



Programa de Doctorat Electroquímica Ciència i Tecnologia

PLA DE RECERCA

Nom: Carlota Ridruejo Arias

Data: 02/06/2015

Directors: Dr. Enric Brillas Coso i Dr. Ignacio Sirés Sadornil

Tutor: Dr. Enric Brillas Coso

Línia de recerca: 101017 Electroquímica del medio ambiente

Títol de la Tesi: Treatment of real water from textile and pharmaceutical industries by coupled electrochemical separation and advanced oxidation processes

El projecte ha de constar de les següents parts:

1. Introducció: interès del tema
2. Objectius
3. Pla de treball i cronograma.
4. Bibliografia

Màxim 1000 paraules (sense comptar la bibliografia)

1. Introducció: interès del tema

En esta tesis se plantea el estudio inicial de la degradación de compuestos orgánicos modelo que se encuentran presentes en aguas industriales de origen textil y farmacéutico mediante varios métodos electroquímicos, siguiendo posteriormente con el tratamiento de aguas residuales reales. Se considerarán: (i) un método electroquímico de separación de fases como es la electrocoagulación (EC), (ii) procesos electroquímicos de oxidación avanzada (EAOPs) como son la oxidación anódica (OA), el electro-Fenton (EF), fotoelectro-Fenton UVA (FEF) y fotoelectro-Fenton solar (FEFS) y (iii) los anteriores métodos pero acoplados (EC/EAOP) [1-4].

La presencia de partículas coloidales de grasas y aceites, compuestos iónicos orgánicos e iones metálicos en muchas aguas residuales urbanas y de industrias puede minimizarse de forma eficaz con el método de EC. Esta técnica es capaz de eliminar los contaminantes basándose en el uso de una corriente eléctrica para disolver ánodos de Fe (o acero) o Al, obteniéndose primariamente iones Fe^{2+} o Al^{3+} que forman hidróxidos, los cuales actúan como agentes coagulantes o desestabilizantes de los contaminantes. Cuando se trabaja en medio neutro o alcalino, los iones OH^- son generados en el cátodo y provocan la precipitación de hidróxidos de metales (electrofloculación). Además, pueden eliminarse contaminantes por electroflotación, es decir, se adsorben a las burbujas de gas H_2 desprendido en el cátodo, siendo transportadas a la superficie de la disolución. Tanto los precipitados como las espumas obtenidos se separan del agua ya tratada. Este proceso de descontaminación permite la disminución del carbón orgánico total (COT), de la demanda química de oxígeno (DQO) y de los metales pesados, aunque es necesaria una optimización del proceso para cada tipo de agua residual [5,6].

Por otro lado, los EAOPs son métodos compatibles con el medio ambiente y que consisten en la producción in situ del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), capaz de reaccionar de modo no selectivo con muchos contaminantes orgánicos hasta su completa mineralización. La oxidación anódica (OA) es el EAOP más comúnmente utilizado, emplea celdas electrolíticas donde los contaminantes se oxidan bajo la acción de un ánodo de elevado sobrepotencial de O_2 como Pt, DSA (RuO_2) y, más recientemente, BDD [7-10]. Estos sistemas generan radicales $\cdot\text{OH}$ fisisorbidos sobre el ánodo a partir de la oxidación del agua destruyendo las sustancias orgánicas. La OA no logra mineralizar totalmente los contaminantes, ya que se forman ácidos carboxílicos altamente refractarios para la mayoría de ánodos, excepto en el caso del BDD que produce muchos radicales BDD($\cdot\text{OH}$) que oxidan más rápidamente los contaminantes. La eficacia oxidante del BDD en aguas residuales urbanas e industriales llega a conseguir una mineralización de hasta el 70%.

Otros EAOPs desarrollados en el grupo como el EF, el FEF y el FEFS se basan en la reacción química de Fenton. En ellos se suministra H_2O_2 a la disolución contaminada a partir de la reducción bielectrónica del O_2 .

usándose un electrodo de difusión de aire [11-15]. El poder oxidante del H_2O_2 aumenta considerablemente en el proceso EF en medio ácido ($\text{pH} = 3$) al añadir una cantidad de Fe^{2+} para producir el radical $\cdot\text{OH}$ por la reacción de Fenton (1) en el seno de la disolución:



La generación de ácidos carboxílicos ralentiza el proceso de mineralización. Este problema puede solucionarse con los procesos FEF y FEFS ya que al irradiar luz UV aumenta la velocidad de regeneración del Fe^{2+} y de producción de $\cdot\text{OH}$ al fotorreducirse la especie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ presente en la disolución según la reacción:



Además, en estos procesos los complejos de Fe(III) con los ácidos carboxílicos generados son fotodescarboxilados, permitiendo una mayor mineralización de los contaminantes.

Mientras que se han realizado muchos estudios sobre los tratamientos de disoluciones contaminadas sintéticas por EC o por uno o varios EAOPs, se tiene mucha menos información sobre procesos de descontaminación acoplados EC/EAOPs para su posible aplicación a aguas reales industriales [16]. Es por tanto de gran interés el estudio de procesos EC/EAOPs para poder conocer si son eficaces, eficientes y viables a nivel industrial.

2. Objetivos

Los objetivos principales de esta tesis doctoral son:

- a) Determinar la capacidad de degradación de métodos electroquímicos individuales tales como la EC, la OA, el EF, el FEF y el FEFS y sus procesos acoplados, a escala de laboratorio y pre-piloto, utilizando disoluciones sintéticas de compuestos modelo encontrados en aguas residuales de industrias textiles y farmacéuticas, con el fin de conocer el potencial de estos procesos para la posterior descontaminación de muestras de aguas reales.
- b) Evaluar la capacidad de destrucción de contaminantes en aguas residuales industriales mediante los métodos electroquímicos individuales y por los sistemas acoplados de EC/EAOPs. Los tratamientos también se efectuarán a escala pre-piloto y, para cada agua residual, se establecerá el mejor sistema EC/EAOP que pueda ser viable para su posible escalado a nivel industrial.

3. Plan de trabajo y cronograma

El plan de trabajo de la presente tesis doctoral consiste en los siguientes apartados:

1. Estudio de la degradación electroquímica de contaminantes orgánicos típicos de las aguas residuales de la industria textil y farmacéutica por EC, diversos EAOPs y EC/EAOPs usando disoluciones sintéticas.
2. En EC se valorarán los electrodos de sacrificio de Fe, acero inoxidable y Al, así como el modo de conexión eléctrica (monopolar o bipolar).
3. Estudio de los EAOPs y EC/EAOPs usando un ánodo de BDD, Pt o DSA y un cátodo de difusión de aire, salvo en OA donde también se usarán cátodos de grafito o acero inoxidable. Los ensayos de EC, EAOPs y EC/EAOPs se van a llevar a cabo con celdas de 100 mL y en plantas pre-pilotos de 3 y 10 L. En cada caso se determinará la velocidad de eliminación de COT y la cinética de destrucción del contaminante bajo diferentes condiciones experimentales. También se seguirá la evolución de la toxicidad y biodegradabilidad. Los intermedios y productos de reacción generados serán determinados por GC-MS, LC-MS, HPLC y cromatografía iónica. A partir de ellos, se establecerá para cada compuesto el correspondiente camino de reacción.
4. Evaluación de los procesos individuales y acoplados en el tratamiento de aguas residuales. Se seguirá la evolución de la turbidez, color, COT, DQO, nitrógeno total, sólidos totales, iones inorgánicos, toxicidad y biodegradabilidad, entre otros, en las plantas pre-piloto a fin de obtener la máxima información sobre la viabilidad de los procesos EC/EAOPs a escala industrial.

Además y de acuerdo con el cronograma de 3 años de duración que se detalla por trimestres a continuación, se contempla:

5. Una estancia pre-doctoral en un laboratorio afín en el extranjero para profundizar más en las tecnologías electroquímicas.
6. Asistencia a varios congresos nacionales (Grupo de Electroquímica) e internacionales (ISE).
7. Redacción y defensa de la tesis

Tarea/Trimestre	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. Puesta a punto de métodos y técnicas	X											
2. Degradación electroquímica en aguas sintéticas		X	X	X			X	X				
3. Valoración de electrodos en EC		X	X	X			X	X				
4. Estancia en el extranjero									X	/		
5. Evaluación de los métodos individuales en aguas residuales					X	X	X	X	X	X		
6. Evaluación de sistemas acoplados en aguas residuales					X	X	X			X	X	
7. Asistencia a congresos		X	X			X	X			X	X	
8. Redacción y defensa de la tesis											X	X

4. Bibliografía

- [1] E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* 109, 6570-6631 (2009).
- [2] I. Sirés, E. Brillas, Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environ. Int.* 40, 212-229 (2012).
- [3] I. Sirés, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21. 8336-8367 (2014).
- [4] E. Brillas, C.A. Martínez-Huitle, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B: Environ.* 166-167, 603-643 (2015).
- [5] E. Butler, Y.T. Hung, R.Y.L. Yeh, M.S. Al Ahmad, Electrocoagulation in wastewater treatment. *Water* 3, 495-525 (2011).
- [6] V. Kuokkanen, T. Kuokkanen¹, J. Rämö, U. Lassi, Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater-A review. *Green Sustain. Chem.* 3, 89-121 (2012).
- [7] M. Panizza, G. Cerisola, Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.*, 109, 6541-6569 (2009).
- [8] I. Sirés, E. Brillas, G. Cerisola, M. Panizza, Comparative depollution of mecoprop aqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes. *J. Electroanal. Chem.* 613, 151-159 (2008).
- [9] C. Flox, E. Brillas, A. Savall, K. Groenen-Serrano, Kinetic study of the electrochemical mineralization of *m*-cresol on a boron-doped diamond anode. *Curr. Org. Chem.* 16, 1960-1966 (2012).
- [10] M.J. Martín de Vidales, J. Robles-Molina, J.C. Domínguez-Romero, P. Cañizares, C. Sáez, A. Molina-Díaz, M.A. Rodrigo, Removal of sulfamethoxazole from waters and wastewaters by conductive-diamond electrochemical oxidation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87, 1441-1449 (2012).
- [11] L.C. Almeida, S. Garcia-Segura, N. Bocchi, E. Brillas, Solar photoelectro-Fenton degradation of

- paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. *Appl. Catal. B: Environ.* 103, 21-30 (2011).
- [12] E.J. Ruiz, C. Arias, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez, J.M. Peralta-Hernández, Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere* 82, 495-501 (2011).
- [13] S. Garcia-Segura, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, E. Brillas, Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Water Res.* 46, 2067-2076 (2012).
- [14] A. El-Ghenymy, N. Oturan, M.A. Oturan, J.A. Garrido, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, E. Brillas, Comparative electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide using a stirred BDD/air-diffusion tank reactor. *Chem. Eng. J.* 234, 115-123 (2013).
- [15] A. El-Ghenymy, P.L. Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, E. Brillas, Mineralization of sulfanilamide by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton in a pre-pilot plant with a Pt/air-diffusion cell. *Chemosphere* 91, 1324-1331 (2013).
- [16] A. Thiam, M. Zhou, E. Brillas, I. Sirés, Two-step mineralization of Tartrazine solutions: Study of parameters and by-products during the coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes. *Appl. Catal. B: Environ.* 150-151, 116-125 (2014).

Carlota Ridruejo Arias
DOCTORANDA

Enric Brillas Coso
DIRECTOR

Ignacio Sirés Sadornil
CODIRECTOR

