



UNIVERSITAT DE
BARCELONA



REMOVAL OF CONTAMINANTS OF EMERGING CONCERN FROM GROUNDWATER WITH INTEGRATION OF ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGIES

Roger Oriol i López

Universitat de Barcelona

Facultat de Química

Departamento de Ciencia de Materiales y Química Física

Barcelona



ECYT

PROGRAMA DE DOCTORADO INTERUNIVERSITARIO

Programa de Doctorado
Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Contaminants of emerging concern (CEC)



CONVENCIONALES

Contaminants of emerging concern (CEC)

- ▶ Productos de desinfección
- ▶ Disruptores endocrinos
- ▶ Químicos industriales
- ▶ Toxinas
- ▶ *Persistent Organic Pollutants (POPs)*
- ▶ Pesticidas
- ▶ Productos farmacéuticos
- ▶ Productos de aseo personal



Contaminants of emerging concern (CEC)

Zonas remotas



- ▶ Alteración de los ecosistemas
- ▶ Zonas de difícil acceso
- ▶ Descontaminación poco eficiente

Contaminants of emerging concern (CEC)

Agua subterránea



Principal fuente de agua potable para gran parte de la población

Cada vez se consume más agua de acuíferos

Cada vez están más contaminados

CEC - Pesticidas

Los insecticidas neonicotinoides son un riesgo para las abejas, según la EFSA

La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria alerta de la amenaza tras analizar 1.500 estudios científicos

EL PAÍS

28 de febrero de 2018

La UE prohíbe el uso en espacios abiertos de tres insecticidas peligrosos para las abejas

- Los neonicotinoides considerados nocivos solo podrán ser utilizados en invernaderos permanentes en los que no estén presentes las abejas
- España ha votado finalmente a favor de prohibir los tres productos tóxicos para los insectos polinizadores

Mortalidad masiva entre las abejas

Los apicultores pierden un 30% de las colmenas en seis meses y varios científicos vinculan el hecho a dos insecticidas

EL PAÍS

7 de marzo de 2005



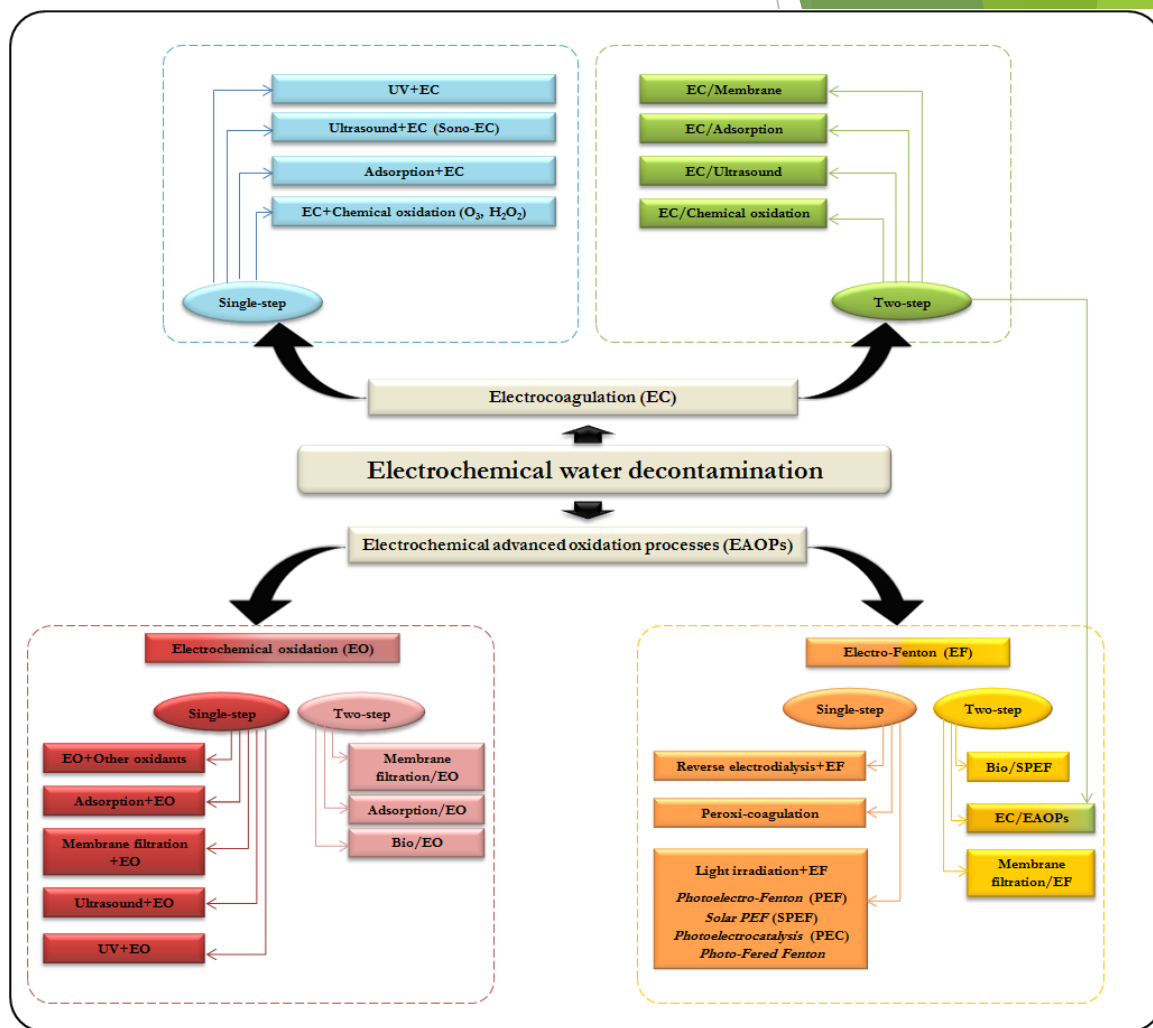
Tecnología Electroquímica

► Ventajas:

- Eficiencia energética
- Alto rendimiento
- Tecnología limpia
- Poco consumo de reactivos

► Inconvenientes

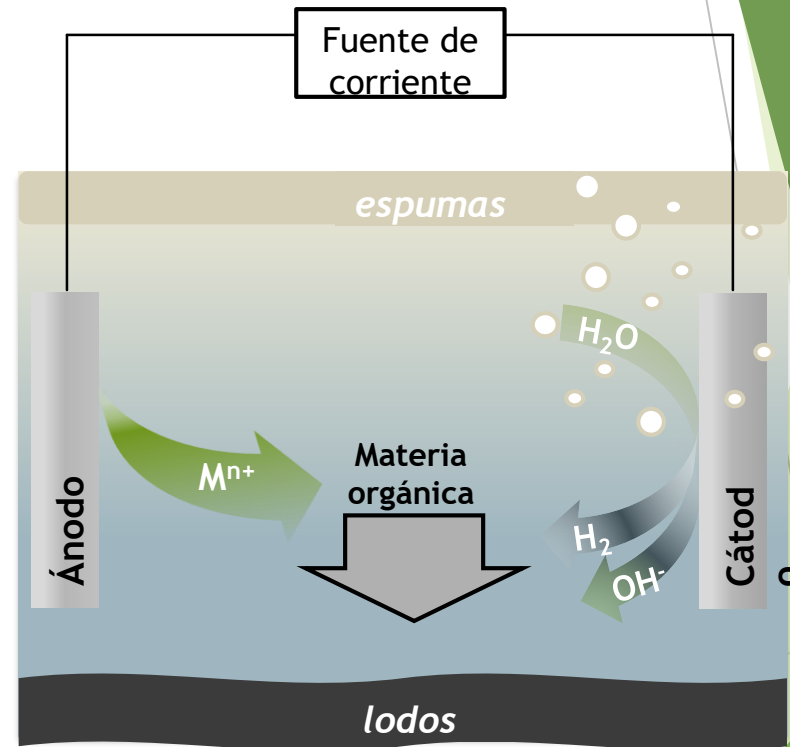
- Consume energía eléctrica
- Difícil de aplicar a veces
- Requiere inversión inicial alta
- Empresas conformistas



Tecnología Electroquímica - EC

- ▶ Electrocoagulación
 - ▶ Electroflotación
 - ▶ Electrocoagulación

Fe / Al



Tecnología Electroquímica -EAOPs

► Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (EAOPs)

► Electrooxidación (EO)

Implica Reducción Catódica

► Oxidación Anódica



► Procesos Electroquímicos basados en la reacción de Fenton

► Fenton Electroquímico (EF)

► Fenton Fotoelectroquímico (PEF)

► Fenton Fotoelectroquímico Solar (SPEF)



REACCIÓN DE FENTON
(pH $\approx$ 3)

Ánodos:
BDD/DSA[®]



Tecnología Electroquímica

- ▶ Dificultades asociadas a las aguas y características de las matrices
 - ▶ Dureza
 - ▶ pH
 - ▶ Conductividad
 - ▶ Materia orgánica
 - ▶ Grandes cantidades de agua a tratar
- ▶ Alternativas
 - ▶ Adsorción con residuos valorizados (**Zeolitas**)
 - ▶ Catalizadores efectivos a **pH natural**
 - ▶ Procesos **eficientes** - Bajas corriente y/o pre-concentración
 - ▶ **Nano**adsorbentes capaces de ser **regenerados**

Tecnología Electroquímica con Catálisis Heterogénea

Síntesis de catalizadores

Óxidos de hierro
Calcogenuros de hierro

Métodos:

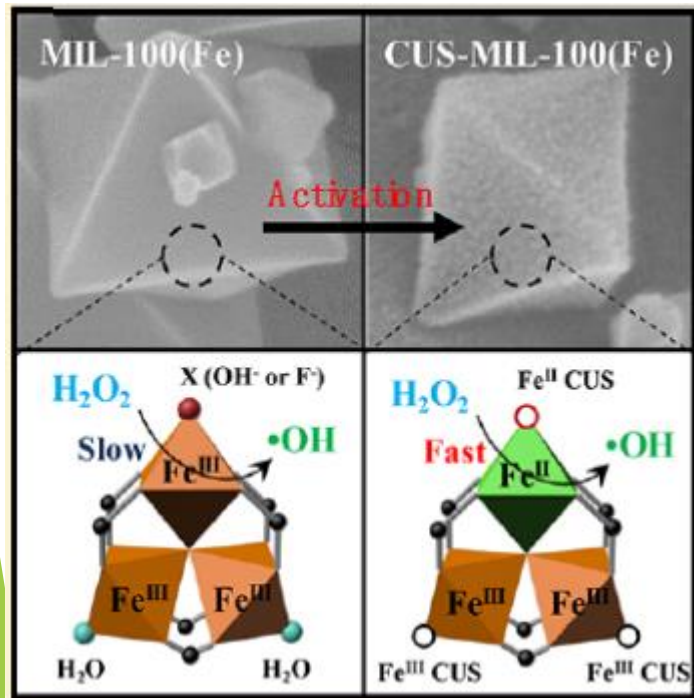
Síntesis solvothermal
Descomposición térmica

Caracterización

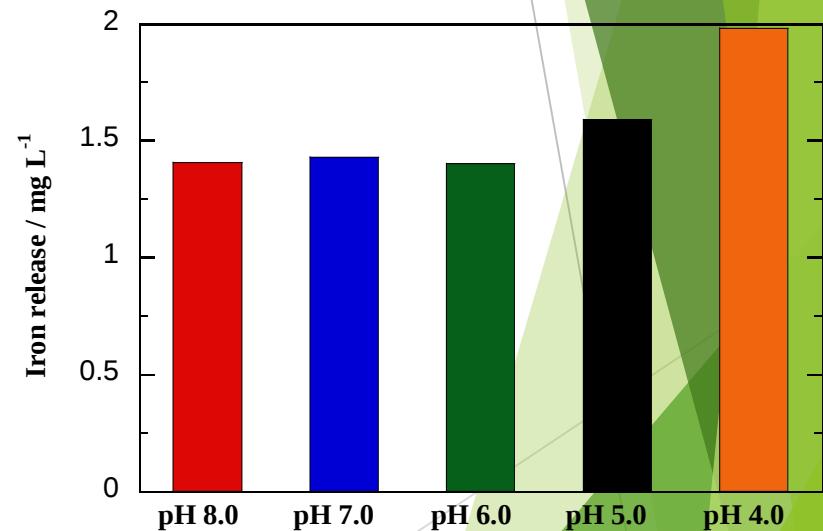
	Proceso EF homogéneo	Proceso EF heterogéneo
Solubilidad del catalizador	Soluble	Insoluble
Estado físico del catalizador durante la reacción	Disuelto en un líquido	Sólido disperso o adsorbido
pH óptimo	Acido, próximo a 3	Amplio rango
¿Es reutilizable el catalizador?	No es posible / difícil	Posible
Separación del catalizador de la fase acuosa	Difícil	Fácil
¿Dónde ocurre la reacción?	Fase líquida	Mayoritariamente en la superficie del catalizador

Tecnología Electroquímica con Catálisis Heterogénea

MOFs



Goal

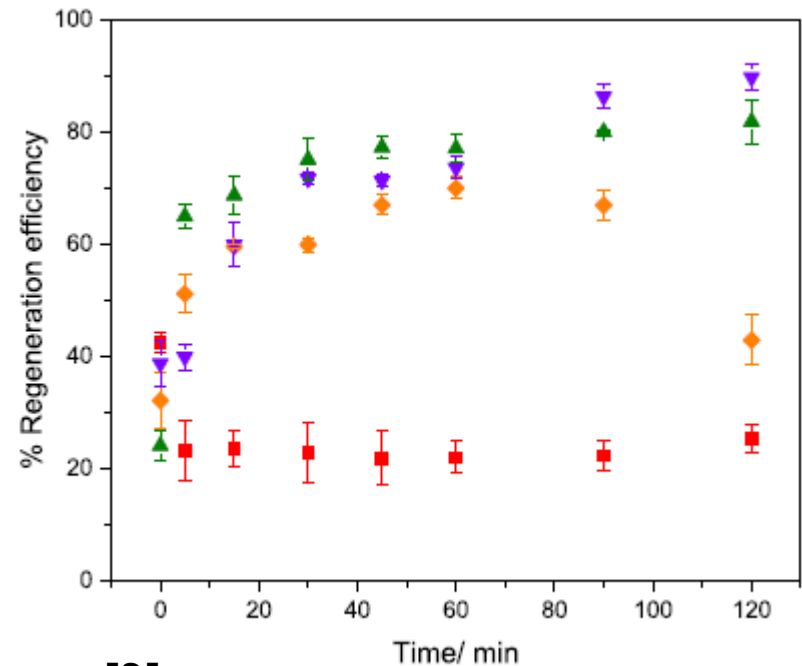
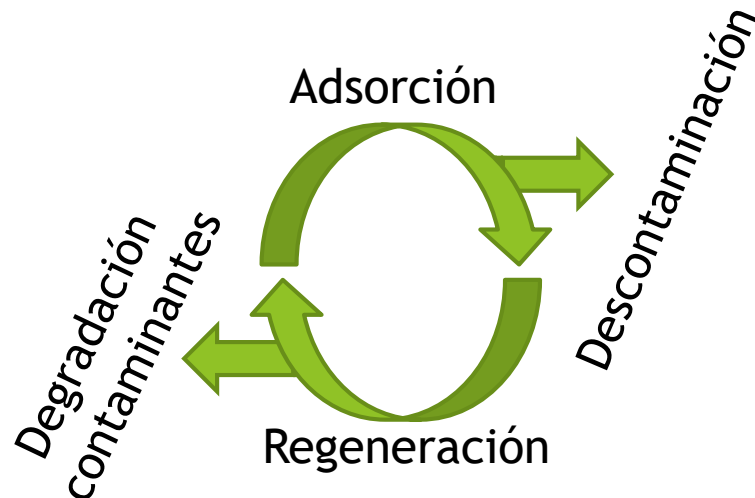


Resultados preliminares en el laboratorio

Regeneración de adsorbentes con Tecnología Electroquímica

Regeneración de los adsorbentes mediante EAOPs

- ▶ *Graphene Nanoplatelets (GNP)*
- ▶ Carbón activo granular
- ▶ Caolinitas



[3]

Efecto del tiempo de regeneración en la eficiencia de regeneración:

- ácido *trans*cinámico con 5 g L⁻¹ de adsorbente
 - ▲ ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico con 5 g L⁻¹ de adsorbente
 - ◆ ácido 4-hidroxifenilacético con 10 g L⁻¹ de adsorbente
 - ▼ Fenol con 15 g L⁻¹ de adsorbente
- 100 mg L⁻¹ de contaminantes, densidad de corriente de 5 mA cm².

Contaminantes modelo en soluciones sintéticas

Determinación de intermedios

- ▶ Cromatografía Iónica
- ▶ HPLC - UV o Fluorescencia
- ▶ HPLC - Espectrometría de Masas (MS)
- ▶ CG - MS

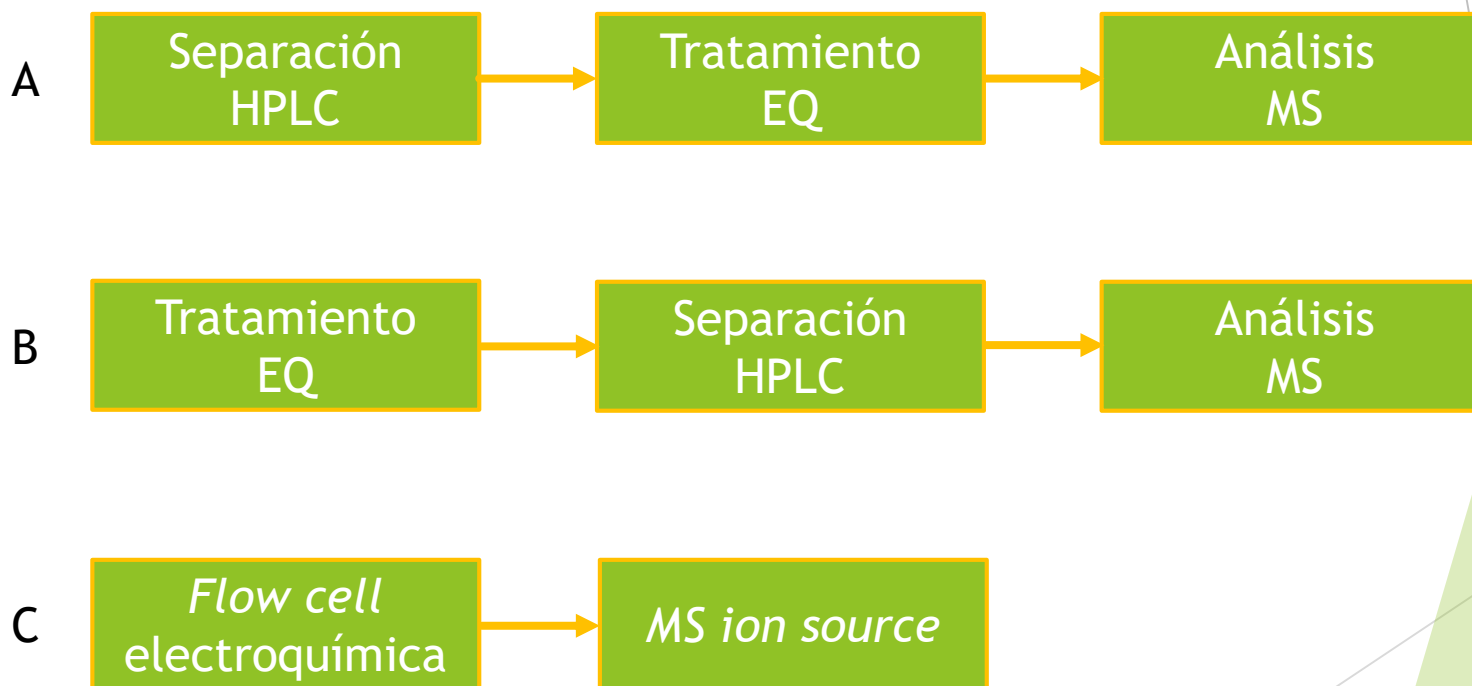
- ▶ CG - MS *Online*
- ▶ CG - MS *Offline*
 - ▶ *Fibras*
 - ▶ *Colectores de gases*

Fase Líquida

Fase Gas

Colaboración con empresa externa

Determinación de intermedios con acoplamiento de técnicas



[4]

Objetivos específicos

1. Estudiar la degradación electroquímica de CEC simultáneamente a la de nitrato, determinar las cinéticas de destrucción y velocidad de mineralización (Cont. Orgánicos).
2. Desarrollar catalizadores heterogéneos basados en hierro para la degradación electroquímica de CEC. Se analizará la desnitrificación simultánea.
3. Identificar intermedios en fase líquida y fase gas durante las degradaciones de contaminantes empleando HPLC, GC/MS, LC/MS, TOC, TN y espectrofotometría UV-vis. Emplear técnicas acopladas EQ/MS, EQ/LC/MS, GC/MS *Online* y *Offline*.
4. Estudiar la adsorción de varios CEC y de nitrato sobre materiales basados en el grafeno, obtener isothermas de adsorción y regenerar el adsorbente mediante EAOPs.
5. Difundir resultados obtenidos, a nivel nacional e internacional, mediante la publicación de artículos científicos, presentación de comunicaciones en congresos, e impartición de seminarios a estudiantes y a los sectores socioeconómicos interesados en el tema.

Plan de trabajo

Tareas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1. Puesta a punto de métodos y técnicas	X															
2. Objetivo 1		X	X	X	X								X			
3. Objetivo 2					X	X	X	X					X	X		
4. Estancia extranjero (1)								X								
5. Objetivo 3			X	X			X					X	X	X		
6. Objetivo 4									X	X	X	X	X	X		
7. Estancia extranjero (2)												X				
8. Objetivo 5a (Asistencia a congresos)		X		X		X		X		X		X		X		X
9. Objetivo 5b (Redacción y defensa de tesis)															X	X

Equipos



Espectrofotómetro
UV-Vis SHIMADZU

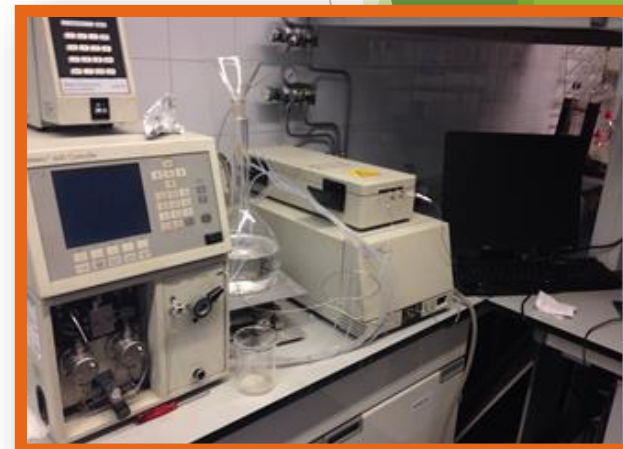
Analizador de
Carbono
Orgánico Total
SHIMADZU



LC-MS SHIMADZU
detector DAD



Cromatógrafo de
iones SHIMADZU



HPLC SHIMADZU

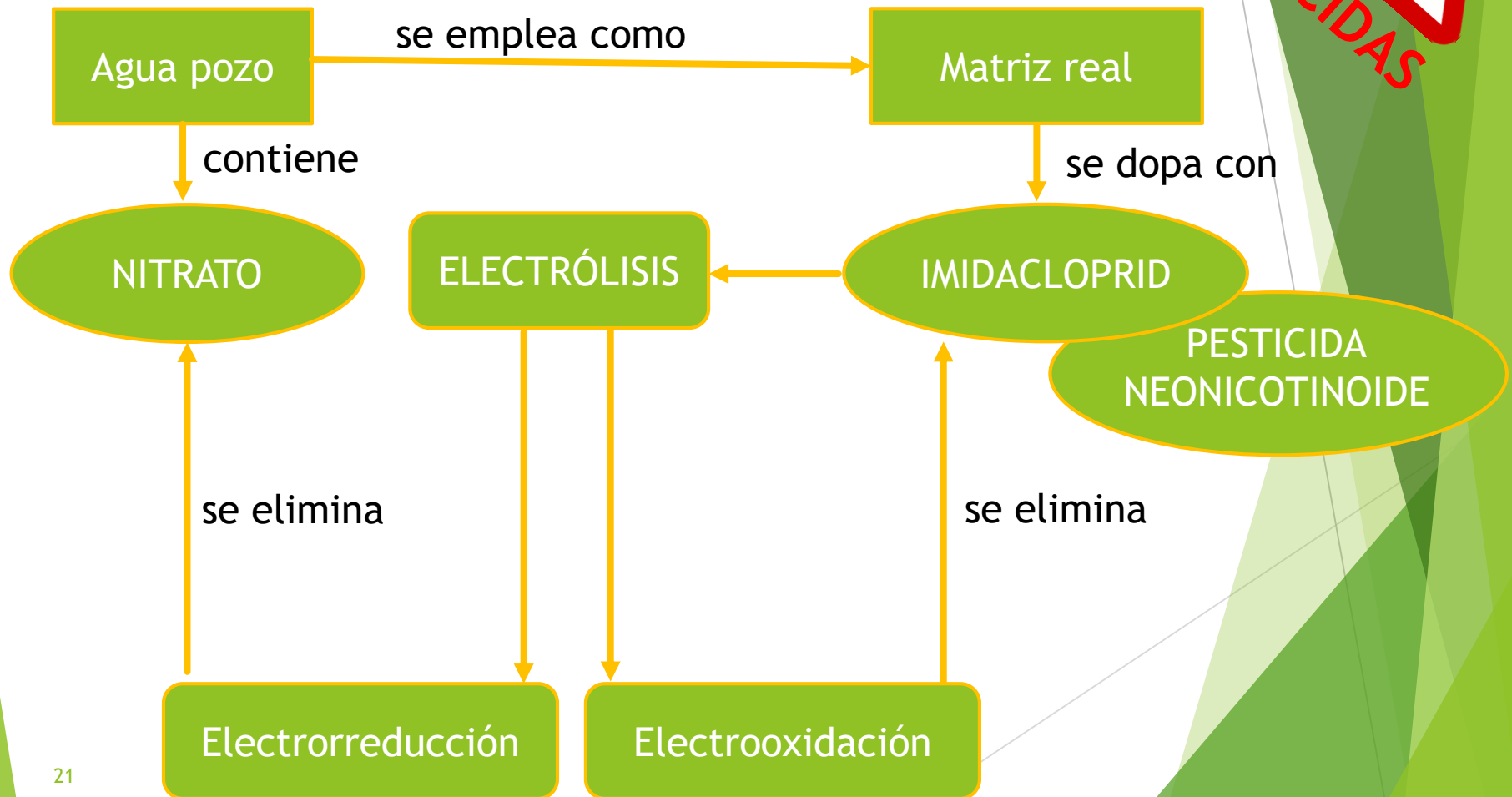
Trabajo realizado L'Agrària de Torelló



Planta pre-industrial,
modular automatizada



Trabajo realizado Can Pujol



Referencias

- [1] E. Brillas, I. Sirés, Book entitled: Electrochemical water and wastewater treatment”, Elsevier (2018).
- [2] J. Tang, J. Wang, Metal Organic Framework with Coordinatively Unsaturated Sites as Efficient Fenton-like Catalyst for Enhanced Degradation of Sulfamethazine. *Environ. Sci. Technol.* 52, 5367-5377 (2018).
- [3] N. Flores, F. Sharif, N. Yasri, E. Brillas, I. Sirés, Removal of tyrosol from water by adsorption on carbonaceous materials and electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere* 201, 807-815 (2018).
- [4] A. P. Bruins, An overview of electrochemistry combined with mass spectrometry. *Trends Anal. Chem.* 70, 14-19 (2015).

Programa de Doctorado Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Gracias por su atención



**Financiación del proyecto
CTQ2016-78616-R (AEI/FEDER, EU)**

**Financiación de la beca
BES-2017-080095**