
**Fabricación y caracterización
de electrodos para su empleo
en la descontaminación de aguas**

**Mara Olivares Marín
y col.**

Ayudas a la investigación 2011

Investigador Principal

Mara Olivares Marín

Doctora por la Universidad de Extremadura
En la actualidad es investigadora JAE-DOC
en el Instituto de Ciencias de Materiales de Barcelona-CSIC

Equipo Investigador

Anabela Sousa de Oliveira

Doctora en Ingeniería Química por el Instituto Superior Técnico
de la Universidad Técnica de Lisboa. Profesora en el C3i – Centro Interdisciplinar de
Investigação e Inovação, Instituto Politécnico de Portalegre, Portugal.

Antonio Macías García

Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad de Extremadura
Profesor Titular de Universidad en el Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética
y de los Materiales en la Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Extremadura

Eduardo Manuel Cuerda Correa

Doctor en Farmacia por la Universidad de Granada
Profesor Titular de Universidad en el Departamento de Química Orgánica
e Inorgánica de la Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura

Joaquín R. Domínguez-Vargas

Doctor en Ciencias Químicas (Área de Ingeniería Química)
por la Universidad de Extremadura
Profesor Titular de Universidad en el Departamento de Ingeniería
Química y Química Física de la Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura

Paulo Duque de Brito

Doctor en Ingeniería Química por el Instituto Superior Técnico
de la Universidad Técnica de Lisboa. Profesor y Coordinador Institucional del C3i – Centro
Interdisciplinar de Investigación e Inovação, Instituto Politécnico de Portalegre, Portugal

Índice

	Página
1. RESUMEN (OBJETO Y ALCANCE)	4
2. INTRODUCCIÓN	4
2.1. Nuevos electrodos para aplicaciones medioambientales	4
2.2. Procesos de preparación de recubrimientos	5
2.3. Problemática ambiental de los productos farmacéuticos	5
2.4. Electrooxidación. Procesos de oxidación electroquímica avanzada	6
2.5. Introducción al diseño estadístico de experimentos	6
3. OBJETIVOS	7
4. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	8
4.1. Preparación de los electrodos	8
4.1.1. Selección, adquisición, adecuación y caracterización del sustrato	8
4.1.2. Preparación de los electrodos	8
4.2. Caracterización de electrodos	10
4.2.1. Microscopía óptica	10
4.2.2. Microscopía electrónica de barrido	10
4.2.3. Espectroscopía de emisión fotoelectrónica de rayos X	10
4.2.4. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier	11
4.2.5. Determinación de la resistividad eléctrica de los recubrimientos.	11
4.3. Ensayos de descontaminación de aguas	11
4.3.1. Reactivos químicos y matrices acuosas utilizadas	11
4.3.2. Celda electrolítica	12
4.3.3. Experimentos de descontaminación	12
4.3.4. Diseño de experimentos	12
4.3.5. Métodos analíticos	15
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
5.1. Caracterización de los electrodos	16
5.2. Ensayos de descontaminación de aguas	20
6. CONCLUSIONES	22
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23

1. RESUMEN (OBJETO Y ALCANCE)

Debido a sus numerosas aplicaciones, en los últimos años ha crecido notablemente el interés en el diseño y desarrollo de recubrimientos y películas delgadas de diversos óxidos metálicos sobre electrodos metálicos. En el caso concreto del tratamiento efectivo de aguas residuales mediante electro-oxidación de contaminantes, el uso de óxidos metálicos depositados sobre los electrodos puede aportar al mismo una elevada área superficial, excelente resistencia mecánica y química (densidad de corriente elevada y medio ácido) y actividad debido a la presencia de superóxidos superficiales o incluso disminuir significativamente los costes del proceso.

El presente proyecto se centra en a la preparación y el estudio de nuevos electrodos mediante la deposición de óxidos metálicos [ZrO₂ estabilizada con Y₂O₃, (YSZ)] sobre sustratos metálicos mediante la técnica "dip-coating", incidiendo en la optimización de sus propiedades físico-químicas mediante un diseño estadístico de experimentos con miras a obtener unos electrodos que sean económicos, altamente eficaces, resistentes a la corrosión y de elevada estabilidad. Se ha llevado a cabo la preparación y caracterización de una serie de 23 electrodos de acero inoxidable recubiertos de películas de circonita estabilizada con itria (YSZ) por el proceso sol-gel mediante la aplicación de la metodología de "dip-coating". Asimismo, se presentan los resultados de degradación (eliminación) de diferentes productos farmacéuticos (carbameceptina y trimetoprim) presentes comúnmente en aguas superficiales y residuales mediante tratamiento electroquímico. En este caso, la planificación de las experiencias también se ha llevado a cabo mediante el diseño estadístico de experimentos. Las variables de operación estudiadas en el caso del estudio de la deposición de óxidos metálicos sobre electrodos de acero inoxidable fueron: la velocidad de extracción, la temperatura de sinterización y el tanto por ciento de dopante (Y₂O₃) y la variable objeto la resistividad eléctrica. Asimismo, las variables de operación estudiadas en el caso de la eliminación de fármacos fueron: pH, intensidad de corriente, concentración de electrolito soporte y caudal de agua siendo la eliminación del fármaco la variable objetivo elegida. El estudio llevado a cabo demuestra que el diseño estadístico de experimentos tanto en el caso de la preparación de electrodos como en la eliminación de contaminantes es una herramienta útil que permite optimizar el número de experimentos y los resultados obtenidos, además de la variable respuesta y muestra las posibles interacciones entre las variables más significativas. En ambos casos se obtuvieron los valores óptimos de operación los cuales fueron corroborados experimentalmente.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Nuevos electrodos para aplicaciones medioambientales

El propósito de encontrar nuevos electrodos para aplicaciones medioambientales específicas surge debido a la necesidad de sustituir a los electrodos de gran actividad, pero enormemente costosos, por otros más baratos de similar actividad e incluso mucho más eficaces. En el caso de los metales puros existen no muchas esperanzas de encontrar un material con las características antes mencionadas. Por esto, la activación de metales puros sólo se puede obtener por modificación de su estructura superficial o por aumento del área superficial con el objetivo de influir en el mecanismo y el estado energético del intermediario en el sentido que se desee. En esta dirección se incluye la preparación de superficies rugosas, pero también la de los catalizadores sobre sustratos. Por ello, el estudio de la deposición de capas finas de óxidos metálicos en la superficie del electrodo convencional presenta un gran interés puesto que es bien conocido que tales óxidos metálicos poseen actividad catalítica en un buen número de procesos industriales en los que se ven involucradas reacciones de oxidación. Una vez llevada a cabo la deposición de los óxidos metálicos debe procederse al análisis de las propiedades eléctricas de los electrodos modificados, como paso previo al estudio de la eficiencia de tales electrodos frente a la electrooxidación de contaminantes de aguas. Es evidente que la mejora de la actividad catalítica en procesos electrooxidativos lleva aparejado un notable ahorro en los costes del procedimiento, principalmente debido al ahorro de tiempo y, en consecuencia, de energía eléctrica.

La investigación sobre materiales cerámicos de base circonita (ZrO₂), alúmina (Al₂O₃) y carburo y/o nitruro de titanio, viene suscitando un gran interés en la comunidad científica internacional desde hace más de dos décadas, debido a sus numerosas e interesantes aplicaciones tecnológicas. La razón estriba en las interesantes propiedades que estos materiales suelen presentar, entre las que cabe destacar su gran resistencia a la corrosión y al choque térmico (Shane y Mecartney, 1990), su estabilidad química y elevada conductividad iónica (Srdi y Omorjan, 2001), así como su buena resistencia mecánica (Bamba *et al.*, 2003). Además, en los últimos años ha crecido notablemente el interés en el diseño y desarrollo de recubrimientos y películas delgadas de base circonita, debido a sus numerosas aplicaciones. Efectivamente, estos recubrimientos pueden suministrar una excelente protección al ataque químico a diferentes sustratos (Haibin *et al.*, 2003). También pueden actuar como barreras térmicas y anticorrosión en turbinas y cámaras de combustión de motores (De Lima Neto *et al.*, 1994), como recubrimientos de memorias magnéticas (Jane y Mecartney, 2001), así

como en películas conductoras iónicas sobre películas semiconductoras en sensores de gases, etc.

El óxido de circonio ZrO_2 , conocido como circona, es un material que tiene muchas propiedades interesantes como son su dureza, su módulo elástico, un bajo coeficiente de fricción, una alta temperatura de fusión, la estabilidad en medios químicamente agresivos, una resistencia a altas temperaturas y resistencia a la abrasión. Además, tiene una tenacidad alta comparada con otros materiales cerámicos. Estas propiedades hacen de éste un material atractivo para un gran número de aplicaciones. Dependiendo de la temperatura, la circona puede encontrarse en tres formas polimórficas: monoclinica, tetragonal y cúbica (Green *et al.*, 1989). La fase estable a temperatura ambiente es la monoclinica. Sin embargo, usualmente la circona se dopa para permitir que la fase tetragonal y/o cúbica sea estable a temperatura ambiente, lo cual se consigue mediante la adición de determinados óxidos metálicos (fundamentalmente MgO , CaO , Y_2O_3 y CeO_2), que metaestabilizan las fases tetragonal y/o cúbica a temperatura ambiente. Las cerámicas de base circona se pueden clasificar en función de la distribución de la fase tetragonal en tres categorías: TZP, PSZ y ZTC. La circona tetragonal policristalina, TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal) es un material con casi 100 % de fase tetragonal, estabilizada por adición de itria o ceria. Las TZP estabilizadas con itria presentan una alta resistencia a la fractura y valores de tenacidad relativamente altos. La circona parcialmente estabilizada PSZ (Partially Stabilised Zirconia) tiene una microestructura de granos gruesos, que consiste en precipitados de fase tetragonal encajados en granos de fase cúbica. Esto se consigue con un tratamiento térmico específico de envejecimiento a alta temperatura (~ 1600 °C), formándose unos pequeños precipitados lenticulares de fase tetragonal en la matriz de circona cúbica. Las cerámicas endurecidas por circona ZTC (Zirconia-Toughened Ceramics) se caracterizan por la dispersión de 5 a 30 % de circona tetragonal o de circona no estabilizada en una matriz de cerámica, por ejemplo alúmina. Las propiedades mecánicas, en particular la tenacidad de fractura, dependen de la transformabilidad de la $t-ZrO_2$ dispersada.

2.2. Procesos de preparación de recubrimientos

Existen diferentes procedimientos para la fabricación de recubrimientos cerámicos, entre los que destacaremos las técnicas de CVD (Chemical Vapor Deposition) (Gordon, 1997) PVD (Physical Vapor Deposition) (Shulz *et al.*, 2003) proyección térmica, sol-gel, etc. La idoneidad de cada uno de los métodos depende del tipo de sustrato, así como del recubrimiento que se desea obtener. La vía sol-gel es una de las alternativas más interesantes para obtener películas delgadas de óxidos, existiendo múltiples ejemplos en la bibliografía que ilustran sobre su versatilidad y simplicidad (Brinker y Scherer, 1990). Las disoluciones sol-gel pueden ser depositadas mediante diferentes procedimientos (pulverización, spin-coating,

inmersión, etc.) (Pulker, 1984). El método de inmersión (dipping) presenta algunas ventajas como, por ejemplo, la posibilidad de recubrir grandes superficies, la simplicidad del equipamiento necesario y su reducido coste. Mediante el depósito de capas sucesivas (recubrimiento multicapa) pueden obtenerse recubrimientos de espesores en el orden micrométrico. Aunque como la propia metodología sol-gel indica cada depósito (monocapa) está limitado a películas delgadas de espesores en el rango submicrométrico (Brinker y Scherer, 1990). El rendimiento de los recubrimientos sol-gel depende en gran medida de su calidad estructural, argumentándose con frecuencia que la presencia de poros y grietas degradan sus propiedades mecánicas y, en consecuencia, su eficacia como protección (De Lima Neto *et al.*, 1994). Por ello, es muy importante estudiar y controlar el grado de densificación de los recubrimientos durante las diferentes etapas del proceso. No obstante, conviene mencionar que la presencia de poros en el recubrimiento podría ser beneficiosa en determinadas aplicaciones, contribuyendo, por ejemplo, a la mejora de la tenacidad del material. Otro aspecto a destacar debido a su gran importancia tecnológica es el control del espesor del recubrimiento, que depende tanto de propiedades de la disolución sol-gel (densidad, viscosidad, etc.) como del propio proceso de depósito; si se pretenden diseñar recubrimientos con espesores nano o micrométricos predeterminados, será necesario conocer en cada caso su relación con las variables mencionadas. Obviamente, el estudio exhaustivo encaminado al diseño inteligente de estos recubrimientos exige un conocimiento detallado del papel que juegan los diferentes factores involucrados en el proceso, así como de sus correspondientes interrelaciones.

2.3. Problemática ambiental de los productos farmacéuticos

Hoy en día los medicamentos han ganado un extenso terreno en el campo de la salud. El consumo actual de medicamentos es significativo y su mercado uno de los que más crece a nivel mundial. Los hábitos actuales de consumo de medicamentos en nuestra sociedad (los medicamentos son excretados por el hombre sin metabolizar o en forma de metabolitos activos) y la mala gestión de los mismos en las distintas etapas de su ciclo de vida, está generando la presencia de restos de ciertos productos farmacológicamente activos en aguas residuales, aguas superficiales, aguas subterráneas, e incluso en aguas para consumo humano. En concreto, más de 50 sustancias farmacológicamente activas de diversos grupos entre los que se encuentran los analgésicos, antibióticos, antiepilépticos, antidepresivos, antibióticos, antireumáticos, hipolipemiantes, hormonas esteroideas, etc. (Ternes, 1998; Daughton y Ternes, 1999). En Alemania se han detectado valores de carbamacepina de hasta más de 1075 ng/L en aguas superficiales. En análisis realizados en el río Ebro, los fármacos que se han detectado en mayor cantidad han sido los siguientes con los valores

medios indicados: ibuprofeno (60 ng/L), acetaminofen (42 ng/L), gemfibrozil (46 ng/L), carbamacepina (30 ng/L) y atenolol (72 ng/L) (Petrovic *et al.*, 2005).

Aunque hasta el momento no hay demasiada información al respecto, parece ser que no todos los fármacos son totalmente eliminados de las aguas residuales por medio de los tratamientos convencionales realizados en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), existiendo además evidencias de que muchas de estas sustancias son poco o nada biodegradadas en el medio ambiente. Dentro de las estaciones depuradoras de aguas residuales los fármacos pueden o bien degradarse y mineralizarse rápidamente, o bien pueden permanecer invariables. Los compuestos hidrofílicos resistentes a la degradación pueden permanecer disueltos en la fase acuosa o pueden adsorberse a los fangos. Sin embargo, un aspecto importante de los fármacos desde el punto de vista medioambiental es que presentan una serie de características que les hace diferentes a los contaminantes químicos industriales convencionales. Los fármacos están diseñados para ser muy activos e interaccionar con receptores específicos en el hombre y animales, o bien para resultar tóxicos para organismos infecciosos como las bacterias, hongos, parásitos, etc. Aunque hasta la fecha hay pocos estudios sobre los efectos directos de la presencia de estas sustancias en el medio ambiente, se han detectado ya algunas consecuencias: ciertos problemas en algunas especies de peces pueden ser debidos a la presencia en las aguas superficiales de medicamentos empleados como agentes antidepresivos; acumulación de componentes activos de medicamentos antidepresivos en el cerebro, el hígado y los músculos de tres tipos de peces diferentes que vivían en ríos a los que vertían efluentes de depuradoras, alteraciones en el comportamiento y fisiología de los insectos, inhibición o estimulación del crecimiento en plantas acuáticas y algas, y desarrollo de bacterias resistentes, etc. Por otro lado, y aunque a corto plazo parece que no se pueden detectar efectos graves sobre la salud o sobre el medio ambiente, sí resultan probables: efectos potencialmente acumulativos a medio o largo plazo pudiendo ocasionar cambios en el medio ambiente o daños en el hombre; proliferación de microorganismos resistentes a los antibióticos; y combinación de diferentes metabolitos y compuestos biológicamente activos formando una especie de cóctel farmacológico, capaz de potenciar los efectos negativos en el hombre y medio ambiente.

2.4. Electrooxidación. Procesos de oxidación electroquímica avanzada

El tratamiento efectivo de aguas residuales mediante electro-oxidación de contaminantes ha aparecido como una alternativa limpia, muy interesante y muy versátil (Brillas *et al.*, 2003). Se conoce con el nombre genérico de oxidación electroquímica o electro-oxidación a un conjunto de reacciones químicas que consisten en la transferencia de oxígeno desde el disolvente a los pro-

ductos a oxidar (contaminante), dándose esta reacción en la interfase de un electrodo y un electrolito promovida por energía eléctrica. Se pueden diferenciar dos tipos de procesos: oxidación anódica directa y electrooxidación indirecta. La electrooxidación indirecta está basada en métodos de electrooxidación que implican reacciones homogéneas de contaminantes con fuertes oxidantes generados durante la electrolisis. Presenta tres enfoques principalmente: electrooxidación con cloro activo, el proceso electro-Fenton y la electrooxidación mediada. La oxidación anódica directa representa una de las tecnologías más simples de mineralización de contaminantes, siendo uno de los tratamientos más adecuados que se puede realizar a un efluente que contiene contaminantes altamente tóxicos, bien para la degradación completa de los contaminantes orgánicos (la llamada incineración o combustión electroquímica) o para su transformación en otros residuos orgánicos no tóxicos a los que se pueden realizar tratamientos biológicos.

La oxidación anódica no necesita añadir sustancias químicas para alimentar oxígeno al cátodo, no tiende a producir contaminantes secundarios y requiere un menor número de accesorios. Estas ventajas hacen que la oxidación anódica sea más atractiva que otros procesos de electrooxidación. En estos procesos es fundamental contar con materiales electródicos que tengan una elevada eficiencia en la eliminación-transformación de los compuestos orgánicos, así como una buena estabilidad en condiciones de polarización anódica y si es posible, un bajo coste de producción. Por tanto, la parte importante del proceso de oxidación anódica es el material del ánodo. Entre estos nuevos materiales podemos hablar de los ánodos dimensionalmente estables (DSA). Estos se componen de una mezcla de óxidos de diferentes metales que aportan al electrodo una elevada área superficial, excelente resistencia mecánica y química (densidad de corriente elevada y medio ácido) y actividad debido a la presencia de superóxidos superficiales. Entre los materiales de mayor importancia en aplicaciones tecnológicas están aquellos sintetizados por deposición de metales sobre un soporte conductor de la electricidad (Le Rhun *et al.*, 2000).

2.5. Introducción al diseño estadístico de experimentos

El estudio sistemático y pormenorizado de todo proceso físico implica la aplicación de una metodología que permita identificar qué variables influyen en el desarrollo del mismo y de qué manera afectan a la respuesta esperada. Así, son conocidas las tradicionales técnicas de influencia de variables "paso a paso", donde se desarrollan series experimentales variando una a una las variables que se quieren estudiar. Esta metodología es útil para la caracterización de procesos en donde las variables se presuponen independientes unas de otras y con una importancia semejante en la respuesta final. Entre las estrategias empleadas con este planteamiento se

encuentra el Diseño Estadístico de Experimentos, abreviadamente en sus siglas inglesas DOE, (Cox y Reid, 2000) y que se puede definir como una serie de mecanismos y procedimientos matemáticos y estadísticos que ayudan a controlar el error de observación dentro de límites conocidos. Con él se puede programar la experimentación a fin de optimizar el número de experimentos para obtener conclusiones sobre cómo funciona el proceso objeto de estudio. Los diseños experimentales son de muy variados tipos, atendiendo principalmente a la precisión con que se analizan las observaciones experimentales y al objeto final de estudio del diseño. Cualitativamente, se pueden clasificar los modelos de diseño de experimentos según la forma de la ecuación resultante de la inferencia estadística. Atendiendo a ésta, se puede hablar de modelos lineales, cuadráticos o factoriales o no lineales (Cox y Reid, 2000). Teniendo en cuenta el modo de selección de puntos experimentales, los diseños experimentales presentan un amplio abanico de posibilidades: aleatorizados o no, con replicación o con observación simple, agrupados en bloque o sin agrupar, con bloques completamente aleatorizados o en cuadro latino, con una o varias respuestas, con dos o más niveles de respuesta (Cox y Reid, 2000). Como se observa, la multiplicidad de alternativas es grande. En el presente trabajo se ha seleccionado un diseño del tipo factorial. La razón fundamental es que la naturaleza del proceso que se quiere estudiar permite el análisis cuantitativo de la variable respuesta y su estudio según la Metodología de Superficies de Respuesta (Cox y Reid, 2000). En concreto y de manera práctica, un DOE basado en un diseño estadístico de experimentos factorial compuesto central, ortogonal y rotatable (CCORD) se desarrolla de la siguiente manera:

- elección de variables y niveles de estudio: Basándose en el conocimiento previo del proceso y en el juicio del experimentador, se deben elegir qué variables previsiblemente van a presentar interacción y representan significatividad suficiente como para ser estudiadas. Asimismo, se debe delimitar la región de estudio estableciendo los valores altos y bajos de dichas variables.
- la condición de rotabilidad arroja un paso codificado determinado y, por tanto, se puede proceder a la codificación de las variables según valores normalizados donde el valor central queda definido por el origen de coordenadas. Teniendo esto en cuenta, la ecuación: $X_i = (X_{\text{real}} - X_{\text{central}}) / \text{paso}_{\text{real}}$ puede proporcionar los valores codificados.
- La aleatorización de la secuencia de análisis: con el objeto de eliminar los efectos no controlables u ocultos del proceso de estudio, los experimentos codificados deben alterar su orden lógico y reordenarse de manera aleatoria.
- Y finalmente, la realización de la experimentación y análisis de la respuesta.

3. OBJETIVOS

El presente proyecto de investigación pretende llevar a cabo un estudio de la deposición de óxidos metálicos sobre electrodos de acero inoxidable con miras a su posible utilización en procesos de electrooxidación destinados a la descontaminación de aguas residuales. Este tema ha venido despertando el interés de la Comunidad Científica en los últimos años, como refleja el creciente número de publicaciones referidas a procesos de descontaminación de aguas. Entre las diversas técnicas que pueden aplicarse con tal fin, en los últimos años la tecnología electroquímica (electro-oxidación de contaminantes) ha aparecido como una alternativa muy interesante a los procesos físico-químicos convencionales de tratamiento de aguas (adsorción, coagulación-floculación, etc...). En este sentido, es de la mayor importancia el disponer de electrodos altamente eficientes para llevar a cabo los procesos de electrooxidación. Por ello, el estudio de la deposición de capas finas de óxidos metálicos en la superficie del electrodo convencional presenta un gran interés puesto que es bien conocido que tales óxidos metálicos poseen actividad catalítica en un buen número de procesos industriales en los que se ven involucradas reacciones de oxidación. Una vez llevada a cabo la deposición de los óxidos metálicos debe procederse al análisis de las propiedades eléctricas de los electrodos modificados, como paso previo al estudio de la eficiencia de tales electrodos frente a la electrooxidación de contaminantes de aguas. Es evidente que la mejora de la actividad catalítica en procesos electrooxidativos lleva aparejado un notable ahorro en los costes del procedimiento, principalmente debido al ahorro de tiempo y, en consecuencia, de energía eléctrica. Por último, son muchos los contaminantes emergentes que han venido siendo detectados en aguas potencialmente útiles para consumo humano e incluso en aguas potables. Entre tales contaminantes se encuentran una amplia variedad de fármacos, pesticidas, etc, cuyo impacto sobre poblaciones humanas puede llegar a ser sumamente perjudicial. Por todo lo expuesto, el presente proyecto de investigación puede resultar de gran utilidad a la hora de poner a disposición de la sociedad métodos más eficaces para la resolución de un problema de extrema gravedad como es la contaminación de aguas.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, el presente proyecto se centra fundamentalmente en a la preparación y el estudio de nuevos electrodos mediante la deposición de óxidos metálicos (ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 (YSZ)) sobre sustratos metálicos mediante la técnica "dip-coating", e incide en la optimización de sus propiedades físico-químicas con miras a obtener unos electrodos que sean económicos, altamente eficaces, resistentes a la corrosión y de elevada estabilidad. Así mismo, se presentan los resultados de degradación (eliminación) de diferentes productos farmacéuticos (carbameceptina y trimetoprim) presentes comúnmente en aguas superficiales y residuales mediante tratamiento electroquímico. Dichos compuestos se han sometido a un proceso de oxidación anódica utilizando electrodos previamente preparados y

caracterizados por el grupo de investigación. En este caso, la planificación de las experiencias también se ha llevado a cabo mediante el diseño estadístico de experimentos. Esta herramienta estadística optimizará el número de experimentos y los resultados obtenidos, además de la variable de respuesta y ofrecerá información sobre las posibles interacciones entre las variables más significativas.

4. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.1. Preparación de los electrodos

4.1.1. Selección, adquisición, adecuación y caracterización del sustrato

Como sustratos para los electrodos se han seleccionado probetas rectangulares (2 cm x 6.5 cm x 0.3 cm) de acero inoxidable AISI 304. Este tipo de acero es una variación de la aleación austenítica con 18-20% de cromo y 8-10% de níquel, que es la aleación más conocida y más frecuentemente usada dentro de la familia de los aceros inoxidables (Tabla 1). Estos aceros inoxidables pueden considerarse para una amplia variedad de aplicaciones y presentan una buena resistencia a la corrosión, facilidad de maquinado, excelente formabilidad, y alta resistencia con bajo peso.

La adecuación del sustrato de acero inoxidable ha incluido etapas consecutivas de limpieza y pulido en un equipo semiautomático de pulido y desbaste (Buehler Phoenix 4000). No obstante, finalmente se optó por los sustratos sin pulir ya que la adherencia de las capas de óxidos metálicos depositadas por dip-coating resultó ser mayor que en el caso de los sustratos pulidos.

Tabla 1. Propiedades físicas, químicas y mecánicas del acero AISI 304.

Propiedades físicas	
Densidad	7,93 g/cm ³
Propiedades químicas	
C	0,08% (mínimo)
Mn	2,00%
Si	1,00%
Cr	18,0-20,0%
Ni	8,0-10,5%
P	0,045%
S	0,03%
Propiedades mecánicas	
Alargamiento (%)	<60
Impacto Izod (J m ⁻¹)	160-190
Elongación	20-136
Módulo de Elasticidad (GPa)	190-210
Resistencia a la Tracción (MPa)	460-1100

Fuente: <http://www.goodfellow.com/S/Acero-Inoxidable-AISI-304.html>

4.1.2. Preparación de los electrodos

Los electrodos preparados consistieron en los sustratos de acero inoxidable AISI 304 (soporte conductor de la electricidad) recubiertos con finas películas de óxidos metálicos mediante la técnica dip-coating. Por sus buenas propiedades, se seleccionaron recubrimientos de óxido de circonio o circona estabilizada con itria (YSZ) y, con el objetivo de optimizar las propiedades de los electrodos, se han variado el porcentaje de itria usado como dopante, la velocidad de extracción de la muestra y la temperatura de sinterización. Para el desarrollo de los electrodos se ha procedido a realización de las siguientes tareas consecutivas: diseño de experimentos, preparación de las disoluciones y, finalmente, obtención de recubrimientos sobre el sustrato de acero inoxidable.

i) Diseño de experimentos

Con el objeto de conseguir electrodos eficaces, se ha analizado estadísticamente mediante un diseño estadístico de experimentos factorial compuesto central, ortogonal y rotatable (DCCOR), la influencia que ejercen el porcentaje de itria usado como dopante, la velocidad de extracción de la muestra y la temperatura de sinterización sobre la conductividad eléctrica de electrodos de acero inoxidable recubiertos con circona estabilizada con itria (YSZ) mediante el método de dip-coating. En la Tabla 2 se muestran las variables del diseño, la región de estudio entre los valores máximo y mínimo que toman dichas variables, el valor central y el paso. A partir de estos valores y de la ecuación que permite obtener los valores reales a partir de los codificados se obtienen los experimentos que conforman el diseño (ver Tabla 3). Dichos experimentos se han realizado en el orden indicado **con el fin de tener en cuenta los errores ocultos en el procedimiento experimental** (Tablas 2 y 3).

ii) Preparación de las disoluciones sol-gel

Para llevar a cabo la preparación de las disoluciones sol-gel, se ha empleado material muy diverso como matraces, picnómetros, viscosímetro de Oswald, embudos, pipetas graduadas y aforadas, etc., suministrados por la empresa Iberlabo, S.A., (Madrid). Entre los reactivos químicos utilizados se encuentran los siguientes: agua desionizada de calidad Milli-Q®, acetato de itrio tetrahidratado, 99,9% (Alfa-Aesar), ácido nítrico, 69% PRS (Panreac), 1-propanol 99,5% PRS (Panreac), 2-propanol 99,5% PRS (Panreac), y n-propóxido de circonio (IV) 70% w/w en propanol (Alfa-Aesar).

Se prepararon disoluciones de circona con un contenido porcentual de itria del 0,27, 3, 7, 11 y 13,7% siguiendo el procedimiento que a continuación se indica: se mezclan cantidades estequiométricas (Tabla 4) de n-propanol (n-PrOH), ácido nítrico y n-propóxido de circonio (ZNP). Esta disolución, a la que se deno-

Tabla 2. Variables de estudio en el proceso de recubrimientos de electrodos de acero inoxidable con YSZ.

Variable	Valor Central	Paso	Valor Máximo	Valor Mínimo
Velocidad de extracción (mm/min)	95	45	140	50
Temperatura de sinterización (°C)	650	150	800	500
Porcentaje de itria (%)	7	4	11	3

Tabla 3. Diseño de experimentos planificado. Valores de las variables descodificadas para cada experimento.

Experiment	Velocidad de extracción (mm/min)	Paso	Valor Máximo
1	50	800	3
2	95	650	7
3	95	650	13,7
4	50	800	11
5	19	650	7
6	95	650	7
7	140	500	11
8	140	500	3
9	95	902	7
10	171	650	7
11	140	800	3
12	95	650	7
13	50	500	3
14	140	800	11
15	95	650	7
16	95	650	7
17	95	650	7
18	95	650	7
19	50	500	11
20	95	398	7
21	95	650	7
22	95	650	7
23	95	650	0,

mina disolución 1, debe mantenerse bajo agitación durante una hora, hasta conseguir un aspecto claro y transparente. Paralelamente, en otro vaso de precipitado se mezclan cantidades estequiométricas de isopropanol (i-PrOH), ácido nítrico y acetato de itrio tetrahidratado (AcY). De nuevo, esta disolución (disolución 2) se debe mantener en agitación durante 15 minutos, hasta conseguir un aspecto claro y transparente. Transcurrido ese tiempo, se adiciona la disolución 2 sobre la disolución 1 y la mezcla resultante se agita durante una hora. Finalmente, se adiciona lentamente y gota a gota la cantidad estequiométrica de agua,

dando lugar al proceso de hidrólisis, y el sistema (disolución 3) se mantiene en agitación durante media hora. Esta será la disolución que se empleará para la impregnación de los sustratos de acero inoxidable. Para evitar el envejecimiento, esta disolución se mantuvo refrigerada en congelador. Para analizar el posible envejecimiento de las disoluciones preparadas se procedió a determinar el valor de viscosidad mediante un viscosímetro de Ostwald (Tabla 4).

Tabla 4. Cantidades estequiométricas de reactivos para preparar las distintas disoluciones sol-gel.

Porcentaje de itria	Disolución 1			Disolución 2			H ₂ O (mL)
	n-PrOH (mL)	HNO ₃ (mL)	ZNP (mL)	i-PrOH (mL)	HNO ₃ (mL)	AcY (g)	
0,27	85,53	6,24	40,0	0,69	0,06	0,16	7,06
3	85,53	6,24	40,0	7,88	0,70	1,88	6,97
7	85,53	6,24	40,0	19,18	1,70	4,56	6,84
11	85,53	6,24	40,0	31,46	2,79	7,51	6,69
13,7	21,38	1,56	10,0	10,13	0,90	2,42	1,64

Nota: MT se refiere a la proporción de material molido o triturado del total de material de esta fracción excavado. Sobre esta proporción se aplica el proceso de extracción de metales; y por lo tanto, la concentración debe aplicarse en relación al mismo. Fuente: Hogland *et al.* [23].

iii) Obtención de recubrimientos sobre el sustrato de acero

El proceso de dip/coating utilizado para llevar a cabo los recubrimientos consistió en cinco etapas consecutivas:

- Inmersión: en la que el sustrato se sumerge a velocidad constante en la disolución sol-gel del material a depositar.
- Extracción: en la que sustrato, que ha permanecido dentro de la solución por un determinado tiempo, se comienza a extraer.
- Deposición: La película se deposita sobre el sustrato mientras se extrae. La extracción se realiza a velocidad constante, evitando vibraciones. La velocidad determina el espesor de la película depositada de manera que una velocidad más alta da lugar a películas más gruesas.
- Drenado: El exceso de líquido se drena de la superficie.
- Sinterizado: Las muestras se sometían a tratamiento térmico en el horno hasta la temperatura determinada en el diseño de experimentos de forma progresiva y lenta.

Para llevar a cabo el recubrimiento de los sustratos de acero inoxidable se empleó un dispositivo de ensayo de tracción (Raypa, modelo AG-2) controlado por ordenador. El electrodo a recubrir se sujetaba mediante una pinza y se introduce en la disolución sol-gel. Seguidamente se programaba la velocidad de extracción de acuerdo con el diseño de experimentos mostrado en la Tabla 3.

Para llevar a cabo la sinterización se ha empleado un horno Nabertherm equipado con un programador que permitía controlar las rampas de calentamiento y enfriamiento así como el tiempo de permanencia de las muestras a dicha temperatura. En todos los casos, la temperatura se fue incrementando con una velocidad constante de 3 °C/min hasta que se alcanzaba la temperatura fijada. Dicha temperatura se mantuvo, en todos los casos, durante 2 horas. A continuación las muestras se enfriaban en el horno hasta temperatura ambiente de forma progresiva y lenta.

4.2. Caracterización de electrodos

Los electrodos preparados fueron caracterizados mediante las técnicas de caracterización que se relacionan a continuación.

4.2.1. Microscopía óptica

Las imágenes de microscopía óptica se obtuvieron un equipo Nikon Epithot 300. El modo de trabajo incluyó el uso de luz policromática, polarizada. Para la toma de las imágenes no se insertó ningún filtro. Las fotografías se realizaron empleando lentes de 5 y 10 aumentos. Las imágenes obtenidas se almacenaron y procesaron con la ayuda de un ordenador de sobremesa equipado con el software Qcapture desarrollado por QImaging Corporation (Surrey, BC, Canadá).

4.2.2. Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y los diagramas de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX) se determinaron mediante un equipo Quanta 3D FEG (FEI Company, Hillsboro, EE.UU.). Las medidas se realizaron en el modo de trabajo de alto vacío, empleando un voltaje de aceleración igual a 15 kV. El detector utilizado fue el secundario y la distancia de trabajo 10 mm.

4.2.3. Espectroscopía de emisión fotoelectrónica de rayos X

La aplicación de la espectroscopía de emisión fotoelectrónica de rayos X (XPS) permite estimar la estequiometría, el estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en la superficie de la muestra. Los ensayos se realizaron en un equipo de la marca Termo Fisher, modelo K-Alpha, dotado de dispositivo de compensación de carga. En todos los casos se realizaron 20 barridos y el análisis se llevó a cabo en dos puntos de la superficie del electrodo objeto de estudio.

4.2.4. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier

Los espectros de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) se realizaron en un equipo Nicolet iS10. Para cada una de las muestras el equipo registró 32 barridos en un intervalo de números de onda comprendido entre 4000 y 525 cm^{-1} con una resolución de 0,48 cm^{-1} . Es de destacar que el empleo del modo de reflectancia total atenuada permite que la técnica sea no destructiva y además que las muestras no necesiten ninguna preparación.

4.2.5. Determinación de la resistividad eléctrica de los recubrimientos.

La resistividad es la resistencia eléctrica específica de un material. Se designa por la letra griega ρ y se mide en ohmios por metro ($\Omega \cdot \text{m}$). La resistividad se define como: $\rho = (R \cdot S)/L$, donde R es el valor de la resistencia eléctrica en Ohmios, L es la longitud del material medida en metros y S es el área transversal. Un aislante perfecto vendría definido por un valor de $\rho = \infty$ y un conductor perfecto $\rho=0$. Para la resistividad eléctrica de los recubrimientos se empleó una técnica denominada espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Las medidas de EIS se llevaron a cabo utilizando una configuración de tres electrodos en la que se utilizaron los electrodos preparados como electrodos de trabajo y electrodos de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) y de platino como electrodos de referencia y auxiliar, respectivamente. Los espectros de impedancia se obtuvieron utilizando un equipo 660D CH Instruments, controlado por el software CHI suministrado por el proveedor (CH Instruments, Inc., EE.UU). El rango de frecuencias comprendido entre 65 kHz y 0,1 Hz se escaneó de forma logarítmica aplicando una perturbación sinusoidal de 10 mV de amplitud con 12 repeticiones por frecuencia superpuesta al potencial aplicado (0,0 V). El ajuste de los datos obtenidos a los circuitos equivalentes se llevó a cabo utilizando el software CHI. Para las medidas de impedancia electroquímica se utilizó como electrolito soporte una disolución 0,1M de KCl preparada a partir del reactivo suprapuro (Merck, Alemania) y agua ultrapura (Wasserlab, España). De las disoluciones no se eliminó el aire antes de registrar los espectros de impedancia. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25 ± 1 °C).

4.3. Ensayos de descontaminación de aguas

Se ha estudiado la eliminación de dos productos farmacéuticos presentes comúnmente en aguas superficiales y residuales: la carbamacepina y el trimetoprim, mediante tratamiento electroquímico. Dichos compuestos se han sometido a un proceso de oxidación anódica utilizando electrodos anteriormente preparados y caracterizados. La planificación de las experiencias se ha llevado a cabo también mediante un diseño estadístico de experimentos factorial compuesto central, ortogonal

y rotatable (DCCOR). Esta herramienta estadística optimizará el número de experimentos y los resultados obtenidos, además de la variable respuesta y ofrecerá las posibles interacciones entre las variables más significativas.

4.3.1. Reactivos químicos y matrices acuosas utilizadas

En el presente trabajo los productos farmacéuticos empleados han sido carbamazepina y trimetoprim. Dichos compuestos fueron proporcionados por Sigma-Aldrich España con el mayor grado de pureza disponible (>98%). La carbamacepina es un fármaco antiepiléptico psicótropo en cuya estructura se aprecia una subunidad de urea o carbamida, de ahí su nombre [5H-dibenzo-(b,f)-azepina-5-carboxamida]. Es un derivado tricíclico del iminostilbeno. La fórmula molecular es $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Es un estabilizador del ánimo, usado principalmente para el tratamiento de la epilepsia y del trastorno bipolar. También es un fármaco antimaniaco, para el tratamiento de la crisis maniaca aguda. En ocasiones también se utiliza para tratar la esquizofrenia y la neuralgia del trigémino. La carbamacepina es el compuesto farmacéutico más frecuentemente detectado en aguas. Aproximadamente el 72% de la carbamacepina administrada por vía oral se absorbe, mientras que el 28% no se modifica y se elimina por vía renal. Este medicamento ha sido propuesto por algunos autores (Clara *et al.*, 2004) como marcador antropogénico en el agua. Por lo general, la carbamacepina y sus metabolitos se vierten a las aguas residuales a través del sistema de alcantarillado. Las investigaciones han determinado que la carbamacepina es persistente y las eficiencias de eliminación por la EDAR están por debajo del 10%. Por su parte, el trimetoprim es un antibiótico bacteriostático derivado de la trimetoxibenzilpirimidina ([2,4-diamino-5-(3',4',5'-trimetoxibenzilpirimidina)]. La fórmula molecular es $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$. Es uno de los antibióticos más importantes utilizados en la actuación de la medicina humana y veterinaria en todo el mundo. Pertenece a un grupo de agentes quimioterapéuticos conocidos como inhibidores de la dihidrofolato reductasa (Bekci *et al.*, 2006; Díaz-Cruz *et al.*, 2003; Batt y Aga, 2005). Se utiliza principalmente en la profilaxis y en el tratamiento de infecciones urinarias, así como para la prevención y tratamiento de infecciones del sistema respiratorio y gastrointestinal en el ganado bovino, porcino y aves de corral.

Las disoluciones madre se prepararon con agua de alta pureza obtenida a partir de un sistema de purificación por membranas Millipore Milli-Q Academia. Todos los reactivos y disolventes utilizados fueron de grado analítico y fueron suministrados por Panreac Química (España). El pH de las disoluciones fue tamponado mediante hidróxido de sodio y ácido ortofosfórico (0,01/0,01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). El electrolito soporte empleado en esta investigación fue el sulfato sódico (Na_2SO_4), proporcionado por Panreac con grado de pureza analítica.

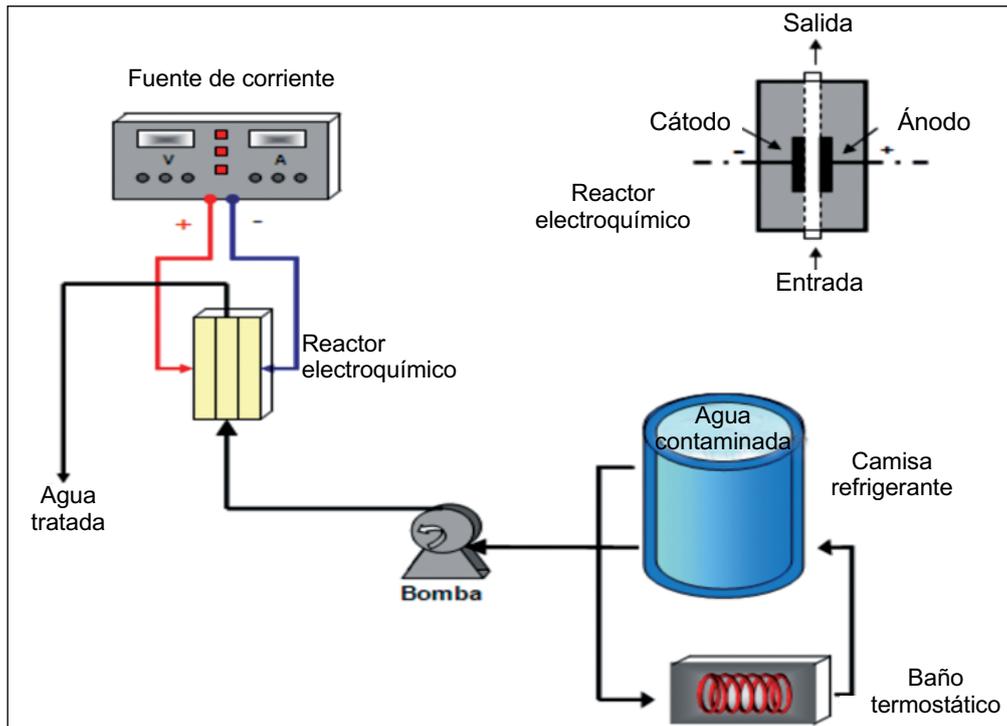


Figura 1. Esquema de la instalación electroquímica para la degradación de los productos.

4.3.2. Celda electrolítica

Los experimentos de electrooxidación de los compuestos farmacéuticos se realizaron mediante un módulo electroquímico en el que se insertaban los electrodos previamente preparados y caracterizados. Este módulo consiste en una celda con un solo compartimento con dos electrodos en conjunción con una fuente de corriente continua controlada FA-665 (Promax, S.A., España). La superficie del electrodo es $12,5 \text{ cm}^2$, con una distancia entre electrodos de $0,1 \text{ cm}$, esto implica un volumen de reactor de $1,25 \text{ cm}^3$. Este reactor presenta una entrada y salida de caudal. Las conexiones eléctricas son eficientes a través de los electrodos mediante conectores adaptables de 4 mm de diámetro de cobre. Los electrodos están pegados a los conectores de alimentación mediante pasta de plata.

4.3.3. Experimentos de descontaminación

En todos los experimentos se trabajó en modo galvanostático (intensidad de corriente constante) y durante la electrolisis el potencial se mantuvo también constante, lo cual indica que la actividad de los electrodos no se ve afectada con el tiempo. La concentración inicial de cada producto farmacéutico en todos los experimentos fue de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para mantener la temperatura constante ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$) se utilizó un baño termostático. En la instalación experimental la velocidad de flujo puede variar entre 0 y $10 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ y la densidad de corriente entre 0 y $320 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La Figura 1 muestra un esquema general de la instalación experimental utilizada en este trabajo (Figura 1).

4.3.4. Diseño de experimentos

Con el propósito de establecer la influencia de las variables de operación sobre el proceso de electrooxidación de los contaminantes, así como las posibles interacciones existentes entre ellas, y determinar un óptimo dentro de los límites de estudio, los resultados experimentales se han analizado estadísticamente utilizando Statgraphics Plus 5.1 para Windows con un diseño factorial compuesto central, ortogonal y rotatable (DCCOR) al azar con doce repeticiones del punto central, siendo 36 el número total de experimentos. La eliminación del fármaco fue elegida como variable objetivo, ya que es su optimización es la que resulta más interesante. Asimismo las variables de estudio seleccionadas, que tienen un efecto importante sobre la variable objetivo son cuatro: pH, velocidad del flujo (caudal de agua), intensidad de corriente y dosis de electrolito soporte Na_2SO_4 , manteniendo en un valor constante el resto de variables operativas. Los objetivos del diseño de experimentos son: Analizar la relación entre las variables de estudio seleccionadas: pH, caudal, intensidad de corriente y dosis de electrolito soporte; Encontrar el valor óptimo de la variable objetivo, que debería estar dentro de la región de estudio y no en los extremos; Determinar y examinar la superficie de respuesta y las curvas de contorno.

En la Tablas 5 y 6 se muestran las variables de estudio, la región de estudio entre los valores máximo y mínimo que toman dichas variables, el valor central y el paso. A partir de estos valores y de la ecuación que permite obtener los valores reales a partir de los codificados se plantean los experimentos que conforman los diferen-

tes diseños (Tablas 7 y 8). Es estas tablas también se muestran los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos. Dichos experimentos deben realizarse en

el orden indicado con el fin de tener en cuenta los errores ocultos en el procedimiento experimental.

Tabla 5. Valores del paso, central y extremos de las variables de estudio. Trimetoprim.

Variable	Valor máximo	Valor mínimo	Valor central	Paso
pH	11	3	7	2
Caudal (cm ³ /min)	10,803	1,255	6,029	2,387
Intensidad (A)	4	0	2	1
[Na ₂ SO ₄] (M)	0,500	0,000	0,250	0,125

Tabla 6. Valores del paso, central y extremos de las variables de estudio. Carbamacepina.

Variable	Valor máximo	Valor mínimo	Valor central	Paso
pH	9	1	5	2
Caudal (cm ³ /min)	10,803	1,255	6,029	2,387
Intensidad (A)	4	0	2	1
[Na ₂ SO ₄] (M)	0,500	0,000	0,250	0,125

Tabla 7. Condiciones experimentales del diseño estadístico y eliminación de trimetoprim.

Experimento	Valores codificados				Valores reales			
	pH	Caudal	Intensidad	Na ₂ SO ₄	pH	Caudal (cm ³ /min)	Intensidad (A)	[Na ₂ SO ₄] (M)
1	1	1	-1	-1	9	8,416	1	0,125
2	1	-1	-1	1	9	3,642	1	0,375
3	-1	-1	-1	-1	5	3,642	1	0,125
4	1	-1	1	-1	9	3,642	3	0,125
5	-1	1	-1	1	5	8,416	1	0,375
6	0	0	0	-2	7	6,029	2	0,000
7	0	-2	0	0	7	1,255	2	0,250
8	1	-1	1	1	9	3,642	3	0,375
9	0	0	-2	0	7	6,029	0	0,250
10	-1	-1	1	1	5	3,642	3	0,375
11	-1	1	1	-1	5	8,416	3	0,125
12	0	0	0	0	7	6,029	2	0,250
13	1	1	1	-1	9	8,416	3	0,125
14	0	0	0	0	7	6,029	2	0,250
15	-1	1	-1	-1	5	8,416	1	0,125
16	0	0	0	0	7	6,029	2	0,250
17	0	0	0	0	7	6,029	2	0,250
18	0	0	0	2	7	6,029	2	0,500
19	2	0	0	0	11	6,029	2	0,250
20	0	0	0	0	7	6,029	2	0,250
21	1	-1	-1	-1	9	3,642	1	0,125
22	1	1	-1	1	9	8,416	1	0,375
23	0	0	0	0	7	6,029	2	0,250

Experimento	Valores codificados				Valores reales			
	pH	Caudal	Intensidad	Na ₂ SO ₄	pH	Caudal (cm ³ /min)	Intensidad (A)	[Na ₂ SO ₄] (M)
24	-1	-1	-1	1	5	3,642	1	0,375
25	0	0	0	0	7	6,029	2	0,250
26	0	0	0	0	7	6,029	2	0,250
27	-1	-1	1	-1	5	3,642	3	0,125
28	0	2	0	0	7	10,803	2	0,250
29	0	0	2	0	7	6,029	4	0,250
30	0	0	0	0	7	6,029	2	0,250
31	-1	1	1	1	5	8,416	3	0,375
32	0	0	0	0	7	6,029	2	0,250
33	0	0	0	0	7	6,029	2	0,250
34	0	0	0	0	7	6,029	2	0,250
35	-2	0	0	0	3	6,029	2	0,250
36	1	1	1	1	9	8,416	3	0,375

Tabla 8. Condiciones experimentales del diseño estadístico y eliminación de carbamacepina.

Experimento	Valores codificados				Valores reales			
	pH	Caudal	Intensidad	Na ₂ SO ₄	pH	Caudal (cm ³ /min)	Intensidad (A)	[Na ₂ SO ₄] (M)
1	1	1	-1	-1	7	8,416	1	0,125
2	1	-1	-1	1	7	3,642	1	0,375
3	-1	-1	-1	-1	3	3,642	1	0,125
4	1	-1	1	-1	7	3,642	3	0,125
5	-1	1	-1	1	3	8,416	1	0,375
6	0	0	0	-2	5	6,029	2	0,000
7	0	-2	0	0	5	1,255	2	0,250
8	1	-1	1	1	7	3,642	3	0,375
9	0	0	-2	0	5	6,029	0	0,250
10	-1	-1	1	1	3	3,642	3	0,375
11	-1	1	1	-1	3	8,416	3	0,125
12	0	0	0	0	5	6,029	2	0,250
13	1	1	1	-1	7	8,416	3	0,125
14	0	0	0	0	5	6,029	2	0,250
15	-1	1	-1	-1	3	8,416	1	0,125
16	0	0	0	0	5	6,029	2	0,250
17	0	0	0	0	5	6,029	2	0,250
18	0	0	0	2	5	6,029	2	0,500
19	2	0	0	0	9	6,029	2	0,250
20	0	0	0	0	5	6,029	2	0,250
21	1	-1	-1	-1	7	3,642	1	0,125
22	1	1	-1	1	7	8,416	1	0,375
23	0	0	0	0	5	6,029	2	0,250
24	-1	-1	-1	1	3	3,642	1	0,375
25	0	0	0	0	5	6,029	2	0,250
26	0	0	0	0	5	6,029	2	0,250
27	-1	-1	1	-1	3	3,642	3	0,125

Experimento	Valores codificados				Valores reales			
	pH	Caudal	Intensidad	Na ₂ SO ₄	pH	Caudal (cm ³ /min)	Intensidad (A)	[Na ₂ SO ₄] (M)
28	0	2	0	0	5	10,803	2	0,250
29	0	0	2	0	5	6,029	4	0,250
30	0	0	0	0	5	6,029	2	0,250
31	-1	1	1	1	3	8,416	3	0,375
32	0	0	0	0	5	6,029	2	0,250
33	0	0	0	0	5	6,029	2	0,250
34	0	0	0	0	5	6,029	2	0,250
35	-2	0	0	0	1	6,029	2	0,250
36	1	1	1	1	7	8,416	3	0,375

4.3.5. Métodos analíticos

Las concentraciones de los productos farmacéuticos en las muestras que se extrajeron de los diferentes experimentos fueron analizadas por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), en un Cromatógrafo Waters equipado con un detector Photodiode Array 996 y una columna Waters Nova-Pak C-18 (5 μ m, 150 \times 3,9 mm). Apa-

recen picos bien definidos para los dos compuestos con unos tiempos de retención de 2,42 minutos (a 277 nm) y 5,21 minutos (a 286 nm) para el trimetoprim y la carbamacepina, respectivamente. Para cada uno de estos análisis se inyectaron 100 μ L en el cromatógrafo y se utilizó un caudal de 1 mL \cdot min⁻¹ de fase móvil, la cual estaba constituida por metanol/agua (10⁻² mol \cdot L⁻¹ de ácido fosfórico). Las proporciones de metanol:agua (v/v) para cada

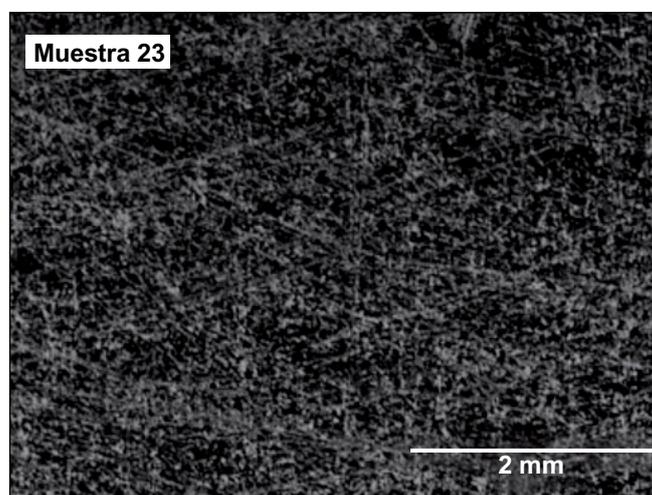
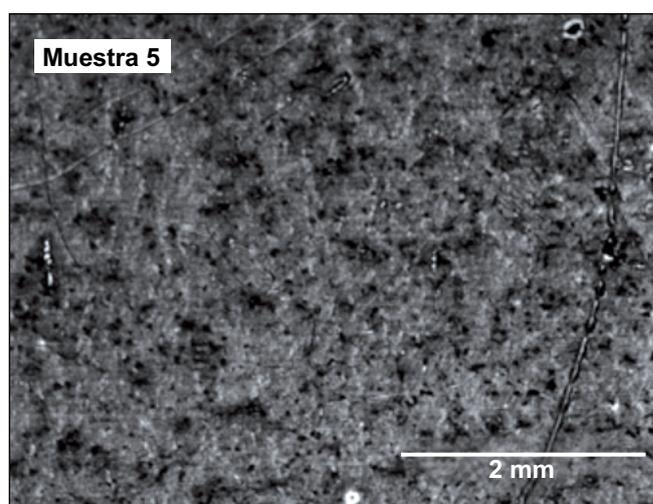
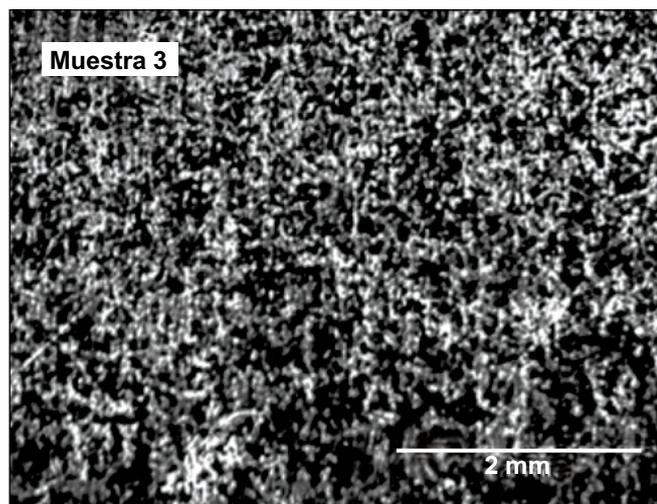


Figura 2. Imágenes de microscopía óptica de las muestras 3, 5 y 23. Aumento: 10X.

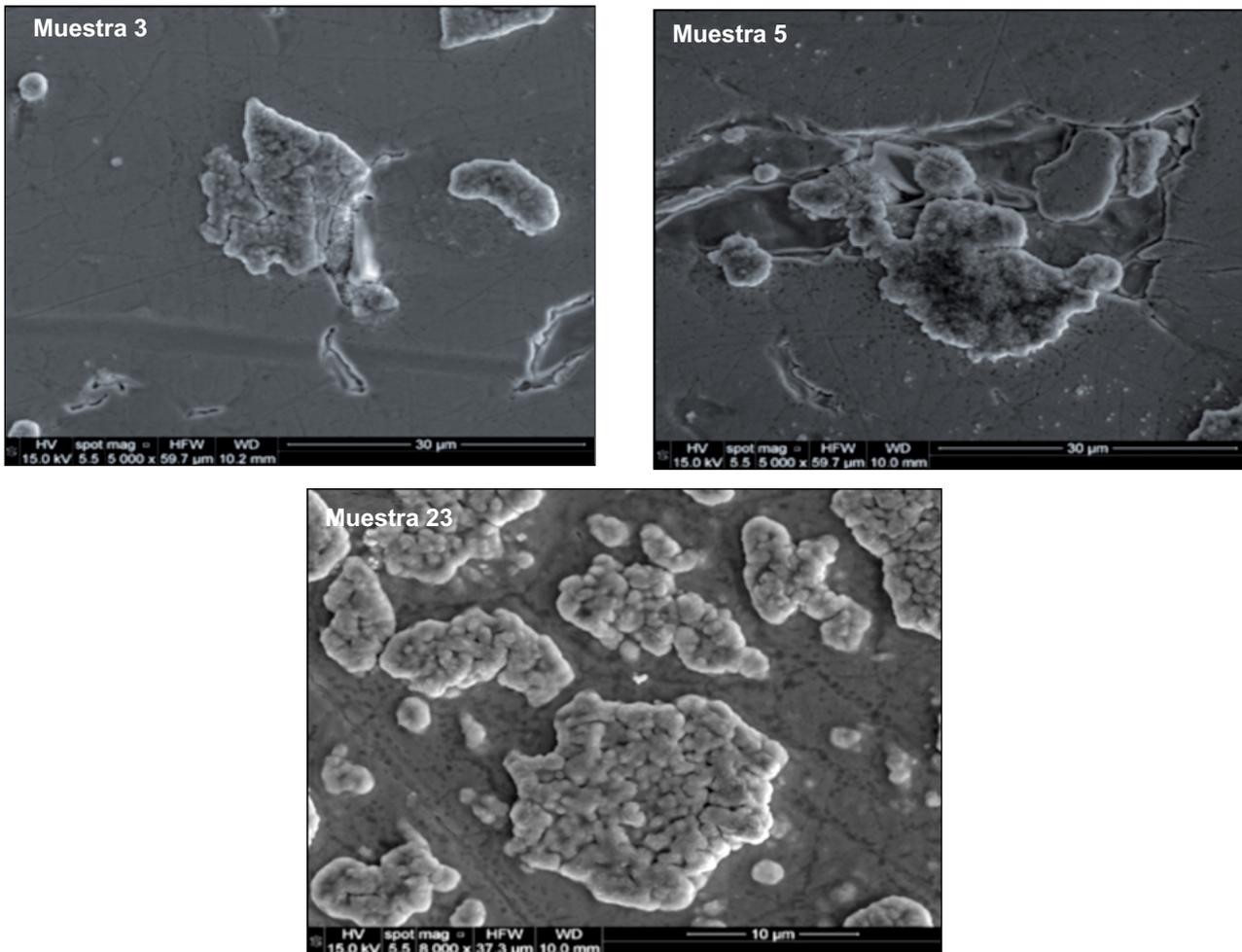


Figura 3. Imágenes SEM de las muestras 3, 5 y 23.

uno de los compuestos farmacéuticos fueron 30:70 para el trimetoprim y 50:50 para la carbamacepina.

El contenido de carbono orgánico total (COT) se determinó mediante una cubeta-test (Hach Lange, España), utilizando una centrífuga TOC-X5 (Hach Lange TOC, España) donde se inserta la cubeta de digestión abierta durante cinco minutos. El rango de concentración seleccionado para la determinación de COT fue de 3-30 mg $O_2 \cdot L^{-1}$. La demanda química de oxígeno (DQO) se analizó a través de cubetas test Lange en un rango de concentración entre 15-150 mg $O_2 \cdot L^{-1}$. Para ambos análisis se emplearon un termostato Lange LT 200 y un fotómetro Hach Lange Xion-500.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización de los electrodos

Todos los electrodos que se han preparado de acuerdo con el protocolo descrito en el apartado 4.1 se han caracterizado mediante la aplicación de las técnicas: microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido combinada

con espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (SEM-EDX), espectroscopía de emisión fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y determinación de la resistividad eléctrica de los recubrimientos. Por motivos de espacio, se muestran sólo los resultados más interesantes que se han obtenido para algunas de las muestras en las que se ha variado el porcentaje de itria introducida como dopante. De esta forma, a continuación se discuten los resultados más relevantes obtenidos por aplicación de dichas técnicas de caracterización a las muestras 3 (13,7% de Y_2O_3), 5 (7% de Y_2O_3) y 23 (0,27% de Y_2O_3), cuyas condiciones de preparación se indican en la Tabla 3.

La Figura 2 muestra las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de las tres muestras indicadas anteriormente. Las imágenes nos permiten afirmar que, en general, la película de YSZ depositada sobre el sustrato de acero inoxidable es bastante homogénea, lo que da idea de que el procedimiento experimental se ha llevado a cabo de manera correcta, sin que existan heterogeneidades superficiales de importancia.

Por otro lado, la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la observación y caracterización superficial a elevada resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$). El microscopio

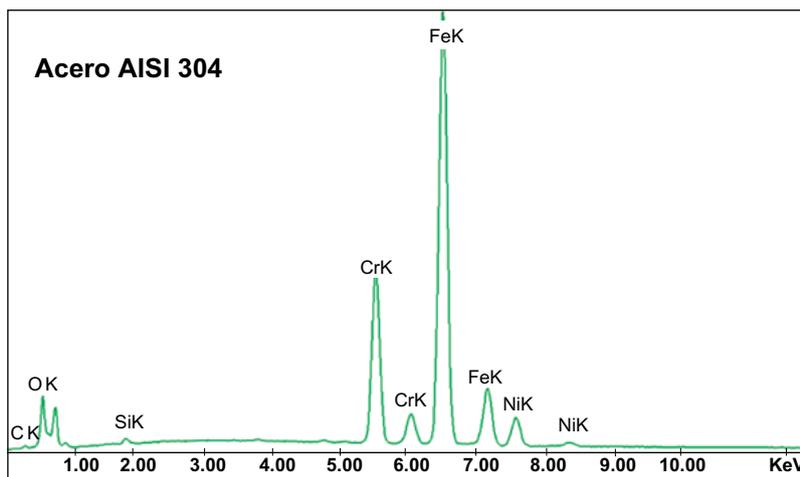


Figura 4. Espectro EDX del acero AISI 304 sin recubrir.

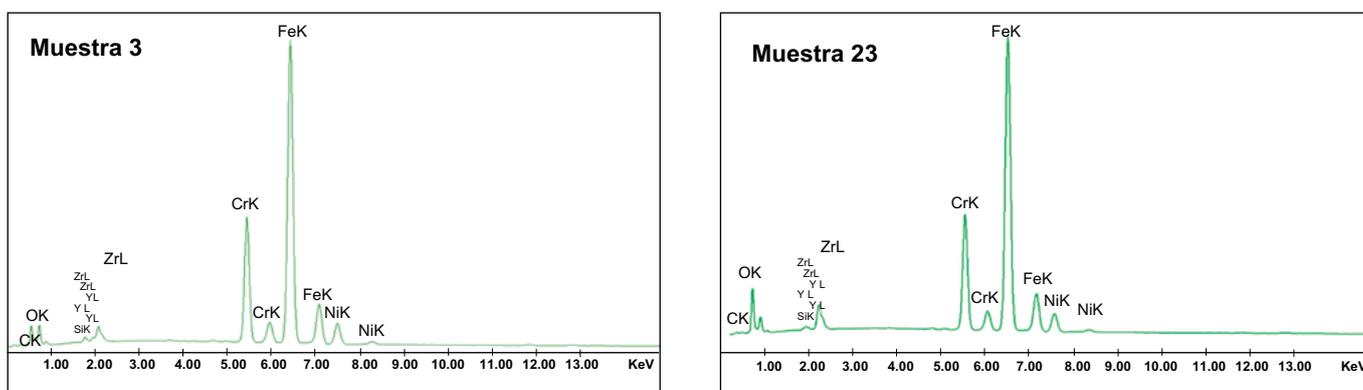


Figura 5. Espectros EDX de las muestras 3 (13,7% de Y_2O_3) y 23 (0,27% de Y_2O_3).

electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores. En este caso, se empleó un detector de electrones secundarios para alto vacío que permitió obtener los correspondientes diagramas EDX. La Figura 3 recoge las imágenes SEM de las muestras seleccionadas. La aplicación de esta técnica revela que, en todos los casos, la superficie del acero que sirve como soporte aparece recubierta de una capa cerámica. En dicha superficie se aprecian asimismo depósitos de material que no ha sido sinterizado. La capa cerámica presenta en algunas zonas grietas o defectos, principalmente en la muestra con un contenido de itria del 0,27% (Figura 3).

Por otra parte, la técnica SEM permite también obtener los patrones de EDX que, junto al del acero sin recubrir, se muestran en las Figuras 4 y 5, respectivamente. Los espectros EDX presentan, en todas las muestras recubiertas, varias señales correspondientes al itrio y que aparecen en el entorno de los 1,75 a 2,25 keV, lo que sugiere que el dopaje de la circonita con este elemento se ha realizado con éxito. La técnica de EDX permite cuantificar las relaciones molares existentes entre la circonita y la itria en las distintas muestras preparadas. A modo de ejemplo, los datos obtenidos ponen de manifiesto que,

para la muestra número 3, el porcentaje atómico de itrio respecto de circonio presente en el recubrimiento es del 28,57%, lo que se corresponde con una relación molar Y_2O_3/ZrO_2 del 14,29%. Dicho valor está muy próximo al teórico de 13,7%. En el caso de las muestras 5 y 23 dichas relaciones molares son del 8,69% y del 2,7%, respectivamente. De nuevo, estos valores se encuentran muy próximos a los valores teóricos, lo que da idea de que el proceso de dopado se ha llevado a cabo de manera muy satisfactoria (Figuras 4 y 5).

La Figura 6 muestra el análisis XPS de las muestras 3, 5 y 23. Los resultados ponen de manifiesto que la intensidad de los picos que aparecen a 403 eV (correspondiente a la emisión de electrones desde el nivel 3s del itrio), 312 y 303 eV (asignados a las emisiones de electrones desde los niveles 3p de dicho elemento) aumenta progresivamente al incrementarse el porcentaje de itrio en la muestra, tal como era de esperar. El análisis XPS de los recubrimientos confirma que, tal como revelaba el espectro XPS, a medida que aumenta el porcentaje de dopante, la intensidad de los picos correspondientes al itrio se incrementa también. De este modo, la proporción atómica Zr/Y para las muestras 3 y 5 es coherente con unas proporcio-

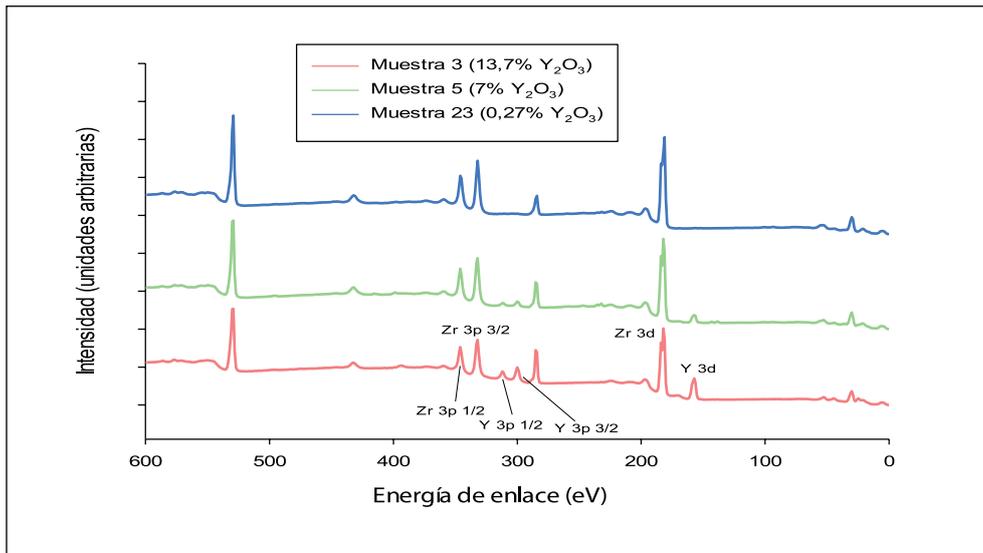


Figura 6. Espectros XPS de las muestras 3, 5 y 23. Detalle de la zona de 0 a 600 eV y asignación de los picos de Zr e Y.

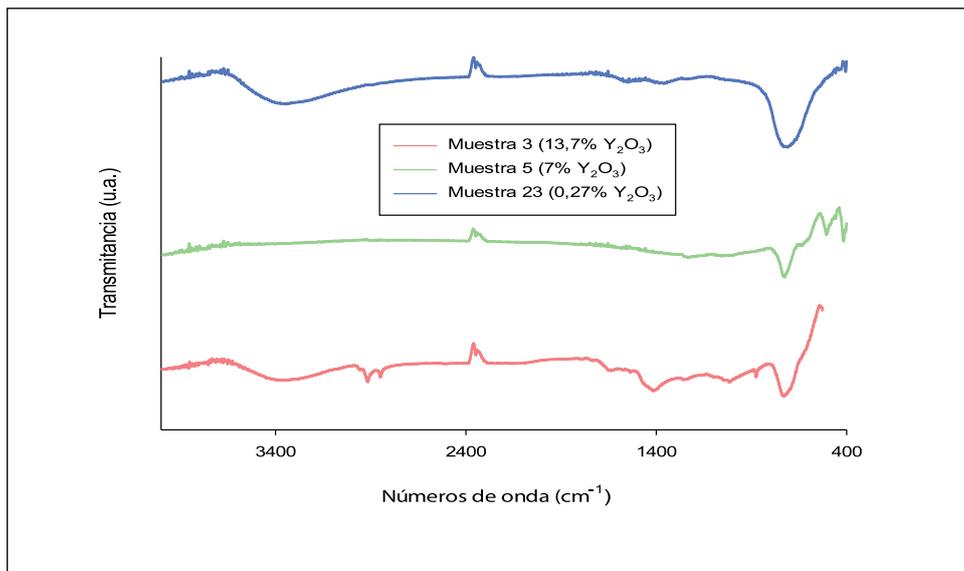


Figura 7. Espectros FT-IR de las muestras 3, 5 y 23..

nes molares del 13,7 y 7% de Y_2O_3 , respectivamente, en relación al circonio. En el caso de la muestra 23, en la que el porcentaje de Y_2O_3 que se ha introducido como dopante es de sólo el 0,27%, la señal del itrio es muy débil y el equipo no ha podido cuantificarla (Figura 6).

Los espectros de FT-IR correspondientes a las muestras analizadas en este estudio se representan en la Figura 7. Los espectros FT-IR de las muestras analizadas presentan una banda alrededor de los 470 cm^{-1} y que puede atribuirse a la vibración del enlace Zr-O en el ZrO_2 , concretamente en la fase tetragonal de la circona. Además, en las muestras que contienen mayores porcentajes de itria como dopante –sobre todo en la muestra 3– se aprecian las bandas centradas a 1640 y 1520 cm^{-1} que

se asignan a enlaces que contienen al itrio. Con una menor intensidad en el espectro se aprecian dos pequeños hombros centrados a 740 cm^{-1} y 621 cm^{-1} que se asocian generalmente a la fase monoclinica y cúbica de la circona, respectivamente.

Como ya se ha comentado y descrito en el apartado 4.1.2., la resistividad eléctrica de las muestras ha sido elegida como variable de respuesta en un diseño de experimentos central, compuesto, ortogonal y rotatable (DCCOR) y se ha determinado mediante la aplicación de la técnica de impedancia electroquímica. Para llevar a cabo dicho diseño se han realizado un total de 23 experimentos, modificando la velocidad de extracción, la temperatura de sinterización y el tanto por ciento de dopante

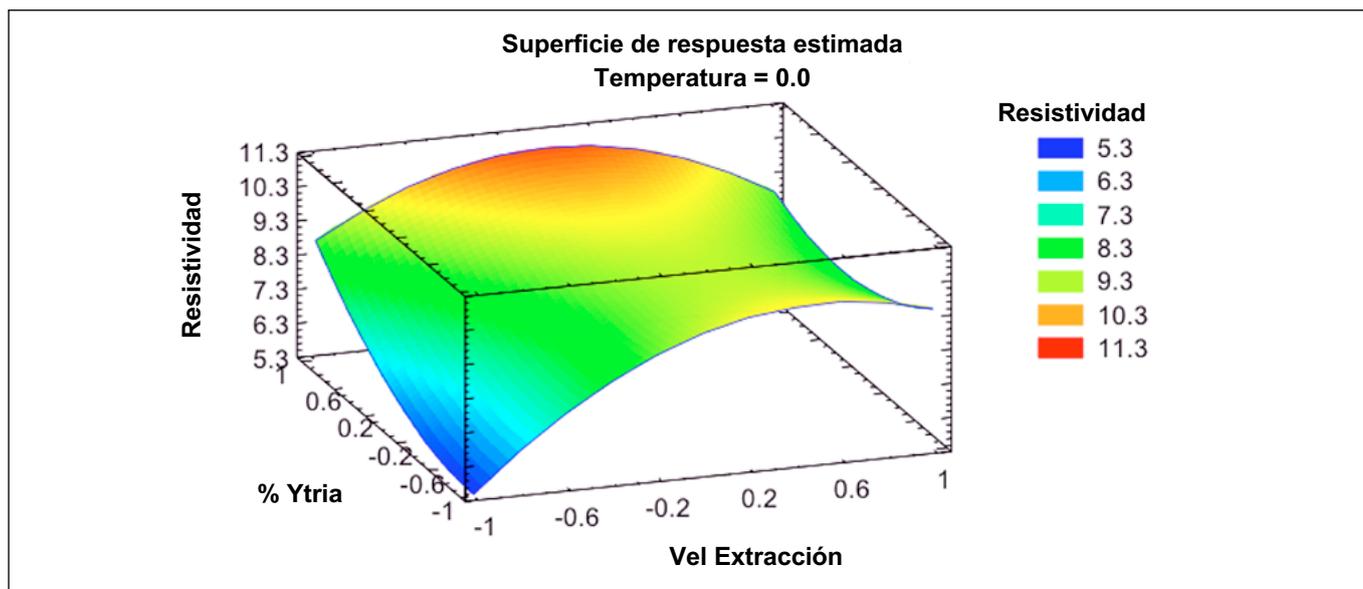


Figura 8. Gráfica para la superficie de respuesta porcentaje de dopaje-velocidad de extracción. La temperatura se mantiene constante en su valor central.

(itria). El análisis gráfico de los resultados (Figura 8) pone de manifiesto que, para la velocidad de extracción, se aprecia claramente la existencia de un máximo en la región central de la curva. Para la temperatura de sinterización se observa un mínimo también en la región central. Por último, para el porcentaje de agente dopante se apunta un mínimo en la parte inicial de la gráfica. El gráfico de interacción de las variables para la resistividad eléctrica de los electrodos estudiados revela claramente que entre todas ellas existe interacción dentro del intervalo de trabajo, siendo especialmente acusada por las variables temperatura de interización-velocidad de extracción.

Del análisis estadístico del diseño se puede concluir:

- Que los nueve efectos estudiados (velocidad de extracción, temperatura de sinterización y tanto por ciento de dopante, y sus respectivas combinaciones) presentan un valor P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. Por su parte, el valor de r^2 indica que el modelo, así ajustado, explica el 94,81% de la variabilidad en la resistividad eléctrica de los electrodos.
- La velocidad de extracción, el porcentaje de dopante, el cuadrado de la temperatura de secado y el cuadrado del porcentaje de dopante ejercen una influencia positiva sobre la resistividad eléctrica del recubrimiento, entendiéndose como tal que un incremento en esos factores implica que aumente el valor de resistividad eléctrica.
- Por el contrario, la temperatura de secado, el cuadrado de la velocidad de extracción, el producto de la velocidad de extracción por la temperatura de secado, el producto de la velocidad de extracción por el porcentaje de dopante y el producto de

la temperatura de sinterización por el porcentaje de dopante afectan de forma negativa a la resistividad eléctrica de los electrodos preparados.

- Por último, los resultados del estudio sugieren que el porcentaje de itria introducido como dopante también influye significativamente en los valores de resistividad determinados mediante impedancia electroquímica. En concreto, un aumento en el porcentaje de itria se traduce en un aumento de la resistividad. Los antecedentes que a este respecto se pueden encontrar en la bibliografía son relativamente escasos, pero apuntan en sentido contrario (Chao *et al.*, 2007). De acuerdo con estos autores, la conductividad de muestras preparadas con una proporción molar de itria del 8% es del orden del 50% superior a la de otras muestras que contienen el 4,5 % molar de dopante. En principio este hecho es coherente con la aparición de vacantes de aniones O^{2-} en la red de la circona que se producen para mantener la neutralidad eléctrica cuando cationes Zr^{4+} van siendo progresivamente sustituidos por cationes Y^{3+} . Por tanto, conforme aumenta el porcentaje de itria empleada como dopante el número de vacantes O^{2-} debería incrementarse también con el consiguiente aumento de la conductividad iónica y electrónica. No obstante, los resultados experimentales de este estudio no concuerdan con esta afirmación, por lo que sería interesante continuar investigando en este sentido.

El modelo predice un óptimo de resistividad eléctrica de los electrodos (entendiéndose por tal un valor lo más próximo posible a cero) para unas condiciones de velocidad de extracción de 20 mm/min, una temperatura de sinterización de 550°C y un porcentaje de dopante del 3,97%. Se ha realizado un experimento en estas condicio-

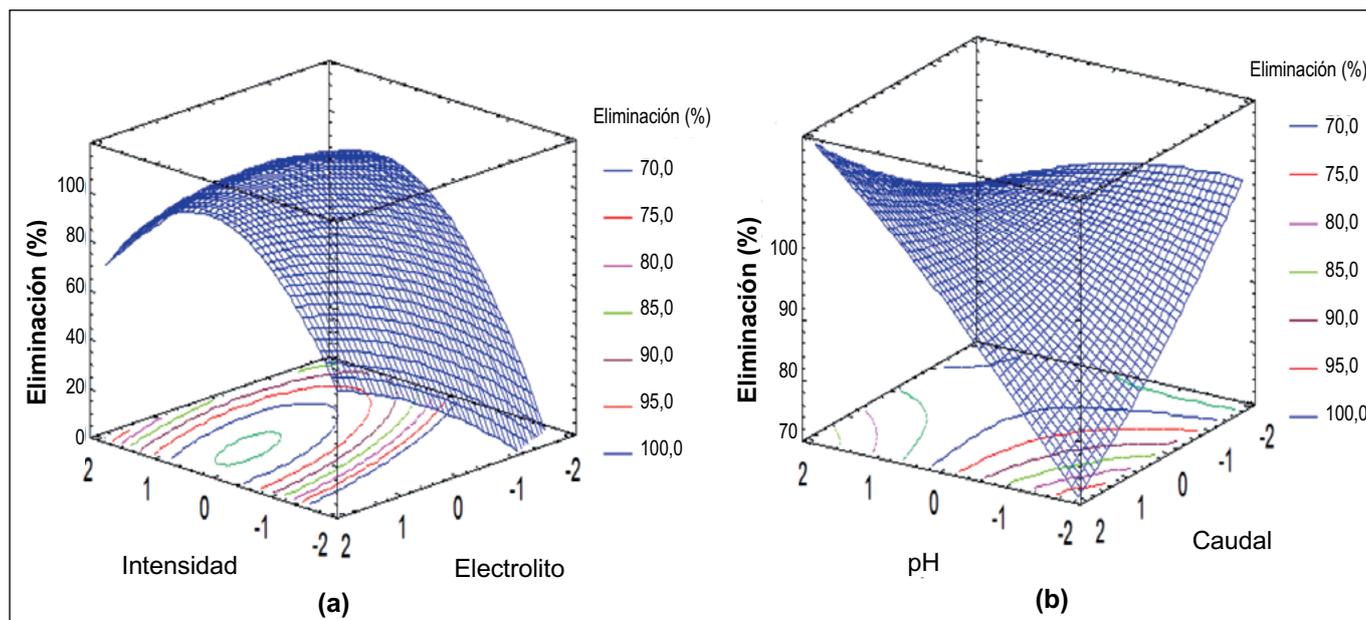


Figura 9. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel de la función correspondiente para la eliminación de trimetoprim. a) Influencia de la intensidad y concentración de electrolito sobre la eliminación. b) Influencia del pH y del caudal sobre la eliminación.

nes, alcanzándose un valor de resistividad eléctrica de $6,89 \pm 0,21 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

5.2. Ensayos de descontaminación de aguas

En las Figuras 9 y 10 se representan las superficies de respuesta y curvas de nivel de las funciones correspondientes a la eliminación de trimetoprim y carbamacepina, respectivamente. Como puede verse en la Figura 9a, la respuesta es una superficie muy convexa dentro de la región de estudio, observándose un máximo valor para la

eliminación de trimetoprim que se corresponde con un valor de intensidad codificado de 0,47 (2,59 A) y de 1,92 (0,49 mol/L) para la dosis de electrolito. También puede observarse la influencia diferencial de cada factor de estudio, un aumento tanto de la intensidad de corriente (hasta alcanzar un valor máximo) como de la dosis de electrolito, dan lugar a una mayor eliminación del fármaco. En la Figura 9b puede intuirse un valor óptimo para valores mínimos de caudal y de pH (-2, -2). Sin embargo, del aspecto de la superficie de respuesta puede deducirse que existe también interacción entre ambas variables.

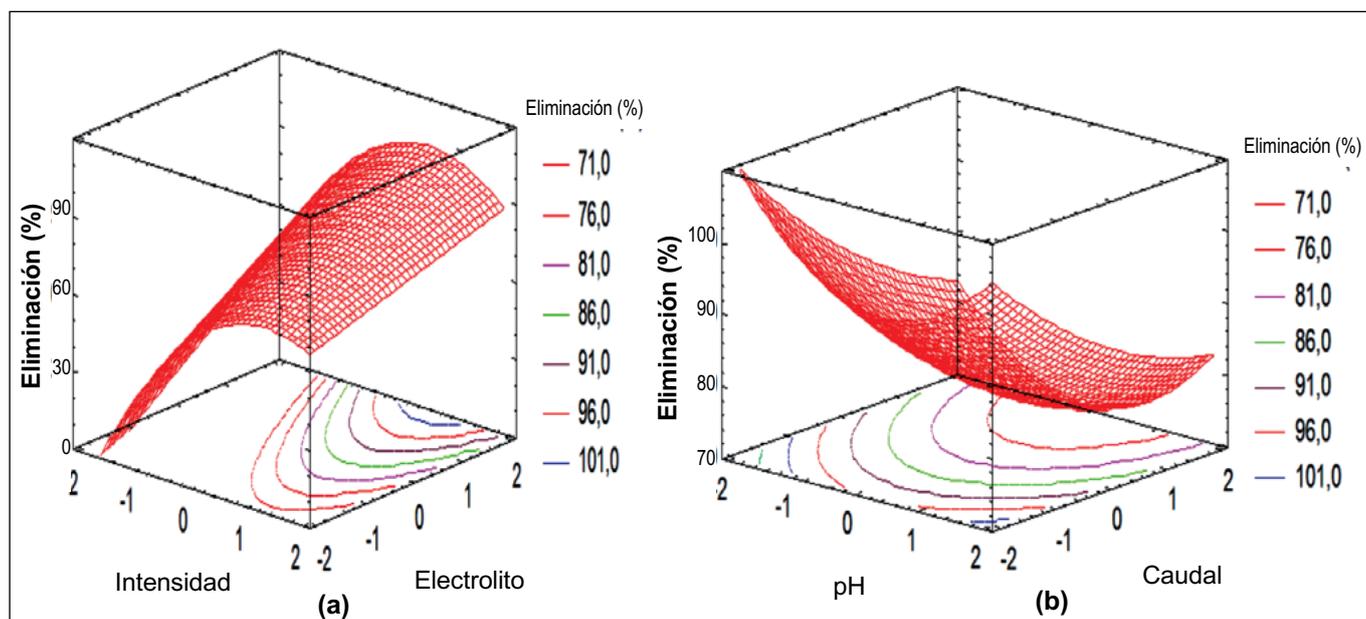


Figura 10. Superficie de respuesta estimada y curvas de nivel de la función correspondiente para la eliminación de carbamacepina. a) Influencia de la intensidad y concentración de electrolito sobre la eliminación. b) Influencia del pH y del caudal sobre la eliminación.

Por otra parte, según se puede observar en la Figura 10a, el interior de la superficie de respuesta en el caso de la carbamacepina es convexa, pudiéndose observar un máximo dentro de la región de estudio para un valor codificado de la intensidad de 0,37 (2,37 A) y 1,91 (0,49 mol/L) para la dosis de electrolito. En la parte inferior de la Figura 10b se puede apreciar una superficie cóncava donde el pH apenas afecta a la eliminación y el caudal afecta de la forma esperada (a mayor caudal, menor eliminación). Al igual que en el caso anterior, tres de las cuatro variables (intensidad, electrolito y pH) presentan un óptimo dentro de la región significativa del modelo con p -valor < 0,05. Por tanto, este óptimo puede ser considerado como estadísticamente diferente de otros puntos cercanos. El valor máximo de porcentaje de eliminación de la carbamacepina es igual al 100%.

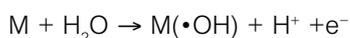
Los valores óptimos reales obtenidos de las variables operativas para la eliminación de trimetoprim y carbamacepina se indican en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores óptimos reales de las variables operativas para la eliminación de trimetoprim y carbamacepina.

	VALORES ÓPTIMOS REALES	
	Trimetoprim	Carbamacepina
pH	3,00	8,99
Caudal (cm ³ ·min ⁻¹)	1,25	1,25
Intensidad (A)	2,59	2,37
Electrolito (mol·L ⁻¹)	0,49	0,49

Referente a la influencia de variables, para los dos fármacos puede generalizarse lo siguiente:

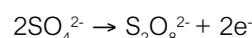
- La intensidad de corriente es el factor estudiado que mayor influencia ejerce sobre la variable objetivo. Este hecho puede explicarse mediante la siguiente ecuación anódica:



- La generación de radicales hidroxilo, verdaderos agentes oxidantes del proceso, a partir de moléculas de agua es totalmente dependiente de la intensidad de corriente que se aplique. Sin embargo, la corriente presenta un valor óptimo en la parte final

de la curva, a partir del cual, un aumento de la intensidad de corriente influye negativamente sobre la variable respuesta. En este sentido, la elevada generación de burbujas de hidrógeno en el cátodo a partir de ciertos valores de intensidad, debe obstaculizar el proceso de oxidación en fase acuosa.

- La segunda variable más influyente es la dosis de electrolito soporte. La influencia de este factor es en general positiva y el valor óptimo suele coincidir con la concentración máxima de electrolito soporte utilizada, o con un valor cercano a dicha concentración máxima. Este hecho puede justificarse teniendo en cuenta dos factores: un aumento en la concentración de sal favorece, por una parte, la conducción de la corriente en la solución, y por la otra la formación de especies oxidantes como peroxodisulfato, según la siguiente ecuación:



- Para el caso del caudal de agua, en todos los casos influye negativamente, como era previsible, ya que este parámetro es inversamente proporcional al tiempo de residencia de las moléculas en el reactor. A menor tiempo en el reactor menor probabilidad existe de que la molécula diana sea oxidada.
- Referente al pH, podemos decir que no existe una influencia importante sobre la variable objetivo. Bien presenta una influencia ligeramente positiva, o bien no existe una clara influencia. Este hecho puede justificarse teniendo en cuenta que los valores extremos de pH, o bien favorecen la reacción anódica (pH elevado), o bien favorecen la reacción catódica (pH bajo). Sin embargo, ambas reacciones deben de favorecerse a la vez para que contribuyan de forma eficaz al proceso global.

Finalmente, se realizó un experimento, para cada diseño estadístico correspondiente a cada fármaco, en las condiciones óptimas de pH, caudal, intensidad y dosis de electrolito, con el fin de comprobar que se alcanza el 100% de eliminación de cada producto. También se analizó la DQO (Demanda Química de Oxígeno) y el COT (Carbono Orgánico Total) en la muestra inicial y final para observar cuánto disminuyen estos parámetros tras el tratamiento del agua. En la Tabla 9 ya se vieron los valores óptimos de cada factor tanto codificados como reales. En la Tabla 10, que se muestra a continuación, aparecen los resultados obtenidos de los experimentos realizados en las condiciones óptimas.

Tabla 10. Resultados experimentales en las condiciones óptimas de la oxidación anódica para cada uno de los productos farmacéuticos estudiados.

	Co (mg·L ⁻¹)	Eliminación (%)	DQOo (mg·L ⁻¹)	Eliminación DQO (%)	COTo (mg·L ⁻¹)	Eliminación COT (%)
trimetoprim	50	100	89	17	39,0	76
carbamacepina	50	100	108	45	39,6	61

6. CONCLUSIONES

– A partir de los resultados obtenidos tras llevar a cabo los experimentos de preparación y caracterización de electrodos, se han podido establecer las siguientes conclusiones:

- La velocidad de extracción, el porcentaje de dopante, el cuadrado de la temperatura de secado y el cuadrado del porcentaje de dopante han ejercido una influencia positiva sobre la resistividad eléctrica de los recubrimientos, entendiendo como tal que un incremento en esos factores implica que aumente el valor de resistividad eléctrica.
- Por el contrario, la temperatura de secado, el cuadrado de la velocidad de extracción, el producto de la velocidad de extracción por la temperatura de secado, el producto de la velocidad de extracción por el porcentaje de dopante y el producto de la temperatura de sinterización por el porcentaje de dopante afectan de forma negativa a la resistividad eléctrica de los electrodos preparados.
- El modelo predice un óptimo de resistividad eléctrica de los electrodos (entendiendo por tal un valor lo más próximo posible a cero) para unas condiciones de velocidad de extracción de 20 mm/min, una temperatura de sinterización de 550°C y un porcentaje de dopante del 3,97%. Se ha realizado un experimento en estas condiciones, alcanzándose un valor de resistividad eléctrica de $6,89 \pm 0,21 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

– A partir de los resultados obtenidos tras llevar a cabo los experimentos de eliminación de fármacos, se han podido establecer las siguientes conclusiones:

- La intensidad de corriente es el factor más influyente. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que la generación de radicales hidroxilo, verdaderos agentes oxidantes del proceso, es totalmente dependiente de la intensidad de corriente. Sin embargo, la corriente presenta un valor óptimo en la parte final de

la curva. En este sentido, la elevada generación de burbujas de hidrógeno en el cátodo, a partir de ciertos valores de intensidad, debe obstaculizar el proceso de oxidación en fase acuosa.

- La segunda variable más influyente es la dosis de electrolito soporte. La influencia de este factor es en general positiva y el valor óptimo suele coincidir con la concentración máxima utilizada, o con un valor cercano a dicha concentración máxima. Esto se justifica teniendo en cuenta que un aumento en la concentración de sal favorece, por una parte, la conducción de la corriente en la solución, y por la otra la formación de especies oxidantes secundarias como peroxodisulfato.
- Para el caso del caudal de agua, en todos los casos influye negativamente, como era de esperar, ya que este parámetro es inversamente proporcional al tiempo de residencia de las moléculas en el reactor.
- Referente al pH, podemos decir que no existe una influencia importante sobre la variable objetivo. Bien presenta una influencia ligeramente positiva, o bien no existe una clara influencia.
- Los valores óptimos de operación determinados para ambos fármacos son: Trimetoprim: pH 3; caudal $1,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; intensidad 2,59 A; dosis de electrolito $0,49 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, y Carbamacepina: pH 8,99; caudal $1,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; intensidad 2,37 A; dosis de electrolito $0,49 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Los valores óptimos de operación fueron corroborados en todos los casos experimentalmente. En cuanto a los niveles de mineralización alcanzados en estas condiciones, éstos se muestran a continuación: Trimetoprim: $\text{DQO}_0 \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 89$; Eliminación de $\text{DQO} \text{ (%) = 17}$; $\text{COT}_0 \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 39$; Eliminación $\text{COT} \text{ (%) = 76}$. Carbamacepina: $\text{DQO}_0 \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 108$; Eliminación de $\text{DQO} \text{ (%) = 45}$; $\text{COT}_0 \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 39,6$; Eliminación $\text{COT} \text{ (%) = 61}$.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bamba, N., Choa, Y. H., Sekino, T., Niihara, K. (2003). Mechanical properties and microstructure for 3 mol% yttria doped zirconia/silicon carbide nanocomposites". *Journal of the European Ceramic Society* 23, 773-780.
- Batt, A. L., Aga, D. S. (2005). Simultaneous analysis of multiple classes of antibiotics by ion trap LC/MS/MS for assessing surface water and groundwater contamination. *Analytical Chemistry* 77, 2940-2947.
- Bekci, Z., Seki, Y., Yurdakoç, M.K. (2006). Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF. *Journal of Hazardous Materials* 133, 233-242.
- Brillas, E., Cabot, P.L., Casado, J. (2003) In: *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications* (Tarr, M. (Ed.)), Marcel Dekker, New York, 235-304.
- Brinker, C. J., Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., Boston.
- Chao Z., Chang-Jiu L., Ga Z., Xian-Jin N., Cheng-Xin L., Hanlin L., Coddet C. Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte. *Materials Science and Engineering B* 137 (2007) 24-30.
- Clara M., Strenn B., Kreuzinger N. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: Investigations on the behaviour of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Res.* 38, 947 (2004).
- Cox, D.R., Reid, N. (2000). In: *The Theory of the Design of Experiments, Monographs on Statistics & Applied Probability*, Chapman & Hall-CRC, Florida.
- Daughton, C. G., Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change. *Environmental Health Perspectives* 107, 907-938.
- De Lima, P., Atik, M., Avaca, L. A., Aegerter, M. A. (1994). Sol-gel ZrO₂ coatings for chemical protection of stainless steel. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1, 177-184.
- Díaz-Cruz, M.S., López de Alda, M.J., Barcelo, D. (2003). Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends in Analytical Chemistry* 22, 340-351.
- Haibin, L., Kaiming, L., Lefu, M., Shouren, G. (2003). Oxidation resistance of mild steel by zirconia sol-gel coatings". *Materials Science and Engineering: A* 341, 87-90.
- Le Rhun, V., Garnier, E., Pronier, S., Alonso-Vante, N. (2000). Electrocatalysis on nanoscale ruthenium-based material manufactured by carbonyl decomposition. *Electrochemical Communications* 2, 475-479.
- Gordon, R. (1997). Chemical vapor deposition of coatings on glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 218, 81-91.
- Green, D.J., Hannink, R.H., Swain, M.V. (1989). In: *Transformation Toughening of Ceramics*. Ed: CRC Press Inc, Boca Raton, Florida.
- Jane, P.C., You-Sheng, L. (2001). Highly conformal ZrO₂ deposition for dynamic random access memory application. *Journal of Applied Physics* 90, 2964-2969.
- Petrović, M., Hernando, D., Díaz-Cruz, S., Barceló, D. (2005). Liquid chromatography tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. *Journal of Chromatography A* 1067, 1-14.
- Pulker, K. (1984). Coatings on glass, In: *Thin Film Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam.
- Scharf, S., Gans, O., Sattelberger, R. (2002). Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Umweltbundesamt Wien. Report UBA-BE-201.
- Shane, M., Mecartney, M. L. (1990). Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings. *Journal of Materials Science* 25, 537-1544.
- Shulz, U., Peters, M., Bach, FR.-W., Tegeder, G. (2003). Graded coatings for thermal, wear and corrosion barriers. *Materials Science and Engineering* 362, 61-80.
- Srdić, V. V., Omorjan, R. P. (2001). Electrical conductivity of sol-gel derived yttria-stabilized zirconia. *Ceramics International* 27, 859-863.
- Ternes, T. A. (1998). Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers. *Water Research* 32, 3245-3260.

Conflicto de intereses

Los autores hemos recibido ayuda económica de FUNDACIÓN MAPFRE para la realización de este proyecto. No hemos firmado ningún acuerdo por el que vayamos a recibir beneficios u honorarios por parte de alguna entidad comercial o de FUNDACIÓN MAPFRE.