiencias de remoción de DCF de  $45,1$ ;  $53,8$ ;  $69,4$  y  $62,6\%$ , para las densidades de  $1,1$ ;  $2,2$ ;  $4,4$  y  $6,7 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente.

**Figura 4.24.** Electrooxidación de DCF (25 ppm);  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M,  $\text{pH} = 5,5$  y  $T = 25 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , a diferentes densidades de corriente. a) curvas de degradación y b) eficiencia de remoción de DCF y c) constante cinética de degradación





Elaboración: Sigcha, 2020

Se observa que la degradación mejora hasta llegar a una densidad de corriente de 4,4 mA cm<sup>-2</sup>, donde se obtienen los mejores resultados de remoción, alcanzando un valor de 7,66 ppm después de 1 h de tratamiento.

Por otra parte, a pesar de esperar mejores resultados de degradación para una densidad de corriente de 6,7 mA cm<sup>-2</sup>, se observa que disminuye la velocidad de degradación y la eficiencia de degradación en un 6,8 % con respecto a la densidad de 4,4 mA cm<sup>-2</sup>. Por lo que se puede inferir que a dicha densidad de corriente se promueve la reacción de evolución de oxígeno, lo cual afecta directamente en la eficiencias de degradación (Zhao et al., 2009). La tabla de datos experimentales se presenta en el Anexo 2.

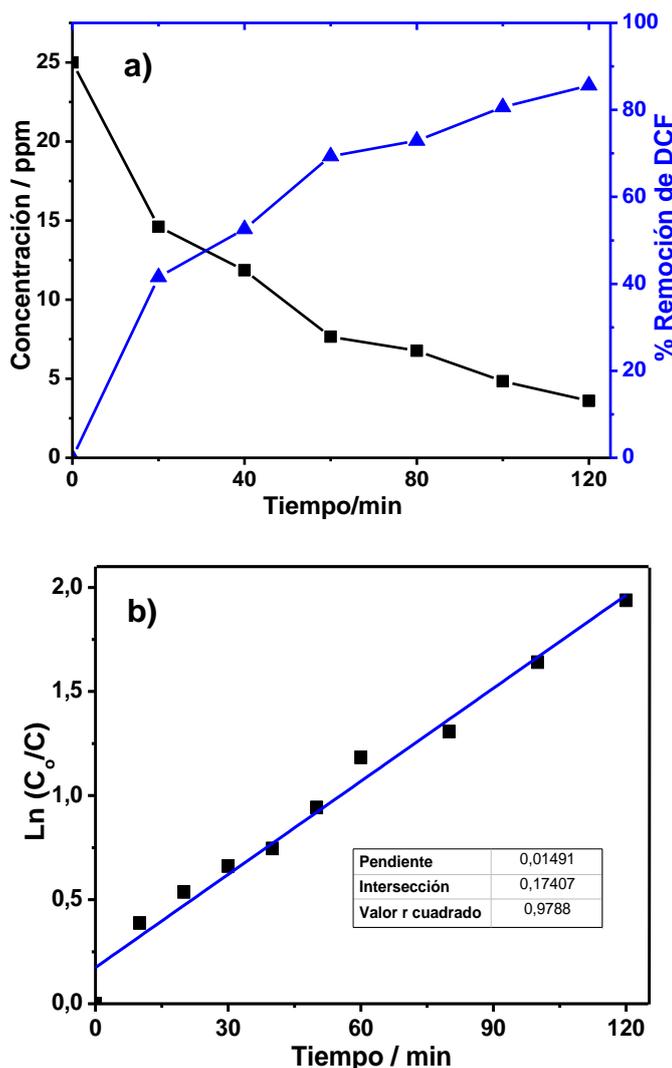
#### 4.2.3. ESTUDIO DE DEGRADACIÓN POR ELECTROOXIDACIÓN

De acuerdo con el estudio preliminar de electrooxidación, se obtuvo un porcentaje de remoción de diclofenaco del 69%, a la densidad de corriente de mayor eficiencia (4,4 mA cm<sup>-2</sup>) después de una hora de tratamiento. Sin embargo, a fin de estudiar la mineralización del compuesto, se amplió el tiempo de degradación a 2h.

A partir de la hora de tratamiento, se incluyen mediciones de concentración cada 20 min hasta alcanzar las dos horas de electrólisis, por lo que se presentan 3 puntos más en la curva (Figura 4.25a) y en el modelo cinético (Figura 4.25b) de degradación. Con lo cual, se obtiene una constante de velocidad de 0,0149 min<sup>-1</sup> con un coeficiente r<sup>2</sup> de 0,98.

Por otra parte, con el incremento de una hora de tratamiento, se obtiene un aumento del 16,21% en remoción de diclofenaco, alcanzando concentraciones aproximadas de 3,6 ppm con una eficiencia de 85;61% en remoción. Los datos experimentales se presentan en el Anexo 3.

**Figura 4.25.** Electrooxidación de diclofenaco (25 ppm);  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M,  $V = 50\text{mL}$ ,  $\text{pH} = 5,5$  y  $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$ , a  $4,4\text{ mA cm}^{-2}$ . a) curva degradación de DCF y b) constante cinética de degradación

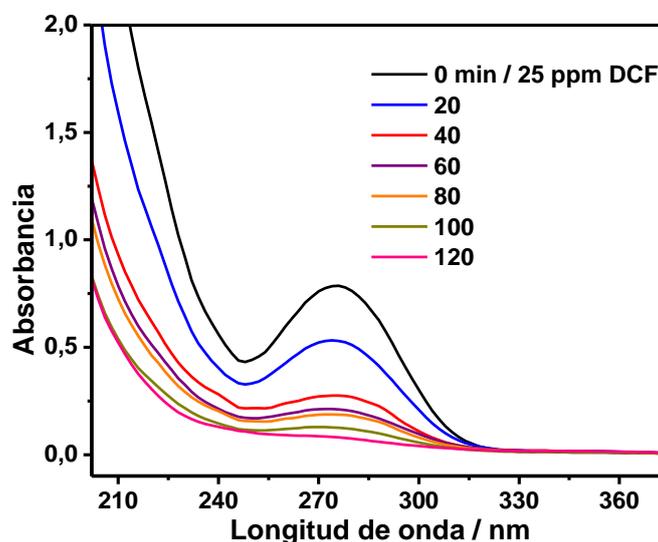


Elaboración: Sigcha, 2020

Gracias a la estructura molecular del diclofenaco existen ciertas transiciones electrónicas que hacen que el compuesto presente una banda de absorción en el UV a 276 nm (Rios, 2015). Con las muestras obtenidas cada 20 min durante la electrooxidación a  $4,4\text{ mA cm}^{-2}$ , se realizaron barridos de longitud de onda para verificar si existe variación de la absorción en la banda donde presenta señal el

compuesto. En la Figura 4.26 se presentan los espectros de absorción. Las tablas de con los valores de absorbancia, se encuentran en el Anexo 3.

**Figura 4.26.** Espectros de UV-Vis para degradación de diclofenaco por electrooxidación a 4,4 mA cm<sup>-2</sup>, durante 2h de tratamiento



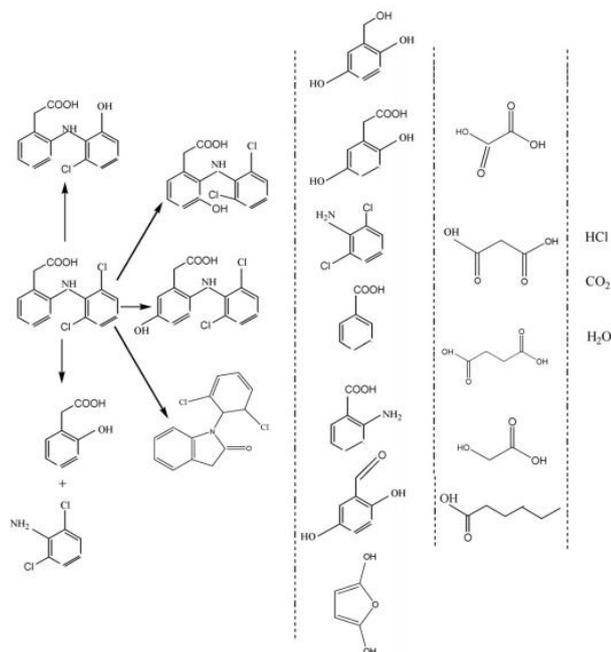
Elaboración: Sigcha, 2020

Se observa que la absorbancia de la banda de 276 nm disminuye conforme aumenta el tiempo de tratamiento, por tanto, se confirma la disminución de la concentración de diclofenaco en el medio, sin embargo, no es apreciable la generación de subproductos de degradación en los espectros. Por otra parte, se tiene que al cabo de las 2 h de tratamiento se tienen valores de 6,1 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> en DQO y de 3,3 mg L<sup>-1</sup> en COT.

Vinculado al seguimiento de la degradación, se realizó un control de conductividad, temperatura y pH durante el proceso. Los resultados demuestran que no existe un cambio significativo en la conductividad y temperatura de la solución al final del tratamiento. En cambio, el pH disminuye de 5,48 a un valor de 4,28 cuando se realiza la degradación durante 2 h. De acuerdo con el estudio de Zhao y sus colaboradores (2009), la concentración de diclofenaco disminuye gracias a la ruptura del enlace C–N, que permite la formación de algunos compuestos aromáticos. Así pues, conforme avanza la degradación de la molécula de diclofenaco se pueden formar intermediarios tales como 2,6 – dicloro benzenamina, ácido benzoico, 1-(2, 6– diclorociclohexa- 2,4-dienil) Indolin-2-ona, que después de su desaparición forman ácidos de cadena corta como ácido hidroxí-acético, ácido

2-hidroxi-propanoico, ácido malónico, ácido butanodioico, ácido hexanoico y ácido oxálico (Zhao et al., 2009). Por tanto, se concluye que existen productos ácidos que disminuyen el pH de la solución tratada. El mecanismo se observa en la Figura 4.27.

**Figura 4.27.** Propuesta de Zhao (2006) para el mecanismo de degradación de diclofenaco mediante electrooxidación



**Fuente:** (Zhao et al., 2009)

#### 4.2.4. ESTUDIO DE DEGRADACIÓN POR FOTOELECTROCATÁLISIS

Para el caso de la fotoelectrocatalisis solo fueron probadas 2 densidades de corriente. Se elige la densidad de 2,2 mA cm<sup>-2</sup> debido a que el potencial asociado se encuentra en el rango de potencial óptimo que fue previamente definido en la caracterización del electrodo modificado (Figura 4.21), y de 4,4 mA cm<sup>-2</sup>, por ser la más eficiente en la degradación mediante electrooxidación.

**Tabla 4.9.** Intensidad, densidad de corriente y potencial anódico para FEC

Intensidad A	Densidad de corriente mA cm <sup>-2</sup>	E <sub>ánodo</sub> V
0,010	2,2	2,49
0,020	4,4	2,61

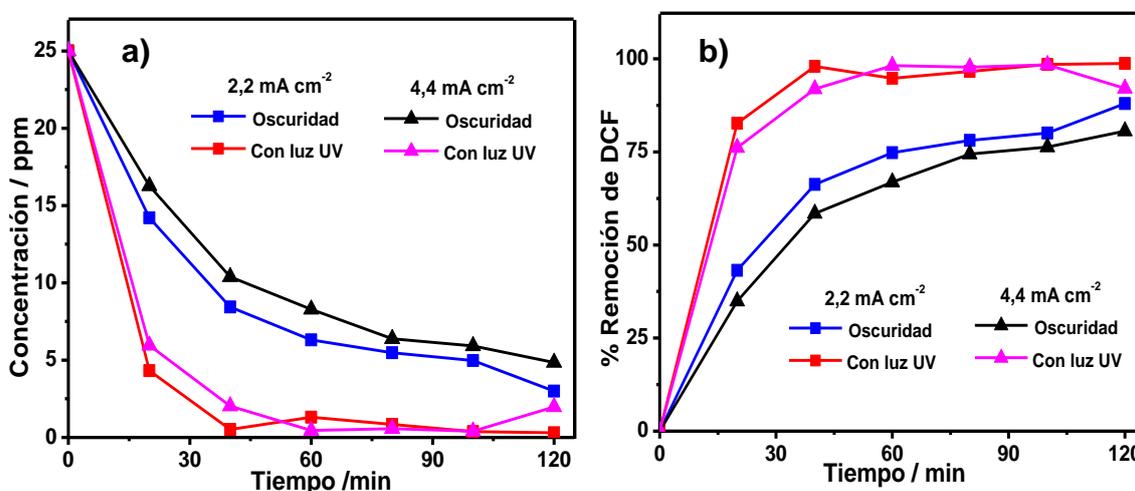
**Elaboración:** Sigcha, 2020

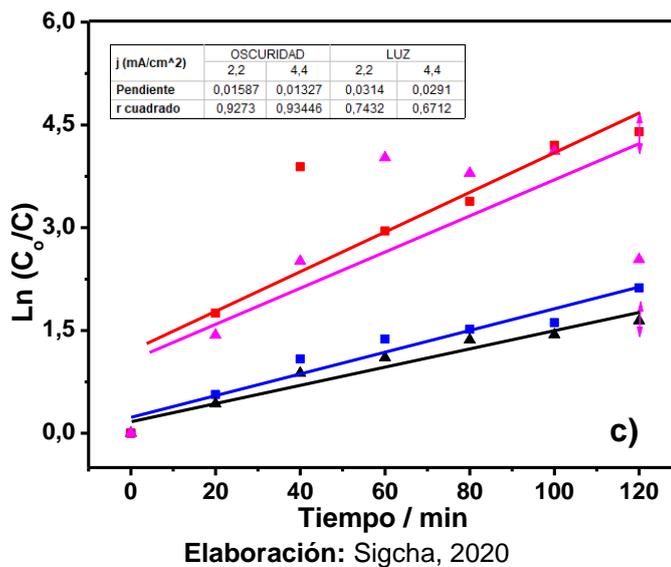
Como se observa en la Tabla 4.9, existe un pequeño incremento en el potencial anódico que se encuentra asociado a la intensidad de corriente proporcionada por la fuente de poder. Cuando se utiliza el electrodo modificado con iluminación ( $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ ) en el sistema, existe incremento aproximado de 0,04 V para la densidad de corriente de  $2,2 \text{ mA cm}^{-2}$ , en comparación al BDD. Por el contrario, para la corriente de  $4,4 \text{ mA cm}^{-2}$  no se observa incremento. Este pequeño incremento en el potencial anódico, puede contribuir a que el electrodo alcance un potencial que genere una mayor electrooxidación a menor densidad de corriente, disminuyendo a su vez el consumo energético (Wang & Xu, 2012).

Con las densidades antes mencionadas, se obtuvieron las curvas de degradación de diclofenaco en condiciones de oscuridad y bajo iluminación UV, para intervalos de tiempo de 20 min hasta las 2 h de tratamiento. Cabe mencionar que se incluyó el estudio en condiciones de oscuridad para comprobar si el incremento del área del electrodo contribuye a mejorar la capacidad de electrooxidación del contaminante.

En la Figura 4.28 se presenta el seguimiento de la degradación de diclofenaco y la eficiencia de tratamiento en condiciones de oscuridad e iluminación con el fotoánodo de  $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ , así como la constante cinética. Los datos se encuentran en el Anexo 4.

**Figura 4.28.** Degradación fotoelectrocatalítica (con  $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ ) de diclofenaco (25 ppm);  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M,  $V=50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH}=5,5$  y  $T=25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , a diferentes densidades de corriente. a) curva degradación b) eficiencia de remoción de DCF y c) constante cinética de degradación





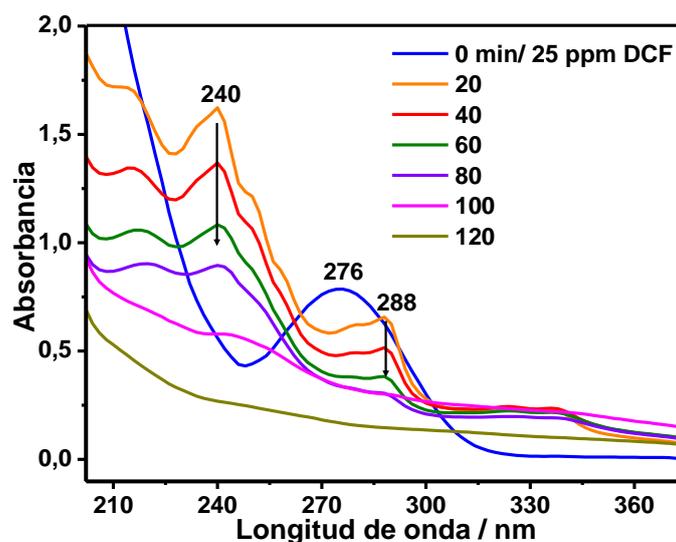
En las Figura 4.28 b y c, es apreciable la diferencia en remoción de DCF y en la constante cinética entre condiciones de oscuridad y luz, debido al aporte de la fotodegradación. Asimismo, se observa que al emplear una densidad de corriente de  $2,2 \text{ mA cm}^{-2}$  se logra alcanzar un 7,58 % más de remoción con respecto a una densidad de  $4,4 \text{ mA cm}^{-2}$ . Además, a  $2,2 \text{ mA cm}^{-2}$  se presenta una mayor velocidad de degradación, con una constante de cinética de  $0,0314 \text{ min}^{-1}$ .

A pesar de que a la densidad de corriente de  $4,4 \text{ mA cm}^{-2}$  se obtiene resultados más eficientes para la degradación mediante electrooxidación, se observa que esta densidad supera por poco, el sesgo de potencial óptimo de  $2,5 \text{ V}$  que se había determinado en la caracterización electroquímica, por tanto se produce una disminución en la eficiencia de remoción (Zarei & Ojani, 2016).

En las curvas de fotoelectro-degradación (Figura 4.28a), se tiene que para la densidad de  $2,2 \text{ mA cm}^{-2}$ , a un tiempo de 40 min, se alcanza una concentración menor a 1 ppm que representa una eficiencia del 98,50%. Sin embargo, a los 60 min de tratamiento se observa un pequeño incremento de la concentración. Esto se atribuye a la interferencia de un producto de fotodegradación que se confunde con la señal del diclofenaco, lo mismo se observa para la densidad de  $4,4 \text{ mA cm}^{-2}$  a las 2 h de tratamiento. Puesto que los resultados de fotoelectro-degradación son similares para las 2 densidades de corriente, se analiza la mineralización para  $2,2 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Durante la FEC, la solución de diclofenaco presenta un cambio de coloración. Se observa que aproximadamente a los 10 min de iniciado el proceso de tratamiento adquiere una coloración amarilla, que aumenta conforme avanza el tiempo de degradación. Las muestras degradadas a  $j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$ , se analizaron mediante espectrofotometría UV-Vis y sus espectros se presentan en la Figura 4.29.

**Figura 4.29.** Espectros de UV-Vis para degradación de diclofenaco por fotoelectrocatalisis, a  $2,2 \text{ mA cm}^{-2}$ , durante 2 h de tratamiento



Elaboración: Sigcha, 2020

Con base a la Figura 4. 28a y 29, se determina que, a los 20 min de tratamiento el 82,7% de DCF pasa a formar intermediarios de degradación, que causan una distorsión en el espectro del diclofenaco y presentan un pico de absorbancia a 240 y 288 nm. Puesto que la concentración de diclofenaco en este punto es muy baja (4,33 ppm), no se observa una señal a 276 nm.

Los espectros de absorción para fotoelectrocatalisis (Figura 4.29) difieren de los espectros obtenidos mediante electrooxidación (Figura 4.26). Este tipo de cambios espectrales se presenta debido al uso de la lámpara UV, por tanto, se tiene un mecanismo de degradación similar al de fotocatalisis.

El proceso de degradación puede iniciar a partir de la hidroxilación en el anillo, por fotociclación o por escisión del enlace C-N. Cada ruta conduce a la generación de diferentes derivados (Liu et al., 2019). Se toma como modelo el mecanismo de degradación de diclofenaco por fotocatalisis desarrollado por Calza (2006).

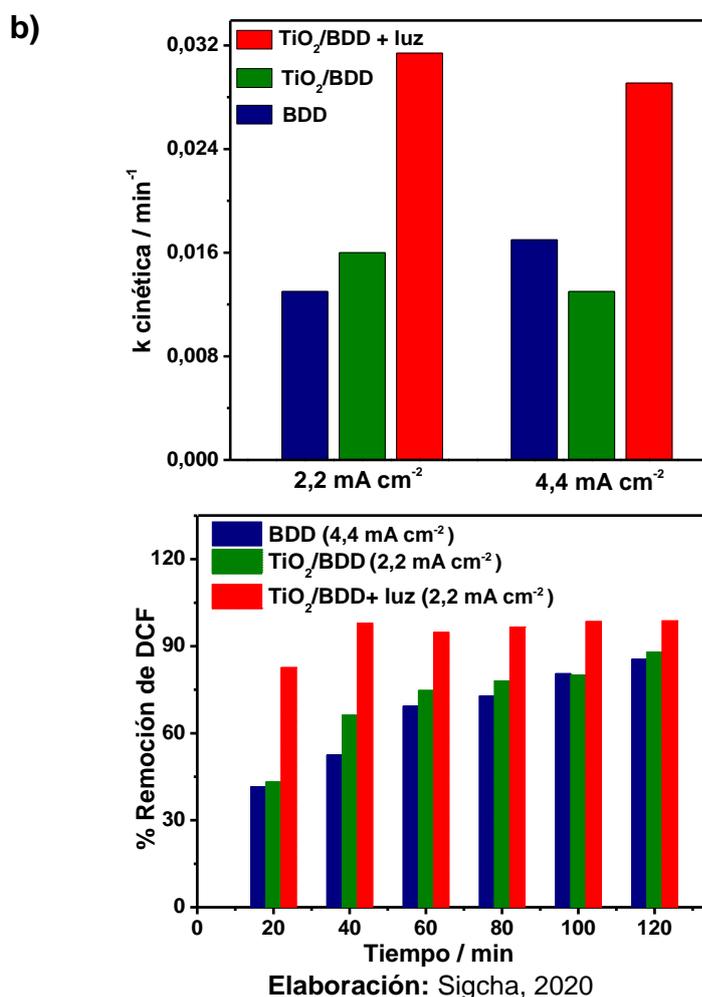


Al igual que en el proceso de electrooxidación, se realizó el seguimiento de los parámetros de conductividad, pH y temperatura. La conductividad no presenta cambio, sin embargo, para mantener el experimento a temperatura ambiente, fue necesario un control de la temperatura debido al uso de la lámpara. La temperatura se mantuvo en aproximadamente 27 °C. Por otra parte, el pH disminuye de 5,51 hasta un valor aproximado de 4,36, cuyo valor puede variar debido a la generación de ácido fórmico durante el proceso de degradación (Calza et al., 2006).

#### 4.2.5. DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN DE DICLOFENACO: ELECTROOXIDACIÓN vs. FOTOELECTROCATÁLISIS

Bajo las mismas condiciones experimentales, la degradación de cada proceso difiere en velocidad y eficiencia de degradación por influencia del electrodo utilizado y la densidad de corriente ( $j$ ) aplicada en el sistema, Figura 4.31.

**Figura 4.31.** Barras comparativas de a) constantes cinéticas de degradación para BDD y  $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ , y b) eficiencias de tratamiento para EO y FEC

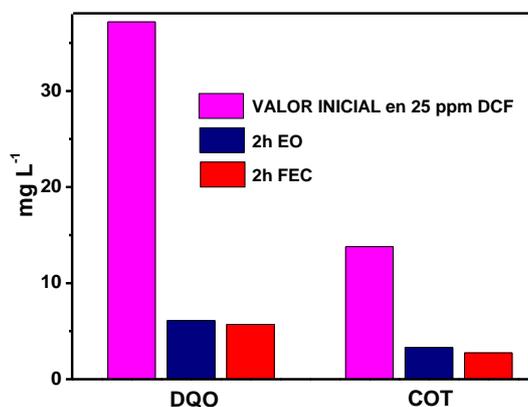


Cuando se modifica el electrodo ( $\text{TiO}_2/\text{BDD}$ ), se observa un incremento en la capacidad degradativa a densidades de corriente más bajas en comparación con el BDD. Al comparar la constante cinética del  $\text{TiO}_2/\text{BDD}$  en oscuridad ( $0,016 \text{ min}^{-1}$ ) y del BDD ( $0,013 \text{ min}^{-1}$ ), obtenida a la misma densidad de corriente ( $2,2 \text{ mA cm}^{-2}$ ) se tiene que la constante del  $\text{TiO}_2/\text{BDD}$  es 1,23 veces mayor a la constante del BDD, solo con la modificación; mientras que, gracias a la activación del electrodo y al aporte de la fotodegradación, la constante cinética para FEC es 2,34 veces mayor a la constante en EO. Por otro lado, se requiere de un incremento del doble de la densidad de corriente ( $4,4 \text{ mA cm}^{-2}$ ) para poder alcanzar mejores resultados de degradación con BDD. Así, la degradación a una densidad de corriente de  $2,2 \text{ mA cm}^{-2}$  en FEC y con una densidad de  $4,4 \text{ mA cm}^{-2}$  en EO, presentan valores de degradación más eficientes en cada uno de los procesos.

Cada proceso presenta un mecanismo diferente de degradación para el diclofenaco. En el caso de la FEC se logra un 98% de remoción de diclofenaco transcurridos tan solo 40 min de degradación, presentando una diferencia del 45,37% en comparación al proceso de electrooxidación. A pesar de ello, esta rápida disminución en la concentración de diclofenaco no hace referencia a la mineralización, sino a la rápida transformación del compuesto a otros intermediarios de degradación.

A fin de conocer la mineralización del diclofenaco que se alcanza con los 2 procesos de tratamiento, se midieron la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (COT) inicial y final, después de 2h de degradación, Figura 4.32.

**Figura 4.32.** Valores de DQO y COT después de 2h de tratamiento para EO y FEC



Elaboración: Sigcha, 2020

**Tabla 4.10.** Valores de eficiencia de remoción de diclofenaco (DCF), DQO y COT en 2 h de tratamiento por EO y FEC

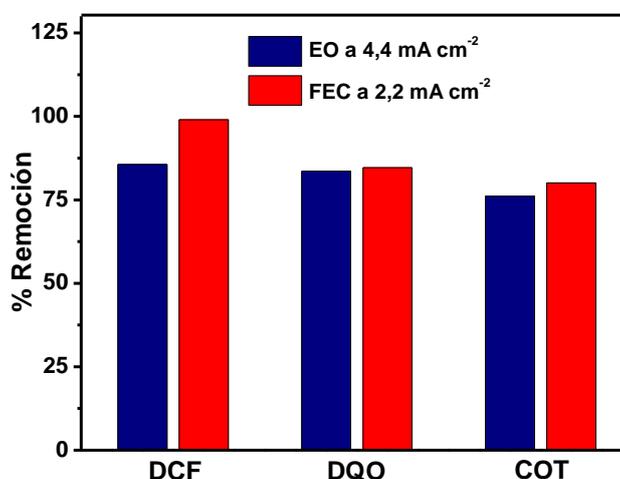
POA	j mA cm <sup>-2</sup>	% de Remoción		
		DCF	DQO	COT
Electrooxidación (BDD)	4,4	85,61	83,60	76,09
Fotoelectrocatalisis (TiO <sub>2</sub> /BDD + luz)	2,2	98,50	84,68	80,07

Elaboración: Sigcha, 2020

A partir de estos valores se obtuvieron los valores de eficiencia de remoción de demanda química de oxígeno y de carbono orgánico total, en la Tabla 4.10 se presenta el resumen de eficiencias y en la Figura 4.33 se presenta los gráficos de barras correspondientes.

Al comparar las eficiencias luego de 2 h de tratamiento, se determina que gracias al empleo del fotoánodo de diamante dopado con boro modificado con dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>/BDD), en el proceso de fotoelectrocatalisis con luz UV, se puede alcanzar una buena eficiencia de mineralización de diclofenaco. A partir de la remoción completa de DCF, se forman varios intermediarios de degradación cuya eficiencia de remoción para demanda química de oxígeno alcanza el 84,68 % y para el carbono orgánico total el 80,07%.

**Figura 4.33.** Eficiencias de remoción de DCF, DQO y COT después de 2h de tratamiento para EO y FEC



Elaboración: Sigcha, 2020

En resumen, el proceso FEC presenta ventaja sobre el proceso de EO en relación a las eficiencias de remoción basadas en la densidad de corriente necesaria para la degradación, por tanto, se observa una diferencia en la remoción final del 14% aproximadamente para el diclofenaco, del 1,1% en la DQO y del 4 % para el COT al utilizar la mitad de la densidad de corriente. Cabe considerar que al obtener intermediarios de degradación que causan coloración en el proceso de FEC, la eficiencia de tratamiento puede disminuir debido que el color puede causar interferencia en el paso de luz, que permite a su vez la activación del fotoánodo durante el proceso de degradación (López-Ojeda, Vargas-Zavala, Gutiérrez-Lara, Ramírez-Zamora, & Durán-Moreno, 2011). Por tanto, para este contaminante sería de gran utilidad incluir el estudio toxicológico para determinar si es necesario alcanzar la mineralización del compuesto o si es posible disminuir el tiempo de tratamiento.

### 4.3. CONSUMO ENERGÉTICO Y COSTOS

#### 4.3.1 CONSUMO DE ESPECÍFICO DE ENERGÍA EN LOS PROCESOS DE ELECTROOXIDACIÓN Y FOTOELECTROCATÁLISIS

Los procesos de EO y FEC son tratamientos electroquímicos por tanto requieren de la aplicación constante de una corriente eléctrica para la generación de radicales durante la electrólisis (Abbar & Abbas, 2018). Al relacionar los parámetros eléctricos del sistema (intensidad de corriente y potencial de celda) con el volumen de agua tratada se calcula el consumo específico de energía eléctrica para el tratamiento de 25 ppm de DCF por un periodo de 2h. Los valores se presentan en la Tabla 4.11.

**Tabla 4.11.** Valores de consumo específico de energía, por unidad de volumen de agua y de masa de diclofenaco

POA	$j$ mA cm <sup>-2</sup>	$i$ A	$E_{\text{celda}}$ V	$\Delta$ COT	CE kWh m <sup>-3</sup>	CE <sub>COT</sub> kWh (g COT) <sup>-1</sup>
EO	4,4	0,02	4,29	10,5	3,43	0,33
FEC	2,2	0,01	3,88	11,05	1,55	0,14

Elaboración: Sigcha, 2020

Los valores presentados en la tabla hacen referencia al consumo obtenido al conectar el sistema a la fuente de poder. Como se esperaba, la electrooxidación

presenta un consumo superior en la energía que suministra la fuente, el proceso de FEC presenta  $1,9 \text{ kWh m}^{-3}$  menos de consumo energético. Además, se observa que se requiere  $0,21 \text{ kWh (g COT)}^{-1}$  menos de consumo de energía para remover una mayor cantidad de masa de diclofenaco mediante FEC.

Al considerar el consumo de energía por concepto de iluminación en el sistema fotoelectrocatalítico para una lámpara de 25 W, se tiene un valor de 0,04 kWh. Se estima que para un modelo de un metro cúbico de agua, se requeriría de 5 lámparas UV de 25 W de 70 cm para alcanzar una intensidad lumínica similar, por tanto, se calcula un total de  $0,25 \text{ kWh m}^{-3}$ . Al adicionar este valor al consumo específico obtenido en la Tabla 4.11, se tiene un consumo total del sistema fotoelectrocatalítico de  $1,8 \text{ kWh m}^{-3}$ . Para una mejor estimación del consumo energético por iluminación, podrían llevarse a cabo ensayos de optimización.

#### 4.3.2 ESTIMACIÓN DEL COSTO DE TRATAMIENTO PARA LOS POAs

El costo de tratamiento de los POAs se estima en base al consumo específico de energía eléctrica en cada sistema, expresado por unidad de volumen de agua tratada, y la tarifa de energía eléctrica fijada para el sector industrial por La Empresa Eléctrica Quito S.A. ( $0,078 \text{ USD (kWh)}^{-1}$ ). El costo obtenido representa una estimación para la mineralización de 25 ppm de diclofenaco en un metro cúbico de agua.

En la Tabla 4.12 se presentan los costos de tratamiento de acuerdo al empleo de electrooxidación y fotoelectrocatalisis.

**Tabla 4.12.** Costo de tratamiento de los sistemas de EO y FEC para el tratamiento de diclofenaco

POA	$j$ $\text{mA cm}^{-2}$	$CE_{\text{total}}$ $\text{kWh m}^{-3}$	Costo $\text{USD m}^{-3}$
OE	4,4	3,43	0,27
FEC	2,2	1,80	0,14

Elaboración: Sigcha, 2020

Como se observa en la Tabla 4.12, los dos procesos presentan bajos costos para el tratamiento de un metro cúbico de agua, debido a que solo requieren de energía eléctrica para su funcionamiento, una vez que el sistema se encuentra implementado.

Gracias al uso del sistema fotoelectrocatalítico se puede reducir los costos por consumo de energía eléctrica, a pesar de la utilización de lámparas UV. Se observa una diferencia de 0,13 USD m<sup>-3</sup> entre el costo de electrooxidación y fotoelectrodegradación, misma que se encuentra directamente vinculada con el menor requerimiento de intensidad de corriente en el sistema FEC.

Al contar con un costo de tratamiento aproximado de 0,14 USD m<sup>-3</sup>, se puede decir el fotoánodo de TiO<sub>2</sub>/BDD es viable para el desarrollo de modelos de fotoelectrodegradación a escala pre-piloto. Este tipo de escala permitirá definir costos de insumos, acondicionamiento e instalación del sistema, que complementen el análisis de factibilidad para un escalamiento a un sistema de tratamiento de agua a nivel industrial.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 CONCLUSIONES

- Al emplear la técnica de deposición electroforética para la modificación de los electrodos, se observa que la masa de  $\text{TiO}_2$  incrementa de manera proporcional al tiempo de deposición y a la concentración de semiconductor en la suspensión. Con una suspensión de 1,25% P/V  $\text{TiO}_2$  en 15 s, se logra depositar 1,7 mg de  $\text{TiO}_2$ , incrementando 2,2 mg en promedio cuando se duplica la concentración de la suspensión (2,5%) y 7,6 g en promedio cuando se cuadruplica la concentración (5%).
- El electrodo de  $\text{TiO}_2/\text{BDD}$  presenta mejor actividad electroquímica que el BDD gracias al incremento de área mediante la modificación. Esto se ve reflejado en el aumento de la respuesta de oxidación - reducción del par redox ferri/ferro en la voltametría cíclica obtenida para los electrodos con depósito.
- El depósito formado en 15 s con una suspensión de 2,5% P/V  $\text{TiO}_2$  presentó un incremento de  $0,1145 \text{ mA cm}^{-2}$  en la respuesta de oxidación, en relación con el BDD, por lo que se escogió como el óptimo para los fines de esta investigación. Este depósito es claramente observable a simple vista y con base a la caracterización morfológica metodológica se deduce que la altura de promedio de la película es de  $9,17 \mu\text{m}$ .
- La fotoelectrocatalisis resulta más eficiente que la electrooxidación. La FEC alcanza eficiencias de remoción del 98,5% para diclofenaco, del 84,68% para la DQO y del 80,07% para el COT, mientras que la EO alcanza eficiencias de remoción del 85,61% para diclofenaco, del 84,68% para la DQO y del 76,09% para el COT, en 2 horas de tratamiento.
- Existe una diferencia en las rutas de degradación que sigue cada POA. Esto se evidencia en los espectros UV-Vis que presentan las muestras degradadas. Para el caso de la FEC se observa que a los 20 min de tratamiento el DCF pasa a formar intermediarios de degradación, que causan

una distorsión en el espectro del diclofenaco y presentan picos de absorbancia a 240 y 288 nm.

- Se observa que para alcanzar las mejores eficiencias de degradación en FEC se requiere de la mitad de intensidad de corriente que se emplea en EO, por tanto, se observa un menor consumo energético que a su vez se ve reflejado en el costo de tratamiento. Se obtiene una diferencia de 0,14 USD m<sup>-3</sup> entre el costo de tratamiento mediante fotoelectrocatalisis y electrooxidación.
- El tratamiento mediante FEC presenta una ventaja con respecto a otros métodos de tratamiento de diclofenaco, debido a que este es un tipo de tratamiento de fácil operación, bajo costo de tratamiento y además no genera residuos.

## 5.2 RECOMENDACIONES

- Complementar el estudio sobre caracterización del electrodo mediante la inclusión de ensayos de vida acelerada para determinar el tiempo que dura el depósito en superficie y el cambio de la actividad fotoelectrocatalítica cuando eso sucede.
- Realizar la identificación de los intermediarios de degradación que se generan durante el proceso de fotoelectrocatalisis para definir los subproductos obtenidos y comprender mejor el mecanismo de degradación.
- Se requiere de estudios toxicológicos complementarios para definir la toxicidad de los subproductos que se generan y determinar si es necesario llegar a la mineralización completa del compuesto o si se puede disminuir el tiempo de tratamiento.
- Estudiar la eficiencia de esta tecnología de tratamiento en muestras de agua más complejas. Se recomienda realizar ensayos de degradación con otro fármaco modelo y con una mezcla de fármacos.
- Para continuar con la investigación, es necesario realizar el escalamiento del sistema de tratamiento fotoelectrocatalítico a nivel pre-piloto, para conocer el comportamiento bajo diferentes flujos de agua y el costo de implementación que defina su aplicación en plantas de tratamiento.

- Mejorar la irradiación de luz y el control de temperatura en el sistema, para desarrollar un mecanismo más eficiente que permitirá mejorar los resultados en modelos de mayor escala.
- Los futuros estudios pueden ser encaminados a emplear  $\text{TiO}_2$  modificado, a fin de poder alcanzar la fotoelectrocatalisis con luz solar, de manera que permita una reducción de costos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbar, A. H., & Abbas, A. S. (2018). A kinetic study of oxalic acid electrochemical oxidation on a manganese dioxide rotating cylinder anode. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 36 (5), pp. 325 – 337. <https://doi.org/10.4152/pea.201805325>
- Acevedo, A. L. (2015). Estudio de la fotocatalisis heterogénea solar para tratar un efluente contaminado con productos farmacéuticos: Ibuprofeno, Diclofenaco y Sulfametoxazol, *Escuela Politécnica Nacional*. Recuperado de <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/10366/3/CD-6165.pdf>
- Arbeláez, P. A. (2016). Contaminantes emergentes en aguas residuales y de río y fangos de depuradora, *Universitat Rovira I Virgili*. Recuperado de <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/334397/TesisPaula.pdf?sequence>
- ARCONEL. (2019). Pliego tarifario para las empresas eléctricas de distribución codificado. *Resolución Nro. ARCONEL - 035/19*.
- Baeza, A., & García, A. (2011). Principios de Electroquímica Analítica. *Electroquímica UNAM*, pp. 1 – 80.
- Banerjee, S., Pillai, S. C., Falaras, P., O'shea, K. E., Byrne, J. A., & Dionysiou, D. D. (2014). New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (15), pp. 2543 – 2554. <https://doi.org/10.1021/jz501030x>
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Segunda Edición. pp. 236 - 243
- Besra, L., & Liu, M. (2007). A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, 52 (1), pp.1 – 61. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>
- Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T., de Brito, J. F., Brugnera, M., & Zanoni, M. (2015). Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to

- Energy Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 6 (5), pp. 415 – 441. <https://doi.org/10.1007/s12678-015-0259-9>
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2014). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>
- Brogden, R. N., Heel, R. C., Pakes, G. E., Speight, T. M., & Avery, G. S. (1980). Diclofenac Sodium: A Review of its Pharmacological Properties and Therapeutic Use in Rheumatic Diseases and Pain of Varying Origin. *Drugs*, 20 (1), pp. 24 – 48. <https://doi.org/10.2165/00003495-198020010-00002>
- Calza, P., Sakkas, V. A., Medana, C., Baiocchi, C., Dimou, A., Pelizzetti, E., & Albanis, T. (2006). Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67 (3–4), pp. 197 – 205. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.04.021>
- Cao, D., Wang, Y., & Zhao, X. (2017). Combination of photocatalytic and electrochemical degradation of organic pollutants from water. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 6, pp. 78 – 84. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.05.007>
- Castillo, J., Laborda, F., Jiménez, J., Salcedo, N., & Caixach, J. (2016). *Contaminantes emergentes en el siglo XXI*. Recuperado de [http://iuca.unizar.es/sites/default/files/intranet/2016/Presentaciones UIMP / Dossier resumenes Contaminantes Emergentes.pdf](http://iuca.unizar.es/sites/default/files/intranet/2016/Presentaciones%20UIMP/Dossier%20resumenes%20Contaminantes%20Emergentes.pdf)
- Chan, L. Y., Chiu, P. Y., Siu, S. S. N., & Lau, T. K. (2001). A study of diclofenac-induced teratogenicity during organogenesis using a whole rat embryo culture model. *Human Reproduction*, 16 (11), pp. 2390 – 2393. <https://doi.org/10.1093/humrep/16.11.2390>
- Chen, G., Den Braver, M. W., Van Gestel, C. A. M., Van Straalen, N. M., & Roelofs, D. (2015). Ecotoxicogenomic assessment of diclofenac toxicity in soil.

- Environmental Pollution*, 199, pp. 253 – 260. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.032>
- Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39(11–12), pp. 1857 – 1862. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85175-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1)
- Comninellis, C., & Chen, G. (2010). Electrochemistry for the environment. In *Electrochemistry for the Environment*. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68318-8>
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S., Poullos, I., & Mantzavinos, D. (2008). Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83, pp. 769 – 776. <https://doi.org/10.1002/jctb.1873>
- Corni, I., Ryan, M. P., & Boccaccini, A. R. (2008). Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (7), pp. 1353 – 1367. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.011>
- Correia, A., & Marcano, L. (2015). Presencia y eliminación de compuestos farmacéuticos en plantas de tratamientos de aguas residuales. Revisión a nivel mundial y perspectiva nacional. *Boletín de Malariología y Salud Ambiental*, 55(1), pp. 1 – 18.
- Daghrir, R., Drogui, P., & Robert, D. (2012). Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 238, pp. 41 – 52. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.04.009>
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214 (6), pp. 442 – 448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>

- Ferrari, B., Paxéus, N., Giudice, R. Lo, Pollio, A., & Garric, J. (2003). Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55(3), pp. 359 – 370. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(02\)00082-9](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(02)00082-9)
- Fornstedt, T., Forssén, P., & Westerlund, D. (2015). Basic HPLC Theory and Definitions. *Analytical Separation Science*, pp. 1 – 24. <https://doi.org/10.1002/9783527678129.assep001>
- Garcés, L., Mejía, E., & Santamaría, J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1), pp. 83–92.
- Gil, M., Soto, A., Usma, J., & Gutiérrez, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), pp. 52–73.
- Groenen Serrano, K. (2018). Indirect Electrochemical Oxidation Using Hydroxyl Radical, Active Chlorine, and Peroxodisulfate. In *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813160-2.00006-7>
- Guo, L., & Chen, G. (2007). High-quality diamond film deposition on a titanium substrate using the hot-filament chemical vapor deposition method. *Diamond and Related Materials*, 16(8), pp. 1530 – 1540. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.12.016>
- Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, pp. 5 – 17. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0388.1936.tb00094.x>
- Heberer, T., & Feldmann, D. (2005). Contribution of effluents from hospitals and private households to the total loads of diclofenac and carbamazepine in municipal sewage effluents - Modeling versus measurements. *Journal of Hazardous Materials*, 122(3), pp. 211 – 218. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.007>

- Hernando Ortega, N. (2017). Estudio de la eliminación de Diclofenaco en aguas residuales mediante fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub>. *Repositorio Insitucional: Uvadoc.Uva.Es*, 84. Recuperado de <http://uvadoc.uva.es/handle/10324/26959>
- Ibrahim, U., & Halim, A. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 9, pp. 1 – 12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>
- Infac. (2016). Farmacontaminación. Impacto ambiental de los medicamentos. *Infac*, 24(10), pp. 60 – 61. Recuperado de [http://files.sld.cu/medicamentos/files/2017/01/INFAC\\_Vol\\_24\\_n\\_10\\_farmacontaminacion.pdf](http://files.sld.cu/medicamentos/files/2017/01/INFAC_Vol_24_n_10_farmacontaminacion.pdf)
- Ipohorski, M., & Bozzano, P. b. (2013). Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): en la Caracterización de Materiales. *Ciencia e Investigacion*, 63(3), pp.43 – 53. <https://doi.org/10.1093/nq/s10-IV.96.358-a>
- Jiménez, C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmaceuticos. *Revista Lasallista de Investigacion*, 8(2), pp. 143 – 153.
- Kapałka, A., Fóti, G., & Comninellis, C. (2010). Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment. *Electrochemistry for the Environment*, pp. 1 – 23. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-68318-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-68318-8_1)
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(2), pp. 402 – 417. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.009>
- Lan, Y., Lu, Y., & Ren, Z. (2013). Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*, 2(5), pp. 1031 – 1045. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>

- Liu, W., Li, Y., Liu, F., Jiang, W., Zhang, D., & Liang, J. (2019). Visible-light-driven photocatalytic degradation of diclofenac by carbon quantum dots modified porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Mechanisms, degradation pathway and DFT calculation. *Water Research*, 151, pp. 8 – 19. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.084>
- Lonappan, L., Pulicharla, R., Rouissi, T., Brar, S. K., Verma, M., Surampalli, R. Y., & Valero, J. R. (2016). Diclofenac in municipal wastewater treatment plant: Quantification using laser diode thermal desorption - atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry approach in comparison with an established liquid chromatography - electrospray ionizat. *Journal of Chromatography A*, 1433, pp. 106 – 113. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.030>
- López-Ojeda, G. C., Vargas-Zavala, A. V., Gutiérrez-Lara, M. R., Ramírez-Zamora, R. M., & Durán-Moreno, A. (2011). Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4 - clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO<sub>2</sub>. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 27(1), pp. 75 – 84.
- Lüllmann, H., Mohr, K., & Hein, L. (2010). *FARMACOLOGÍA. Texto y Atlas* (Sexta Edición). Madrid, España: Editorial Medica Panamericana.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), pp. 1 – 59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Malviya, R., Bansal, V., Pal, O., & Sharma, P. (2010). High Performance Liquid Chromatography: A short review. *Journal of Global Pharma Technology*, 2(5), pp. 22 – 26.
- Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.-A., Rodrigo, M. A., & Comninellis, C. (2003). Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(3). <https://doi.org/10.1149/1.1553790>

- Martínez-Huitle, C. A., & Andrade, L. S. (2011). Electrocatalysis in wastewater treatment: Recent mechanism advances. *Química Nova*, 34(5), pp. 850 – 858. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000500021>
- Martínez, C., Canle, M., Fernández, M. I., Santaballa, J. A., & Faria, J. (2011). Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(1 – 2), pp. 110 – 118. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.07.003>
- Martínez, W., & Fernández, A. (2005). Caracterización estructural y electroquímica de electrodos de Ni:Zn:S obtenidos por electrodeposición y baño químico para su empleo en electrolizadores alcalinos. *Superficies y Vacío*, 18(2), pp. 14 – 19.
- Méndez, E., González-Fuentes, M. A., Rebollar-Perez, G., Méndez-Albores, A., & Torres, E. (2017). Emerging pollutant treatments in wastewater: Cases of antibiotics and hormones. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 52(3), pp. 235 – 253. <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1253391>
- Michaud, P. A., Panizza, M., Ouattara, L., Diaco, T., Foti, G., & Comninellis, C. (2003). Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(2), pp. 151–154. <https://doi.org/10.1023/A:1024084924058>
- Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>. *Avances en Química*, (12). Recuperado de [www.saber.ula.ve/avancesenquimica](http://www.saber.ula.ve/avancesenquimica)
- Nyongesa, F., & Aduda, B. (2017). Electrophoretic Deposition of Titanium Dioxide Thin Films for Photocatalytic Water Purification Systems. *Advances in Materials*, 6(4), pp. 31 – 37. <https://doi.org/10.11648/j.am.20170604.11>
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination

- A review. *Science of the Total Environment*, 409(20), pp. 4141 – 4166.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>
- Pacheco, M. (2018). *Estudio de las condiciones cinéticas para la generación de especies oxidantes en un sistema TiO<sub>2</sub>/ BDD y su aplicación en la degradación de colorantes tipo azo*. Universidad de Guanajuato.
- Pacheco, Martin, Rodríguez, O., Wrobel, K., Navarro, R., Nava, J. L., & Peralta, J. M. (2018). Improvement of the Degradation of Methyl Orange Using a TiO<sub>2</sub> /BDD Composite Electrode to Promote Electrochemical and Photoelectro-Oxidation Processes. *International Journal of Electrochemical Science*, 13, pp. 11549 – 11567. <https://doi.org/10.20964/2018.12.70>
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12), pp. 6541 – 6569.  
<https://doi.org/10.1021/cr9001319>
- Peleyeju, M. G., & Arotiba, O. A. (2018). Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4(10), pp. 1389–1411. <https://doi.org/10.1039/C8EW00276B>
- Randall, C. A., Van Tassel, J., Hitomi, A., Lanagan, M., Daga, A., & Basu, R. N. (2000). Usos del Dispositivo Electrocerámico de Deposición Electroforética. *Journal of Materials Education*. *Journal of Materials Education*, 22, pp. 133 – 148.
- Reinoso, J. del C., Serrano, C. Y., & Orellana, D. F. (2017). Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. *Revista de La Facultad de Ciencias Médicas de La Universidad de Cuenca*, 35(2), pp. 55 – 59. Recuperado de <https://publicaciones.ucuenca.edu.ec/ojs/index.php/medicina/article/view/1723>
- Rios, Y. (2015). Espectroscopia UV-Visible. Recuperado de Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM). Recuperado de: <http://www.yolanda-rios.net/materiales/UVTeoria.pdf>

- Rosenfeld, P. E., & Feng, L. G. H. (2011). Emerging Contaminants. *Risks of Hazardous Wastes*, pp. 215 – 222. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4377-7842-7.00016-7>
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., & Negele, R. D. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 68(2), pp. 141 – 150. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2004.03.014>
- Stierlin, H., & Faigle, J. W. (1979). Biotransformation of diclofenac sodium (voltaren®) in animals and in man.: II. Quantitative determination of the unchanged drug and principal phenolic metabolites, in urine and bile. *Xenobiotica*, 9(10), pp. 611 – 621. <https://doi.org/10.3109/00498257909042328>
- Swain, G. M., & Ramesham, R. (1993). The Electrochemical Activity of Boron-Doped polycrystalline Diamond Thin Film Electrodes. *Analytical Chemistry*, 65(4), pp. 345 – 351. <https://doi.org/10.1021/ac00052a007>
- Swan, G. E., Cuthbert, R., Quevedo, M., Green, R. E., Pain, D. J., Bartels, P., Wolter, K. (2006). Toxicity of diclofenac to Gyps vultures. *Biology Letters*, 2 (2), pp. 279 – 282. <https://doi.org/10.1098/rsbl.2005.0425>
- Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes en Aguas: Metabolitos de Fármacos. Una Revisión. *Revista Facultad De Ciencias Básicas*, 10(1), pp. 80 – 101. <https://doi.org/https://doi.org/10.18359/rfcb.341>
- Triebkorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Kohler, H. R., & Schwaiger, J. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *AQUATIC TOXICOLOGY*, 68(2), pp. 151 – 166. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2004.03.015>
- US Pharmacopeia. (2019). Diclofenaco sódico: tabletas de liberación retardada. *Monografías Oficiales USP 42 - NF 37*, (1), pp. 1381 - 1384.
- Valenzuela, W., & La Rosa-Toro, A. (2015). Preparación, caracterización y

- evaluación de la estabilidad electroquímica de electrodos  $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4 - x \text{IrO}_2$ . *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 81(2), pp. 148 – 159. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v81i2.25>
- Van den Brandhof, E. J., & Montforts, M. (2010). Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(8), pp. 1862 – 1866. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.08.031>
- Verma, D. S., Khan, L. U., Kumar, S., & Khan, S. B. (2018). Handbook of Materials Characterization. In *Springer International Publishing AG*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2>
- Wang, J. (2000). Cyclic Voltammetry. *Analytical Electrochemistry*, Segunda Edición. pp. 28 - 32, Wiley-VCH (Ed).
- Wang, J. L., & Xu, L. J. (2012). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(3), pp. 251 – 325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>
- WHO (2011). World Health Organization (WHO), Pharmaceuticals in drinking water: public health and environment water, sanitation, hygiene and health, Geneva, WHO / HSE / WSH / 11.05. <https://doi.org/10.1331/JAPhA.2010.09186>
- WHO (2019). Quality specifications for pharmaceutical substances and dosage forms together with supporting general methods for analysis: High-performance liquid chromatography. *The International Pharmacopoeia*, Novena edición, pp. 1 – 9.
- Zarei, E., & Ojani, R. (2016). Fundamentals and some applications of photoelectrocatalysis and effective factors on its efficiency: A review. *Journal of Solid State Electrochemistry*. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3385-2>
- Zarei, E., & Ojani, R. (2017). Fundamentals and some applications of photoelectrocatalysis and effective factors on its efficiency: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21, pp. 305 – 336. <https://doi.org/10.1007/s10008>

-016-3385-2

- Zhang, Y., Geißen, S. U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), pp. 1151 – 1161. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>
- Zhao, X., Hou, Y., Liu, H., Qiang, Z., & Qu, J. (2009). *Electrochimica Acta Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond : Kinetics and mechanism*. 54, pp. 4172 – 4179. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.059>
- Žilnik, L. F., Jazbinšek, A., Hvala, A., Vrečer, F., & Klamt, A. (2007). Solubility of sodium diclofenac in different solvents. *Fluid Phase Equilibria*, 261(1–2), pp. 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.020>

## **ANEXOS**

**ANEXO 1**  
**CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE DEPÓSITOS**

A partir de los gráficos de caracterización electroquímica (Figura 4.19) se obtuvieron los valores de intensidad de pico (anódico y catódico) y potenciales asociados (anódico y catódico), mismos que se ubican en la siguiente tabla:

**Tabla A1- 1. Valores de intensidad de pico anódico y catódico y relaciones**

Electrodo	$i_p^a$	$i_p^c$	$i_p^a/i_p^c$	$i_p^c/i_p^a$	$E_p^a$	$E_p^c$	$\Delta E$
BDD	0,00187	-0,00150	1,25	0,80	0,333	0,157	0,1760
A15	0,0015	-0,0014	1,08	0,92	0,322	0,115	0,207
B15	0,0018	-0,0013	1,30	0,77	0,333	0,141	0,192
C15	0,0015	-0,0012	1,19	0,84	0,332	0,133	0,199
D20	0,0016	-0,0014	1,16	0,87	0,314	0,128	0,186
E20	0,0017	-0,0013	1,25	0,80	0,333	0,139	0,194
F20	0,0017	-0,0013	1,28	0,78	0,337	0,159	0,178

**Elaboración:** Sigcha, 2020

En los resultados se presenta los valores de la cinética de transferencia de electrones obtenidos para cada depósito a partir de los perfiles voltamétricos., para ello se utilizan la ecuación para sistemas cuasi-reversibles (Bard & Faulkner, 2001).

$$\Psi = \frac{\left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{\alpha/2} k^o}{(\pi D_o f v)^{1/2}}$$

**Tabla A1- 2. Coeficientes de difusión para temperaturas cercanas a 25°C**

Substance	Medium	T/°C	$10^5 D/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	aq. 0.1 M KCl	25	0.76
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	aq. 1.0 M KCl	25	0.76
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	aq. 0.1 M KCl	25	0.65
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	aq. 1.0 M KCl	25	0.63
Cd <sup>2+</sup>	aq. 0.1 M KCl	25	0.70
Cd	Hg	25	1.5
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	aq. 0.1 M NaTFA	RT	0.67
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	aq. 0.09 M phosphate	RT	0.53
Ferrocene	MeCN, 0.5 M TBABF <sub>4</sub>	RT	1.7
Ferrocene	MeCN, 0.6 M TEAP	RT	2.0
Ferrocene	MeCN, 0.1 M TEAP	RT	2.4
Stilbene	DMF, 0.5 M TBAI	RT	0.80

**Fuente:** (Bard & Faulkner, 2001)

**Tabla A1-3. Valores de  $\Psi$  de acuerdo a  $\Delta E$  a 25 °C**

$\psi$	$E_{pa} - E_{pc}$ mV
20	61
7	63
6	64
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0.75	92
0.50	105
0.35	121
0.25	141
0.10	212

<sup>a</sup>For a one-step, one-electron process with  $E_a = E_p - 112.5/n$  mV and  $\alpha = 0.5$ .

**Fuente:** (Bard & Faulkner, 2001)

**Tabla A1-4. Valor de  $\Psi$  y coeficiente de transferencia de electrones para los depósitos**

<b>Electrodo</b>	<b><math>\Psi</math></b>	<b><math>k^0</math> cm s<sup>-1</sup></b>	<b><math>k^0 \times 10^{-3}</math> cm s<sup>-1</sup></b>
BDD	0,10	0,00099	0,99
A <sub>15</sub>	0,12	0,00119	1,19
B <sub>15</sub>	0,11	0,00109	1,09
C <sub>15</sub>	0,13	0,00129	1,29
D <sub>20</sub>	0,12	0,00116	1,16
E <sub>20</sub>	0,15	0,00144	1,44
F <sub>20</sub>	0,10	0,00099	0,99

**Elaboración:** Sigcha, 2020

**ANEXO 2**  
**RESULTADOS DE DEGRADACIÓN POR EO A DIFERENTES DENSIDADES DE**  
**CORRIENTE**

A continuación, se presentan las tablas de datos de registro de degradación por electrooxidación, hasta 1h de tratamiento a 4 densidades de corriente:

- $i = 0,005 \text{ A}$ ,  $j = 1,1 \text{ mA cm}^{-2}$
- $i = 0,010 \text{ A}$ ,  $j = 2,2 \text{ mA cm}^{-2}$
- $i = 0,020 \text{ A}$ ,  $j = 4,4 \text{ mA cm}^{-2}$
- $i = 0,030 \text{ A}$ ,  $j = 6,7 \text{ mA cm}^{-2}$

**Tabla A2- 1. Seguimiento de degradación para  $i = 0,005 \text{ A}$ ,  $j = 1,11 \text{ mA cm}^{-2}$**

Tiempo min	$E_{\text{celda}}$ V	$E_{\text{anód}}$ V	pH	Cond $\mu\text{s cm}^{-1}$	M1 ppm	M2 ppm	Prom ppm
10	3,61	2,28	4,42	10,51	22,92	24,86	23,79
20	3,66	2,31	4,30	10,50	20,85	21,00	20,26
30	3,66	2,32	4,15	10,49	17,96	19,04	18,83
40	3,67	2,33	4,29	10,52	15,27	15,87	16,64
50	3,69	2,32	4,40	10,54	13,19	14,06	14,62
60	3,66	2,31	4,39	10,52	13,37	14,10	13,73

Elaboración: Sigcha, 2020

**Tabla A2-2. Seguimiento de degradación para  $i = 0,01 \text{ A}$ ,  $j = 2,22 \text{ mA cm}^{-2}$**

Tiempo min	$E_{\text{celda}}$ V	$E_{\text{anód}}$ V	pH	Cond $\mu\text{s cm}^{-1}$	M1 ppm	M2 ppm	Prom ppm
10	3,84	2,43	4,51	10,50	22,05	22,67	23,34
20	3,82	2,44	4,41	10,52	21,45	20,88	20,90
30	3,85	2,45	4,29	10,49	17,10	18,36	18,33
40	3,85	2,44	4,40	10,50	13,91	15,31	15,43
50	3,79	2,39	4,39	10,46	11,76	13,87	13,58
60	3,88	2,45	4,57	10,49	11,70	11,42	11,56

Elaboración: Sigcha, 2020

**Tabla A2- 3. Seguimiento de degradación para  $i = 0,02$  A,  $j = 4,44$  mA cm<sup>-2</sup>**

Tiempo min	E <sub>celda</sub> V	E <sub>anód</sub> V	pH	Cond μs cm <sup>-1</sup>	M1 ppm	M2 ppm	Prom ppm
10	4,28	2,62	4,42	10,52	16,80	17,13	16,96
20	4,29	2,60	4,65	10,50	14,32	14,90	14,61
30	4,30	2,67	4,13	10,50	13,05	12,75	12,90
40	4,29	2,65	4,31	10,51	11,84	11,87	11,85
50	4,28	2,61	4,27	10,53	9,72	9,76	9,74
60	4,29	2,60	4,28	10,52	8,11	7,21	7,66

Elaboración: Sigcha, 2020

**Tabla A2- 4. Seguimiento de degradación para  $i = 0,03$  A,  $j = 6,67$  mA cm<sup>-2</sup>**

Tiempo min	E <sub>celda</sub> V	E <sub>anód</sub> V	pH	Cond μs cm <sup>-1</sup>	M1 ppm	M2 ppm	Prom ppm
10	4,48	2,73	4,86	10,49	18,57	19,91	19,24
20	4,54	2,76	4,65	10,47	19,57	17,07	18,32
30	4,50	2,72	4,64	10,52	13,75	15,00	14,38
40	4,46	2,72	4,40	10,49	11,35	12,83	12,09
50	4,43	2,71	4,78	10,54	11,02	12,03	11,52
60	4,44	2,71	4,54	10,48	8,94	9,78	9,36

Elaboración: Sigcha, 2020

A continuación, se presentan las tablas de valores de eficiencias y valores linealizados.

**Tabla A2- 5. Eficiencias de remoción por electrooxidación a diferentes densidades**

Tiempo min	% Eficiencia de remoción			
	1,1 mAcm <sup>-2</sup>	2,2 mAcm <sup>-2</sup> V	4,4 mAcm <sup>-2</sup>	6,7 mAcm <sup>-2</sup>
10	4,84	6,63	32,15	23,03
20	18,96	16,42	41,56	26,71
30	24,68	26,67	48,40	42,50
40	33,45	38,27	52,58	51,65
50	41,53	45,69	61,03	53,91
60	45,06	53,76	69,37	62,55

Elaboración: Sigcha, 2020

**Tabla A2- 6. Valores de concentración linealizados**

Tiempo min	Ln (C <sub>0</sub> /C)			
	1,1 mAcm <sup>-2</sup>	2,2 mAcm <sup>-2</sup>	4,4 mAcm <sup>-2</sup>	6,7 mAcm <sup>-2</sup>
10	0,05	0,07	0,39	0,26
20	0,21	0,18	0,54	0,31
30	0,28	0,31	0,66	0,55
40	0,41	0,48	0,75	0,73
50	0,54	0,61	0,94	0,77
60	0,60	0,77	1,18	0,98

Elaboración: Sigcha, 2020

**ANEXO 3**  
**RESULTADOS DEGRADACIÓN PARA ELECTROOXIDACIÓN DE**  
**DICLOFENACO A 4,4 mA cm<sup>-2</sup>**

Para el estudio específico de la densidad de corriente óptima, se realizan mediciones cada 20 min por un periodo de 2h de tratamiento.

**Tabla A3- 6. Degradación de DCF por 2h de tratamiento a  $j = 4,4 \text{ mA cm}^{-2}$**

Tiempo min	M1 ppm	M2 ppm	Prom ppm	%Eficiencia	Ln (C <sub>0</sub> /C)
20	14,32	14,90	14,61	41,56	0,54
40	11,84	11,87	11,85	52,58	0,75
60	8,11	7,21	7,66	69,37	1,18
80	6,92	6,61	6,77	72,94	1,31
100	5,34	4,35	4,85	80,61	1,64
120	3,72	3,48	3,60	<b>85,61</b>	1,94

Elaboración: Sigcha, 2020

**Tabla A3-7. Valores de potencial, pH y conductividad para tratamiento por electrooxidación durante 2h de tratamiento**

Tiempo min	E <sub>celda</sub> V	E <sub>ánod</sub> V	pH	Cond $\mu\text{s cm}^{-1}$	Temperatura °C
0	4,16	2,49	5,48	10,49	22,5
120	4,30	2,61	4,28	10,47	25

Elaboración: Sigcha, 2020

**Tabla A3- 8. Espectros de absorción para muestras cada 20 min para la densidad de corriente de 4,44 mA cm<sup>-2</sup>**

Longitud de onda (nm)	Absorbancia						
	25 PPM	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min	120 min
400	-7,8E-04	-6,6E-04	-3,8E-05	8,8E-04	9,2E-04	-2,6E-03	9,9E-04
398	-9,4E-04	-8,2E-04	-1,3E-05	5,9E-04	4,9E-04	-3,1E-03	9,2E-04
396	-1,4E-03	-1,3E-03	-3,9E-04	1,2E-04	1,0E-04	-3,4E-03	2,3E-04
394	-1,6E-03	-1,2E-03	-8,0E-04	2,6E-04	1,1E-04	-3,4E-03	3,2E-04
392	-1,5E-03	-1,0E-03	-5,9E-04	2,6E-04	8,0E-05	-3,1E-03	2,9E-04
390	-7,9E-04	-3,6E-04	-2,1E-04	1,1E-03	7,3E-04	-2,5E-03	9,2E-04
388	-1,3E-03	4,7E-06	-3,5E-04	1,2E-03	8,5E-04	-2,3E-03	1,3E-03
386	-7,8E-04	6,2E-04	2,9E-04	1,9E-03	1,3E-03	-1,8E-03	1,6E-03
384	-1,9E-04	1,3E-03	8,2E-04	2,4E-03	1,8E-03	-1,1E-03	2,4E-03
382	5,7E-04	2,0E-03	1,9E-03	3,4E-03	2,4E-03	-4,8E-04	3,4E-03
380	1,4E-03	3,0E-03	2,9E-03	4,3E-03	3,6E-03	8,4E-04	4,4E-03
378	2,4E-03	3,9E-03	3,8E-03	5,1E-03	4,4E-03	1,5E-03	5,2E-03
376	3,4E-03	5,1E-03	4,9E-03	6,8E-03	5,8E-03	2,9E-03	6,4E-03
374	4,4E-03	6,8E-03	5,9E-03	7,7E-03	6,6E-03	3,8E-03	7,4E-03
372	5,0E-03	7,7E-03	7,2E-03	9,4E-03	7,8E-03	5,5E-03	9,0E-03
370	7,2E-03	9,9E-03	8,9E-03	1,1E-02	9,7E-03	7,2E-03	1,1E-02
368	8,1E-03	1,1E-02	9,7E-03	1,2E-02	1,0E-02	7,8E-03	1,1E-02
366	8,4E-03	1,2E-02	1,1E-02	1,3E-02	1,1E-02	8,5E-03	1,2E-02
364	9,0E-03	1,2E-02	1,1E-02	1,3E-02	1,2E-02	9,3E-03	1,3E-02
362	8,8E-03	1,2E-02	1,1E-02	1,3E-02	1,1E-02	9,3E-03	1,3E-02
360	9,7E-03	1,3E-02	1,2E-02	1,4E-02	1,2E-02	1,0E-02	1,4E-02
358	9,9E-03	1,4E-02	1,2E-02	1,5E-02	1,3E-02	1,1E-02	1,4E-02
356	1,0E-02	1,5E-02	1,3E-02	1,5E-02	1,3E-02	1,1E-02	1,5E-02
354	1,0E-02	1,5E-02	1,3E-02	1,6E-02	1,3E-02	1,2E-02	1,5E-02
352	1,0E-02	1,6E-02	1,3E-02	1,6E-02	1,3E-02	1,2E-02	1,6E-02
350	1,1E-02	1,6E-02	1,3E-02	1,6E-02	1,4E-02	1,2E-02	1,6E-02
348	1,1E-02	1,7E-02	1,4E-02	1,7E-02	1,4E-02	1,2E-02	1,6E-02
346	1,1E-02	1,7E-02	1,4E-02	1,7E-02	1,4E-02	1,2E-02	1,6E-02
344	1,1E-02	1,7E-02	1,5E-02	1,7E-02	1,5E-02	1,3E-02	1,6E-02
342	1,2E-02	1,8E-02	1,7E-02	1,8E-02	1,5E-02	1,3E-02	1,6E-02
340	1,3E-02	1,8E-02	1,8E-02	1,8E-02	1,6E-02	1,3E-02	1,6E-02
338	1,4E-02	1,8E-02	1,9E-02	1,8E-02	1,7E-02	1,3E-02	1,7E-02
336	1,4E-02	1,8E-02	1,9E-02	1,8E-02	1,7E-02	1,3E-02	1,7E-02
334	1,4E-02	1,9E-02	1,9E-02	1,9E-02	1,7E-02	1,4E-02	1,7E-02
332	1,4E-02	1,9E-02	1,8E-02	1,9E-02	1,7E-02	1,3E-02	1,7E-02
330	1,5E-02	2,0E-02	1,9E-02	1,9E-02	1,7E-02	1,4E-02	1,7E-02

328	1,6E-02	2,1E-02	2,0E-02	2,0E-02	1,8E-02	1,4E-02	1,8E-02
326	1,9E-02	2,2E-02	2,1E-02	2,0E-02	1,9E-02	1,5E-02	1,8E-02
324	2,2E-02	2,5E-02	2,2E-02	2,2E-02	2,0E-02	1,6E-02	1,9E-02
322	2,6E-02	2,8E-02	2,4E-02	2,4E-02	2,1E-02	1,7E-02	2,0E-02
320	3,2E-02	3,2E-02	2,6E-02	2,6E-02	2,3E-02	1,9E-02	2,1E-02
318	3,9E-02	3,8E-02	2,9E-02	2,9E-02	2,5E-02	2,0E-02	2,2E-02
316	5,0E-02	4,5E-02	3,2E-02	3,2E-02	2,8E-02	2,3E-02	2,4E-02
314	6,3E-02	5,4E-02	3,7E-02	3,6E-02	3,1E-02	2,4E-02	2,5E-02
312	8,2E-02	6,6E-02	4,3E-02	4,2E-02	3,5E-02	2,8E-02	2,7E-02
310	1,0E-01	8,1E-02	4,9E-02	4,7E-02	4,0E-02	3,1E-02	2,9E-02
308	1,3E-01	9,9E-02	5,8E-02	5,5E-02	4,6E-02	3,5E-02	3,1E-02
306	1,7E-01	1,2E-01	6,9E-02	6,4E-02	5,3E-02	4,0E-02	3,3E-02
304	2,0E-01	1,5E-01	8,0E-02	7,4E-02	6,1E-02	4,5E-02	3,5E-02
302	2,5E-01	1,8E-01	9,4E-02	8,5E-02	7,0E-02	5,0E-02	3,8E-02
300	3,0E-01	2,1E-01	1,1E-01	9,6E-02	8,0E-02	5,6E-02	4,0E-02
298	3,5E-01	2,4E-01	1,3E-01	1,1E-01	9,1E-02	6,3E-02	4,3E-02
296	4,1E-01	2,8E-01	1,4E-01	1,2E-01	1,0E-01	7,0E-02	4,6E-02
294	4,6E-01	3,1E-01	1,6E-01	1,3E-01	1,1E-01	7,7E-02	4,9E-02
292	5,2E-01	3,5E-01	1,9E-01	1,5E-01	1,3E-01	8,5E-02	5,3E-02
290	5,8E-01	3,8E-01	2,1E-01	1,6E-01	1,4E-01	9,2E-02	5,7E-02
288	6,3E-01	4,1E-01	2,3E-01	1,7E-01	1,5E-01	9,9E-02	6,0E-02
286	6,7E-01	4,4E-01	2,4E-01	1,8E-01	1,6E-01	1,0E-01	6,4E-02
284	7,1E-01	4,7E-01	2,5E-01	1,9E-01	1,7E-01	1,1E-01	6,8E-02
282	7,4E-01	4,9E-01	2,6E-01	2,0E-01	1,8E-01	1,2E-01	7,1E-02
280	7,6E-01	5,1E-01	2,7E-01	2,0E-01	1,8E-01	1,2E-01	7,5E-02
278	7,8E-01	5,2E-01	2,7E-01	2,1E-01	1,8E-01	1,2E-01	7,8E-02
276	7,9E-01	5,3E-01	2,8E-01	2,1E-01	1,9E-01	1,3E-01	8,1E-02
274	7,8E-01	5,3E-01	2,8E-01	2,1E-01	1,9E-01	1,3E-01	8,3E-02
272	7,8E-01	5,3E-01	2,7E-01	2,1E-01	1,9E-01	1,3E-01	8,5E-02
270	7,6E-01	5,2E-01	2,7E-01	2,1E-01	1,9E-01	1,3E-01	8,6E-02
268	7,4E-01	5,1E-01	2,7E-01	2,1E-01	1,8E-01	1,3E-01	8,8E-02
266	7,1E-01	4,9E-01	2,6E-01	2,1E-01	1,8E-01	1,3E-01	8,8E-02
264	6,7E-01	4,7E-01	2,5E-01	2,0E-01	1,7E-01	1,2E-01	8,8E-02
262	6,3E-01	4,5E-01	2,4E-01	1,9E-01	1,7E-01	1,2E-01	8,9E-02
260	6,0E-01	4,3E-01	2,4E-01	1,9E-01	1,7E-01	1,2E-01	9,1E-02
258	5,5E-01	4,0E-01	2,3E-01	1,8E-01	1,6E-01	1,2E-01	9,3E-02
256	5,1E-01	3,8E-01	2,2E-01	1,8E-01	1,6E-01	1,1E-01	9,4E-02
254	4,8E-01	3,6E-01	2,2E-01	1,7E-01	1,5E-01	1,1E-01	9,6E-02
252	4,6E-01	3,4E-01	2,2E-01	1,7E-01	1,5E-01	1,1E-01	9,9E-02
250	4,4E-01	3,3E-01	2,2E-01	1,7E-01	1,6E-01	1,1E-01	1,0E-01
248	4,3E-01	3,3E-01	2,2E-01	1,7E-01	1,6E-01	1,2E-01	1,1E-01

246	4,4E-01	3,3E-01	2,2E-01	1,8E-01	1,6E-01	1,2E-01	1,1E-01
244	4,7E-01	3,5E-01	2,4E-01	1,9E-01	1,7E-01	1,3E-01	1,2E-01
242	5,1E-01	3,7E-01	2,6E-01	2,0E-01	1,9E-01	1,4E-01	1,2E-01
240	5,6E-01	4,0E-01	2,8E-01	2,1E-01	2,0E-01	1,5E-01	1,3E-01
238	6,1E-01	4,4E-01	3,0E-01	2,3E-01	2,2E-01	1,6E-01	1,4E-01
236	6,7E-01	4,8E-01	3,1E-01	2,5E-01	2,3E-01	1,7E-01	1,4E-01
234	7,3E-01	5,2E-01	3,4E-01	2,7E-01	2,5E-01	1,8E-01	1,5E-01
232	8,1E-01	5,7E-01	3,6E-01	2,9E-01	2,7E-01	2,0E-01	1,7E-01
230	9,2E-01	6,4E-01	3,9E-01	3,2E-01	2,9E-01	2,2E-01	1,8E-01
228	1,0E+00	7,1E-01	4,3E-01	3,6E-01	3,2E-01	2,4E-01	2,0E-01
226	1,1E+00	7,9E-01	4,7E-01	3,9E-01	3,5E-01	2,6E-01	2,2E-01
224	1,3E+00	8,9E-01	5,2E-01	4,3E-01	3,9E-01	2,9E-01	2,4E-01
222	1,4E+00	9,8E-01	5,7E-01	4,7E-01	4,3E-01	3,1E-01	2,7E-01
220	1,5E+00	1,1E+00	6,2E-01	5,1E-01	4,6E-01	3,4E-01	3,1E-01
218	1,7E+00	1,1E+00	6,7E-01	5,5E-01	5,1E-01	3,7E-01	3,4E-01
216	1,8E+00	1,2E+00	7,2E-01	6,0E-01	5,5E-01	4,0E-01	3,8E-01
214	2,0E+00	1,3E+00	7,9E-01	6,5E-01	6,0E-01	4,4E-01	4,2E-01
212	2,1E+00	1,5E+00	8,5E-01	7,1E-01	6,6E-01	4,9E-01	4,7E-01
210	2,3E+00	1,6E+00	9,3E-01	7,8E-01	7,2E-01	5,4E-01	5,2E-01
208	2,5E+00	1,7E+00	1,0E+00	8,7E-01	8,0E-01	5,9E-01	5,8E-01
206	2,7E+00	1,9E+00	1,1E+00	9,6E-01	8,8E-01	6,6E-01	6,4E-01
204	2,9E+00	2,1E+00	1,2E+00	1,1E+00	9,8E-01	7,4E-01	7,2E-01
202	3,1E+00	2,3E+00	1,4E+00	1,2E+00	1,1E+00	8,3E-01	8,2E-01
200	3,2E+00	2,5E+00	1,5E+00	1,3E+00	1,2E+00	9,6E-01	9,7E-01

**Elaboración:** Sigcha, 2020

**ANEXO 4**  
**RESULTADOS DEGRADACIÓN PARA FOTOELECTROCATÁLISIS**

A continuación, se presentan las tablas de datos de registro de degradación mediante fotoelectrocatalisis, para 2h de tratamiento a 2 densidades de corriente:

- $i = 0,010 \text{ A}$ ,  $j = 2,2 \text{ mA cm}^{-2}$
- $i = 0,020 \text{ A}$ ,  $j = 4,4 \text{ mA cm}^{-2}$

**Tabla A4- 9. Degradación de DCF por 2h de tratamiento a  $j = 2,2 \text{ mA cm}^{-2}$  en oscuridad**

Tiempo min	M1 ppm	M2 ppm	Prom ppm	%Eficiencia	Ln (C <sub>0</sub> /C)
20	11,69	16,71	14,20	43,20	0,57
40	7,88	8,99	8,44	66,25	1,09
60	6,17	6,44	6,31	74,77	1,38
80	5,91	5,05	5,48	78,08	1,52
100	5,29	4,67	4,98	80,09	1,61
120	3,89	2,11	3,00	<b>88,00</b>	2,12

Elaboración: Sigcha, 2020

**Tabla A4-10. Degradación de DCF por 2h de tratamiento a  $j = 4,4 \text{ mA cm}^{-2}$  en oscuridad**

Tiempo min	M1 ppm	M2 ppm	Prom ppm	%Eficiencia	Ln (C <sub>0</sub> /C)
20	16,71	15,82	16,27	34,93	0,43
40	10,56	10,22	10,39	58,45	0,88
60	6,93	9,63	8,28	66,88	1,10
80	6,53	6,25	6,39	74,44	1,36
100	5,96	5,88	5,92	76,32	1,44
120	4,98	4,71	4,85	<b>80,62</b>	1,64

Elaboración: Sigcha, 2020

**Tabla A4-3. Valores de pH y conductividad inicial y final para FEC a  $j = 2,2 \text{ mA cm}^{-2}$  en oscuridad**

Tiempo min	$E_{\text{celda}}$ V	$E_{\text{ánod}}$ V	pH	Cond <sub>f</sub> $\mu\text{s cm}^{-1}$	Temperatura $^{\circ}\text{C}$
0	3,73	2,33	5,51	10,50	23
120	3,94	2,48	4,33	10,51	25

Elaboración: Sigcha, 2020

**Tabla A4-4. Valores de pH y conductividad inicial y final para FEC a  $j = 4,4 \text{ mA cm}^{-2}$  en oscuridad**

Tiempo min	$E_{\text{celda}}$ V	$E_{\text{ánod}}$ V	pH	Cond <sub>f</sub> $\mu\text{s cm}^{-1}$	Temperatura $^{\circ}\text{C}$
0	4,30	2,68	5,51	10,48	22,4
120	4,40	2,69	4,43	10,50	24

Elaboración: Sigcha, 2020

**Tabla A4-5. Degradación de DCF por 2h de tratamiento a  $j = 2,2 \text{ mA cm}^{-2}$  con luz UV**

Tiempo min	$E_{\text{celda}}$ V	$E_{\text{ánod}}$ V	[DCF] ppm	%Eficiencia
20	3,88	2,47	4,33	0
40	3,88	2,48	0,51	82,70
60	3,86	2,50	1,30	97,95
80	3,87	2,50	0,85	94,78
100	3,89	2,50	0,37	96,61
120	3,90	2,50	0,31	98,50

Elaboración: Sigcha, 2020

**Tabla A4-6. Degradación de DCF por 2h de tratamiento  $4,4 \text{ mA cm}^{-2}$  con luz UV**

Tiempo min	pH <sub>f</sub>	Cond <sub>f</sub> $\mu\text{s cm}^{-1}$	Temperatura $^{\circ}\text{C}$
0	5,51	10,48	22,4
120	4,35	10,49	26

Elaboración: Sigcha, 2020

**Tabla A4-7. Degradación de DCF por 2h de tratamiento a  $j = 4,4 \text{ mA cm}^{-2}$  con luz UV**

Tiempo min	$E_{\text{celda}}$ V	$E_{\text{anód}}$ V	[DCF] ppm	%Eficiencia
20	4,01	2,55	5,96	76,16
40	4,03	2,56	2,03	91,90
60	4,03	2,53	0,45	98,21
80	4,06	2,58	0,56	97,75
100	4,1	2,62	0,41	<b>98,37</b>
120	4,27	2,61	1,98	92,08

**Elaboración:** Sigcha, 2020

**Tabla A4-8. Degradación de DCF por 2h de tratamiento  $4,4 \text{ mA cm}^{-2}$  con luz UV**

Tiempo min	pH <sub>f</sub>	Cond <sub>f</sub> $\mu\text{s cm}^{-1}$	Temperatura °C
0	5,51	10,51	23
120	4,43	10,49	28

**Elaboración:** Sigcha, 2020

**Tabla A4-9. Espectros de absorción para muestras, cada 20 min para la densidad de corriente de 2,2 mA cm<sup>-2</sup>**

$\lambda$ (nm)	Absorbancia						
	25 PPM	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min	120 min
400	-7,8E-04	4,9E-02	7,0E-02	7,3E-02	7,2E-02	1,1E-01	5,0E-02
398	-9,4E-04	5,0E-02	7,1E-02	7,4E-02	7,3E-02	1,1E-01	5,1E-02
396	-1,4E-03	5,1E-02	7,2E-02	7,5E-02	7,3E-02	1,2E-01	5,1E-02
394	-1,6E-03	5,2E-02	7,3E-02	7,6E-02	7,4E-02	1,2E-01	5,2E-02
392	-1,5E-03	5,3E-02	7,4E-02	7,7E-02	7,5E-02	1,2E-01	5,3E-02
390	-7,9E-04	5,5E-02	7,6E-02	7,9E-02	7,7E-02	1,2E-01	5,4E-02
388	-1,3E-03	5,6E-02	7,8E-02	8,1E-02	7,8E-02	1,2E-01	5,5E-02
386	-7,8E-04	5,8E-02	8,0E-02	8,3E-02	8,0E-02	1,3E-01	5,7E-02
384	-1,9E-04	6,0E-02	8,2E-02	8,5E-02	8,2E-02	1,3E-01	5,8E-02
382	5,7E-04	6,3E-02	8,5E-02	8,8E-02	8,4E-02	1,3E-01	6,0E-02
380	1,4E-03	6,5E-02	8,8E-02	9,0E-02	8,6E-02	1,4E-01	6,2E-02
378	2,4E-03	6,8E-02	9,1E-02	9,3E-02	8,9E-02	1,4E-01	6,4E-02
376	3,4E-03	7,1E-02	9,4E-02	9,5E-02	9,1E-02	1,4E-01	6,6E-02
374	4,4E-03	7,4E-02	9,7E-02	9,9E-02	9,5E-02	1,5E-01	6,9E-02
372	5,1E-03	7,8E-02	1,0E-01	1,0E-01	9,8E-02	1,5E-01	7,1E-02
370	7,2E-03	8,2E-02	1,0E-01	1,1E-01	1,0E-01	1,6E-01	7,4E-02
368	8,1E-03	8,5E-02	1,1E-01	1,1E-01	1,1E-01	1,6E-01	7,6E-02
366	8,4E-03	8,9E-02	1,1E-01	1,1E-01	1,1E-01	1,7E-01	7,8E-02
364	9,0E-03	9,2E-02	1,2E-01	1,2E-01	1,1E-01	1,7E-01	8,0E-02
362	8,8E-03	9,5E-02	1,2E-01	1,2E-01	1,2E-01	1,7E-01	8,1E-02
360	9,7E-03	9,9E-02	1,2E-01	1,2E-01	1,2E-01	1,8E-01	8,3E-02
358	9,9E-03	1,0E-01	1,3E-01	1,3E-01	1,2E-01	1,8E-01	8,5E-02
356	1,0E-02	1,1E-01	1,3E-01	1,3E-01	1,3E-01	1,9E-01	8,6E-02
354	1,0E-02	1,1E-01	1,4E-01	1,4E-01	1,3E-01	1,9E-01	8,8E-02
352	1,0E-02	1,2E-01	1,4E-01	1,5E-01	1,4E-01	1,9E-01	9,0E-02
350	1,1E-02	1,2E-01	1,5E-01	1,5E-01	1,5E-01	2,0E-01	9,2E-02
348	1,1E-02	1,3E-01	1,6E-01	1,6E-01	1,6E-01	2,0E-01	9,3E-02
346	1,1E-02	1,5E-01	1,7E-01	1,7E-01	1,6E-01	2,1E-01	9,5E-02
344	1,1E-02	1,6E-01	1,9E-01	1,9E-01	1,7E-01	2,1E-01	9,6E-02
342	1,2E-02	1,9E-01	2,1E-01	2,0E-01	1,8E-01	2,1E-01	9,8E-02
340	1,3E-02	2,1E-01	2,2E-01	2,1E-01	1,9E-01	2,2E-01	1,0E-01
338	1,4E-02	2,2E-01	2,3E-01	2,1E-01	1,9E-01	2,2E-01	1,0E-01
336	1,4E-02	2,3E-01	2,4E-01	2,2E-01	1,9E-01	2,2E-01	1,0E-01
334	1,4E-02	2,2E-01	2,3E-01	2,2E-01	1,9E-01	2,2E-01	1,0E-01
332	1,4E-02	2,2E-01	2,3E-01	2,2E-01	1,9E-01	2,2E-01	1,0E-01
330	1,5E-02	2,2E-01	2,3E-01	2,2E-01	1,9E-01	2,3E-01	1,1E-01

328	1,6E-02	2,2E-01	2,4E-01	2,2E-01	2,0E-01	2,3E-01	1,1E-01
326	1,9E-02	2,3E-01	2,4E-01	2,2E-01	2,0E-01	2,3E-01	1,1E-01
324	2,2E-02	2,3E-01	2,4E-01	2,2E-01	2,0E-01	2,3E-01	1,1E-01
322	2,6E-02	2,3E-01	2,4E-01	2,2E-01	2,0E-01	2,4E-01	1,1E-01
320	3,2E-02	2,3E-01	2,4E-01	2,2E-01	2,0E-01	2,4E-01	1,2E-01
318	3,9E-02	2,2E-01	2,4E-01	2,2E-01	2,0E-01	2,4E-01	1,2E-01
316	5,0E-02	2,2E-01	2,3E-01	2,2E-01	1,9E-01	2,4E-01	1,2E-01
314	6,3E-02	2,2E-01	2,3E-01	2,1E-01	1,9E-01	2,5E-01	1,2E-01
312	8,2E-02	2,2E-01	2,3E-01	2,2E-01	1,9E-01	2,5E-01	1,3E-01
310	1,0E-01	2,3E-01	2,3E-01	2,1E-01	2,0E-01	2,5E-01	1,3E-01
308	1,3E-01	2,3E-01	2,3E-01	2,1E-01	2,0E-01	2,5E-01	1,3E-01
306	1,7E-01	2,4E-01	2,4E-01	2,2E-01	2,0E-01	2,6E-01	1,3E-01
304	2,0E-01	2,5E-01	2,4E-01	2,2E-01	2,0E-01	2,6E-01	1,3E-01
302	2,5E-01	2,6E-01	2,5E-01	2,2E-01	2,0E-01	2,6E-01	1,3E-01
300	3,0E-01	2,8E-01	2,6E-01	2,3E-01	2,1E-01	2,7E-01	1,4E-01
298	3,5E-01	3,1E-01	2,8E-01	2,4E-01	2,2E-01	2,7E-01	1,4E-01
296	4,1E-01	3,5E-01	3,0E-01	2,5E-01	2,3E-01	2,8E-01	1,4E-01
294	4,6E-01	4,2E-01	3,5E-01	2,8E-01	2,5E-01	2,8E-01	1,4E-01
292	5,2E-01	5,3E-01	4,2E-01	3,2E-01	2,7E-01	2,9E-01	1,4E-01
290	5,8E-01	6,2E-01	4,9E-01	3,6E-01	2,9E-01	3,0E-01	1,4E-01
288	6,3E-01	6,6E-01	5,1E-01	3,8E-01	3,0E-01	3,0E-01	1,5E-01
286	6,7E-01	6,4E-01	5,0E-01	3,8E-01	3,1E-01	3,0E-01	1,5E-01
284	7,1E-01	6,3E-01	4,9E-01	3,7E-01	3,1E-01	3,1E-01	1,5E-01
282	7,4E-01	6,2E-01	4,9E-01	3,7E-01	3,2E-01	3,1E-01	1,5E-01
280	7,6E-01	6,2E-01	4,9E-01	3,8E-01	3,2E-01	3,2E-01	1,6E-01
278	7,8E-01	6,1E-01	4,9E-01	3,8E-01	3,3E-01	3,3E-01	1,6E-01
276	7,9E-01	6,0E-01	4,8E-01	3,8E-01	3,3E-01	3,3E-01	1,7E-01
274	7,8E-01	5,9E-01	4,8E-01	3,8E-01	3,4E-01	3,5E-01	1,7E-01
272	7,8E-01	5,8E-01	4,8E-01	3,9E-01	3,5E-01	3,6E-01	1,8E-01
270	7,6E-01	5,9E-01	4,9E-01	4,1E-01	3,7E-01	3,7E-01	1,8E-01
268	7,4E-01	6,0E-01	5,1E-01	4,3E-01	3,9E-01	3,9E-01	1,9E-01
266	7,1E-01	6,2E-01	5,4E-01	4,5E-01	4,1E-01	4,0E-01	2,0E-01
264	6,7E-01	6,7E-01	5,8E-01	4,8E-01	4,4E-01	4,2E-01	2,0E-01
262	6,3E-01	7,4E-01	6,4E-01	5,3E-01	4,8E-01	4,4E-01	2,1E-01
260	6,0E-01	8,2E-01	7,1E-01	5,8E-01	5,3E-01	4,6E-01	2,1E-01
258	5,5E-01	8,8E-01	7,7E-01	6,4E-01	5,7E-01	4,8E-01	2,2E-01
256	5,1E-01	9,1E-01	8,2E-01	6,9E-01	6,3E-01	5,0E-01	2,2E-01
254	4,8E-01	1,0E+00	9,0E-01	7,6E-01	6,8E-01	5,2E-01	2,3E-01
252	4,6E-01	1,1E+00	1,0E+00	8,2E-01	7,2E-01	5,3E-01	2,3E-01
250	4,4E-01	1,2E+00	1,1E+00	8,8E-01	7,5E-01	5,4E-01	2,4E-01
248	4,3E-01	1,2E+00	1,1E+00	9,1E-01	7,8E-01	5,6E-01	2,5E-01

246	4,4E-01	1,3E+00	1,1E+00	9,5E-01	8,1E-01	5,7E-01	2,5E-01
244	4,7E-01	1,4E+00	1,2E+00	1,0E+00	8,6E-01	5,7E-01	2,6E-01
242	5,1E-01	1,6E+00	1,3E+00	1,1E+00	8,9E-01	5,8E-01	2,6E-01
240	5,6E-01	1,6E+00	1,4E+00	1,1E+00	9,0E-01	5,8E-01	2,7E-01
238	6,1E-01	1,6E+00	1,3E+00	1,1E+00	8,9E-01	5,8E-01	2,7E-01
236	6,7E-01	1,6E+00	1,3E+00	1,0E+00	8,7E-01	5,8E-01	2,8E-01
234	7,3E-01	1,5E+00	1,3E+00	1,0E+00	8,6E-01	5,9E-01	2,9E-01
232	8,1E-01	1,5E+00	1,3E+00	1,0E+00	8,5E-01	6,0E-01	3,1E-01
230	9,2E-01	1,4E+00	1,2E+00	9,8E-01	8,5E-01	6,1E-01	3,2E-01
228	1,0E+00	1,4E+00	1,2E+00	9,8E-01	8,6E-01	6,3E-01	3,3E-01
226	1,1E+00	1,4E+00	1,2E+00	9,9E-01	8,7E-01	6,4E-01	3,5E-01
224	1,3E+00	1,5E+00	1,2E+00	1,0E+00	8,9E-01	6,6E-01	3,7E-01
222	1,4E+00	1,5E+00	1,3E+00	1,0E+00	9,0E-01	6,7E-01	3,9E-01
220	1,5E+00	1,6E+00	1,3E+00	1,0E+00	9,0E-01	6,9E-01	4,1E-01
218	1,7E+00	1,7E+00	1,3E+00	1,1E+00	9,0E-01	7,0E-01	4,3E-01
216	1,8E+00	1,7E+00	1,3E+00	1,1E+00	9,0E-01	7,2E-01	4,6E-01
214	2,0E+00	1,7E+00	1,3E+00	1,0E+00	8,9E-01	7,3E-01	4,8E-01
212	2,1E+00	1,7E+00	1,3E+00	1,0E+00	8,8E-01	7,5E-01	5,0E-01
210	2,3E+00	1,7E+00	1,3E+00	1,0E+00	8,7E-01	7,7E-01	5,3E-01
208	2,5E+00	1,7E+00	1,3E+00	1,0E+00	8,7E-01	7,9E-01	5,5E-01
206	2,7E+00	1,8E+00	1,3E+00	1,0E+00	8,8E-01	8,2E-01	5,8E-01
204	2,9E+00	1,8E+00	1,3E+00	1,0E+00	9,0E-01	8,6E-01	6,3E-01
202	3,1E+00	1,9E+00	1,4E+00	1,1E+00	9,5E-01	9,3E-01	6,9E-01
200	3,2E+00	2,0E+00	1,5E+00	1,2E+00	1,0E+00	1,1E+00	8,2E-01

**Elaboración:** Sigcha, 2020