



# Procesos electroquímicos de oxidación avanzada para el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas

*Enric Brillas*

*Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient*

*Departament de Química Física*

*Universitat de Barcelona*

*Espanya*

**Castellón, 15 de Enero de 2016**



## PROCESOS ELECTROQUÍMICOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (EAOPs)

- ★ Se utilizan para el tratamiento de aguas residuales
- ★ Los contaminantes orgánicos son primordialmente destruidos por radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), que son especies fuertemente oxidantes ( $E^\circ = 2.80 \text{ V vs SHE}$ )
- ★ Son tecnologías electroquímicas compatibles con el medio ambiente
- ★ Son muy eficientes
- ★ Tienen un coste energético relativamente bajo
- ★ Son fácilmente aplicables
- ★ Los métodos más interesantes son:
  - Oxidación anódica
  - Electro-Fenton
  - Fotoelectro-Fenton





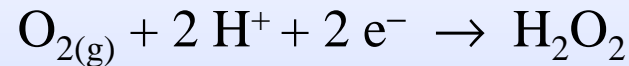
## VENTAJAS DEL USO DEL ÁNODO DE DIAMANTE DOPADO CON BORO (BDD)

- ★ Un gran dominio electroquímico (hasta unos 3 V en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M)
- ★ Lenta evolución del oxígeno (alto sobrevoltaje de  $\text{O}_2$ )
- ★ Alta estabilidad y resistencia química en medios ácido y alcalino
- ★ Interacción débil con:
  - $\bullet\text{OH}$
  - contaminantes orgánicos
- ★ Mucha mayor producción de radicales reactivos  $\bullet\text{OH}$  que el Pt y los ánodos de óxidos metálicos
- ★ Las reacciones de los compuestos orgánicos con  $\bullet\text{OH}$  tiene lugar en la vecindad de su superficie
- ★ Mayor poder de oxidación sobre los contaminantes orgánicos conduciendo a su mineralización total
- ★ Es considerado el mejor ánodo para la **oxidación anódica**



## MÉTODO ELECTRO-FENTON

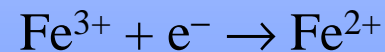
- ★ El peróxido de hidrógeno es electrogenerado en un cátodo carbonoso a partir de la reducción del  $O_2$ :



y se añade  $Fe^{2+}$  a la solución para generar radical hidroxilo en el medio a partir de la *reacción de Fenton* (pH óptimo 2,8):

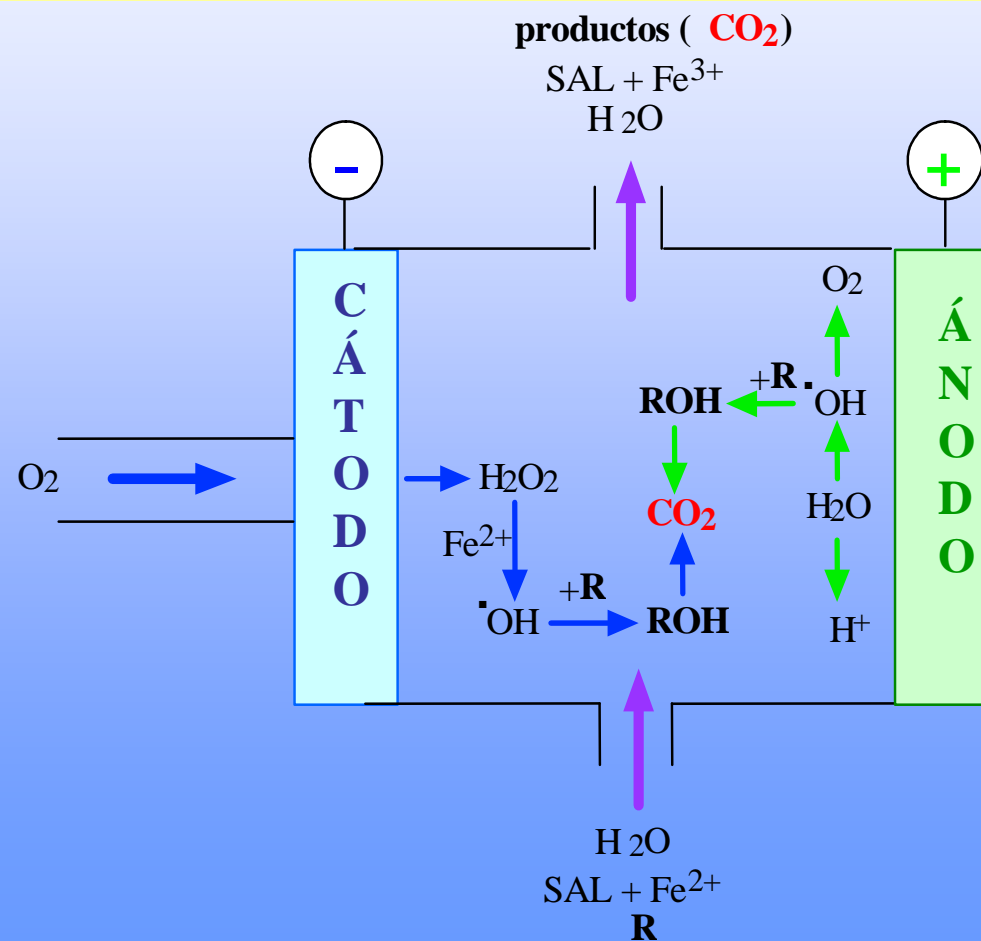


- ★ El sistema  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  es catalítico, pues el ión  $Fe^{2+}$  puede regenerarse como:



En nuestro laboratorio usamos una celda monocompartimental:

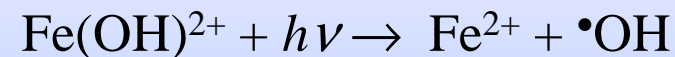
- La velocidad de electrogeneración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  se controla con un cátodo de difusión de oxígeno o aire
- Se usa un ánodo de Pt o de BDD



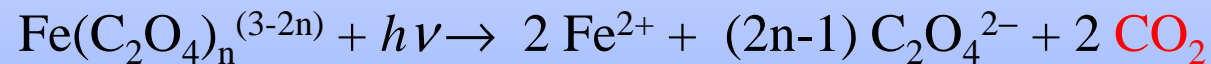


## MÉTODO FOTOELECTRO-FENTON

- ★ La solución es también irradiada con luz UVA dando lugar a la fotorreducción de las especies hidroxiladas de  $\text{Fe}^{3+}$ :



- ★ Los complejos de Fe(III) con los ácidos carboxílicos generados también pueden ser rápidamente fotodescompuestos a  $\text{CO}_2$ :



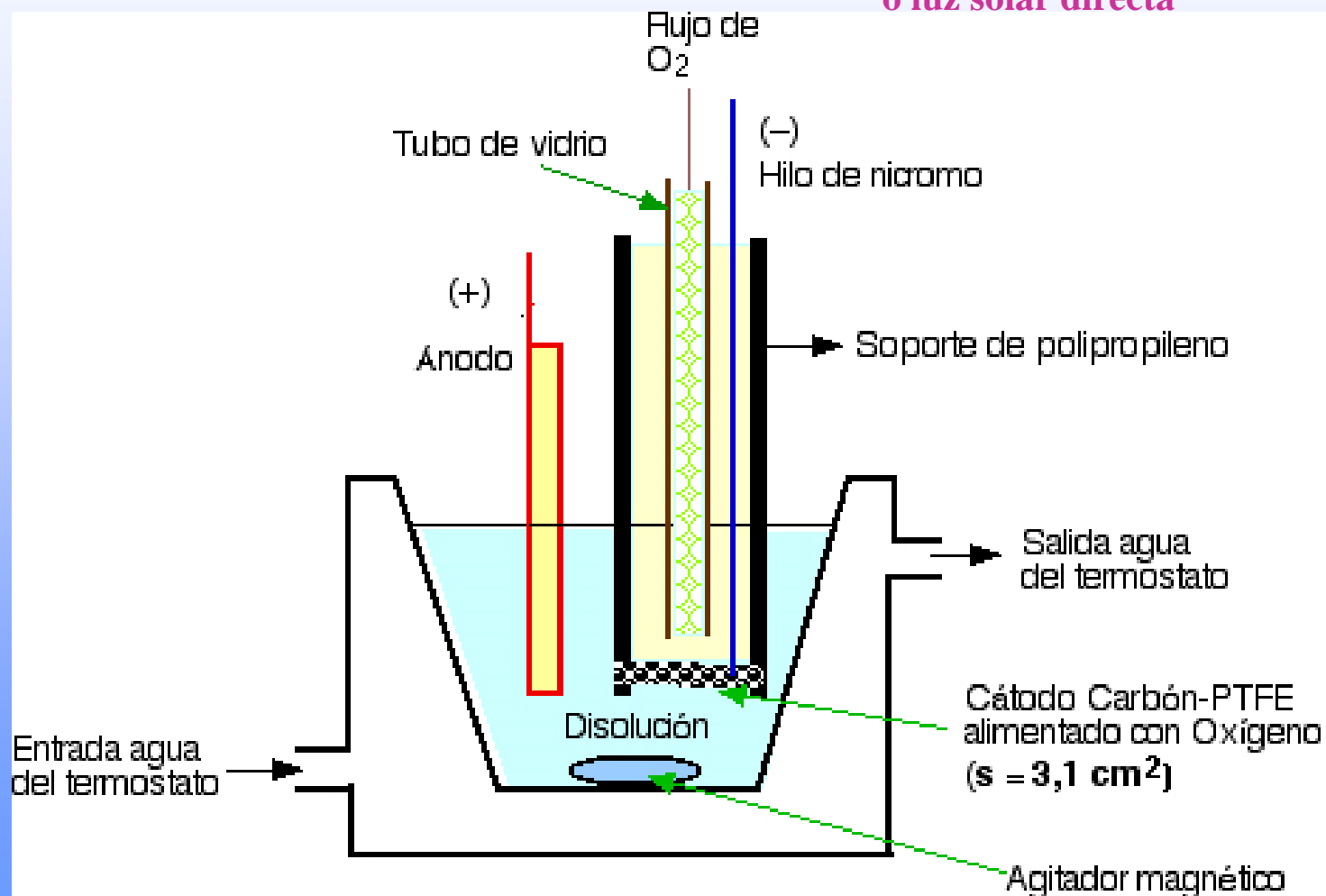
- ★ Cuando se usa luz solar como fuente energética renovable se tiene el:

**método fotoelectro-Fenton solar**

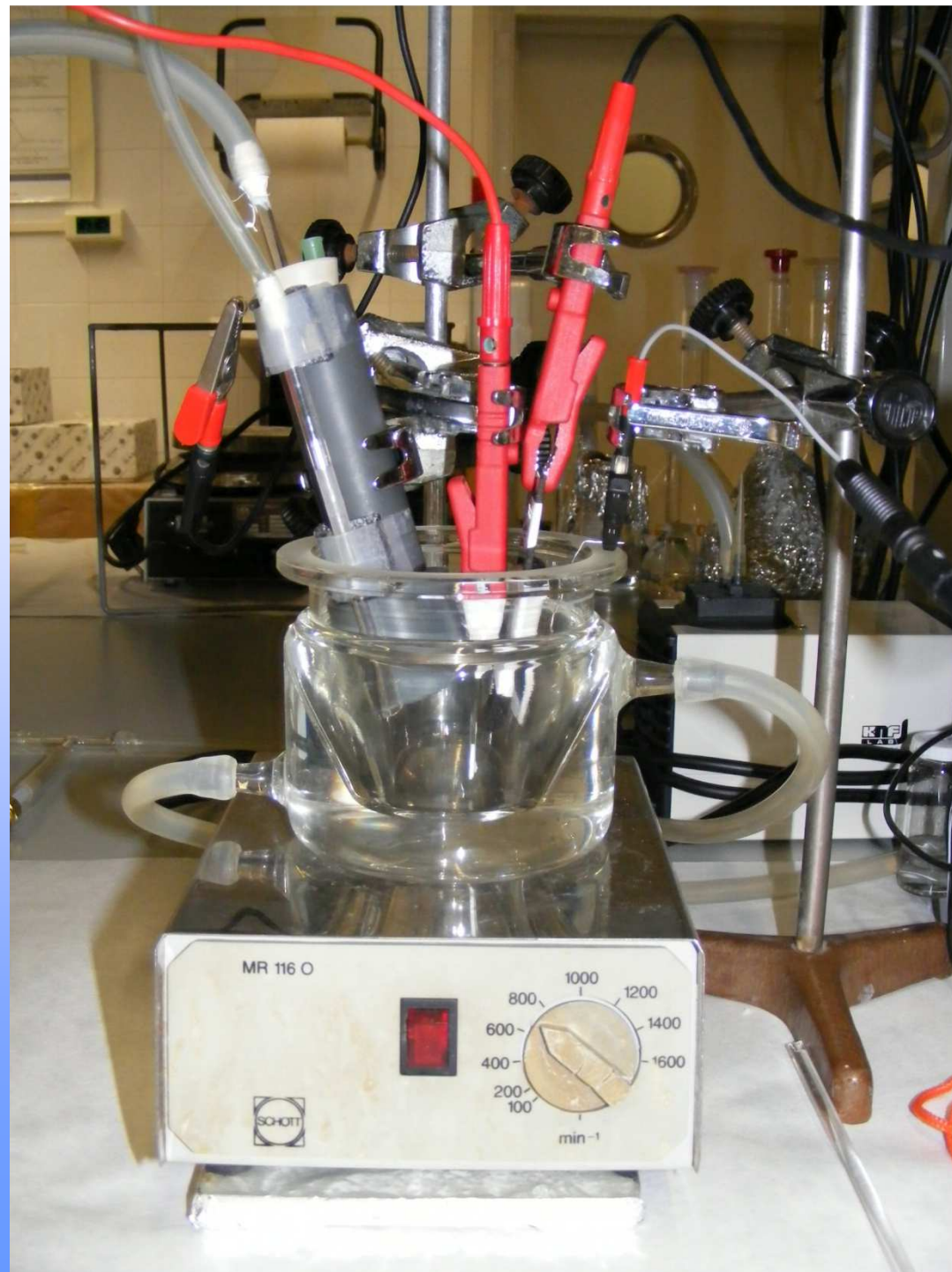
# CELDA MONOCOMPARTIMENTAL CON UN CÁTODO DE OXÍGENO



luz UVA de 6 W  
o luz solar directa



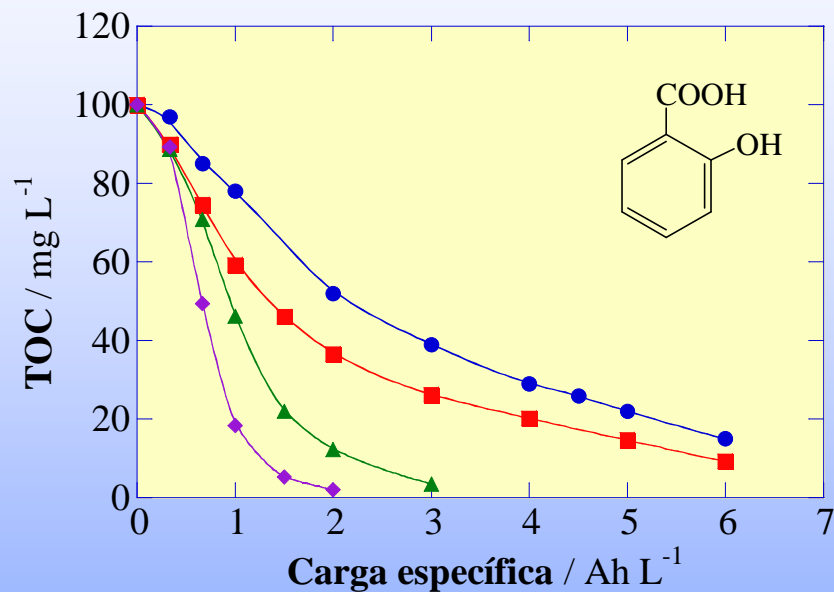




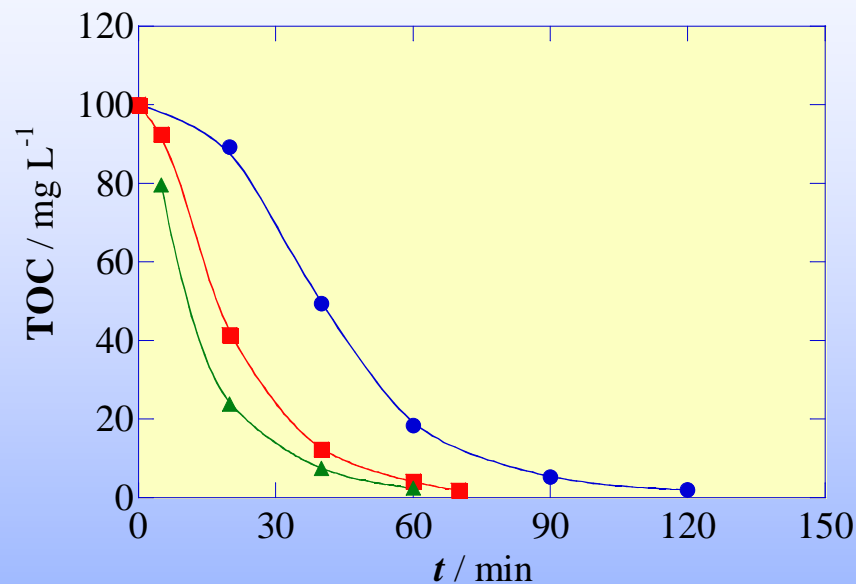
# DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO SALICÍLICO



## DESCENSO DEL TOC



## EFFECTO DE LA INTENSIDAD EN FOTOELECTRO-FENTON SOLAR



- 100 mL de 164 mg L<sup>-1</sup> de ácido salicílico en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M a pH 3,0, 33 mA cm<sup>-2</sup> y 35 °C

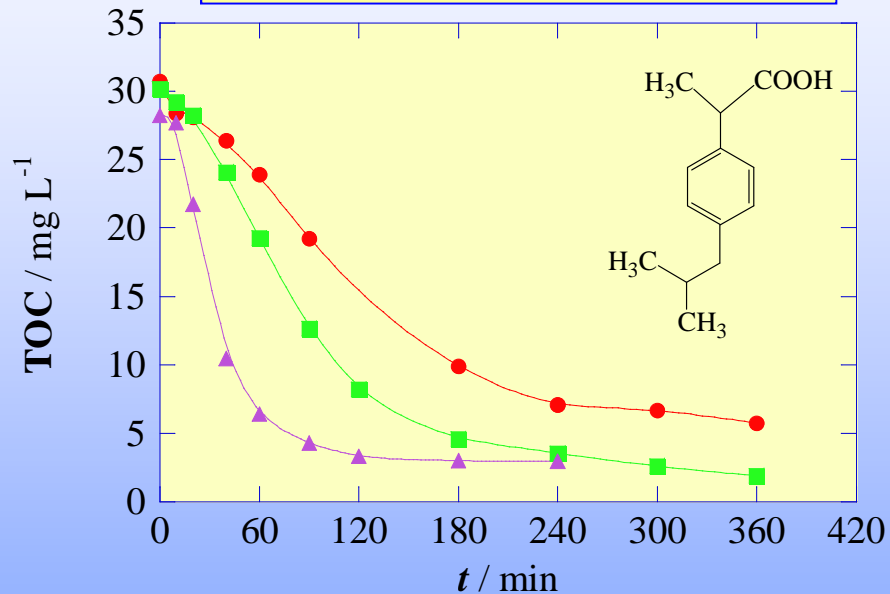
- (●) oxidación anódica
- (■) electro-Fenton con Fe<sup>2+</sup> 0.5 mM
- (◆) fotoelectro-Fenton con luz UVA
- (▲) fotoelectro-Fenton solar

- 164 mg L<sup>-1</sup> de ácido salicílico en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M a pH 3,0, 0,5 mM Fe<sup>2+</sup> y 35 °C:

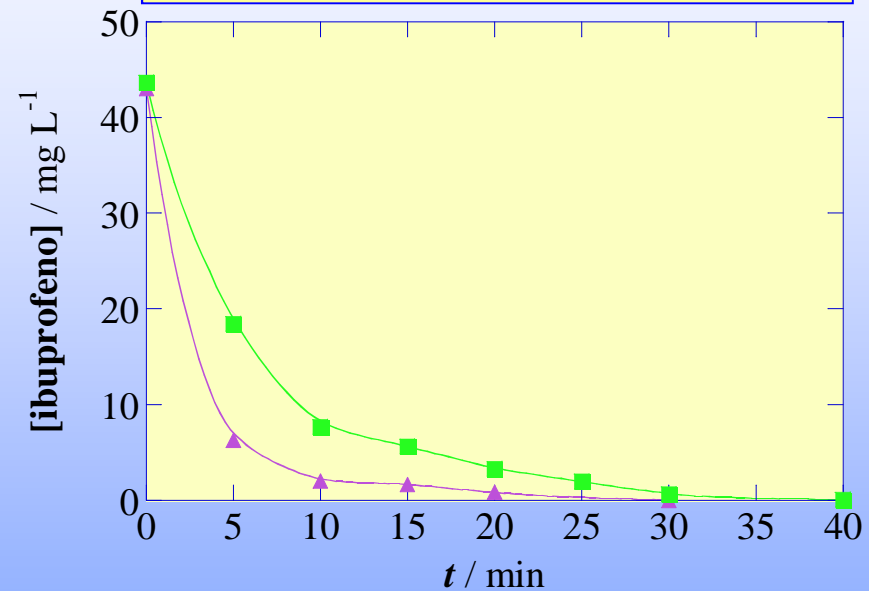
- (●) 33 mA cm<sup>-2</sup>
- (■) 100 mA cm<sup>-2</sup>
- (▲) 150 mA cm<sup>-2</sup>

## DEGRADACIÓN DEL IBUPROFENO

### DESTRUCCIÓN DEL TOC



### DESCENSO DEL FÁRMACO



- 100 mL de una solución saturada de 43 mg L<sup>-1</sup> de ibuprofeno en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mM con Fe<sup>2+</sup> 0,5 mM a pH 3,0, 33 mA cm<sup>-2</sup> y 25 °C

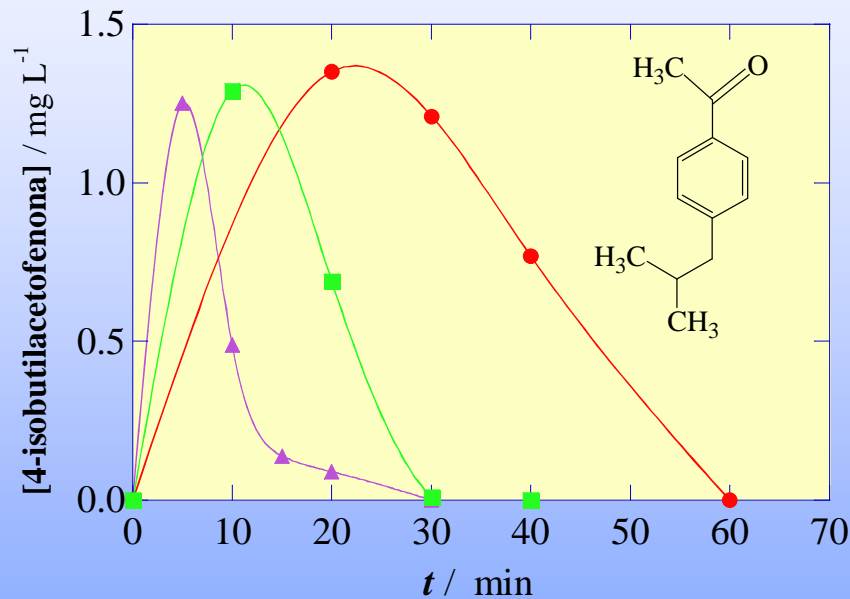
(●) electro-Fenton

(■) fotoelectro-Fenton con luz UVA

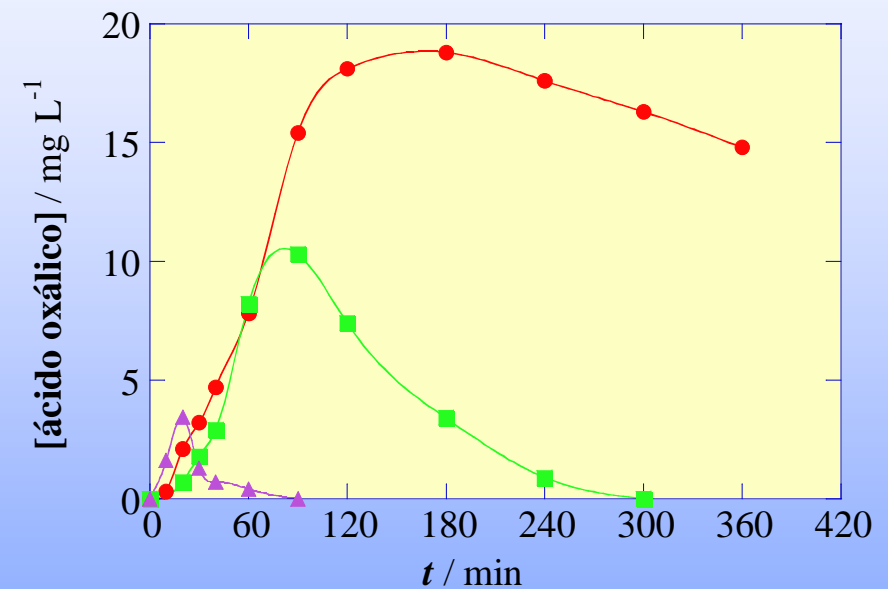
(▲) fotoelectro-Fenton solar

## EVOLUCIÓN DE LOS INTERMEDIOS

### 4-ISOBUTILACETOFENONA



### ÁCIDO OXÁLICO

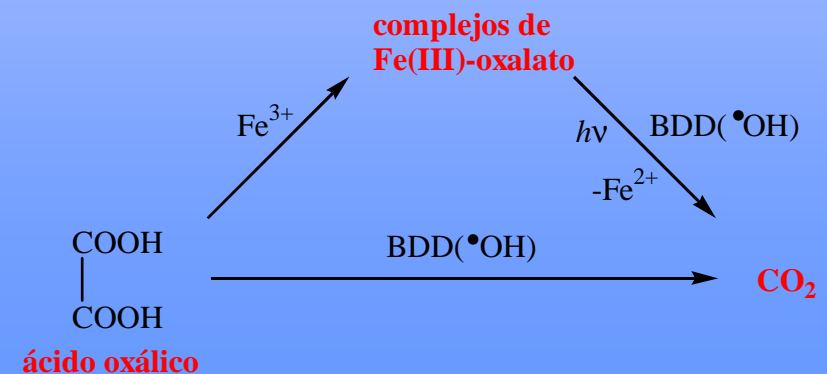


- 100 mL de una solución saturada de 43 mg L<sup>-1</sup> de ibuprofeno en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mM con Fe<sup>2+</sup> 0,5 mM a pH 3,0, 33 mA cm<sup>-2</sup> y 25 °C

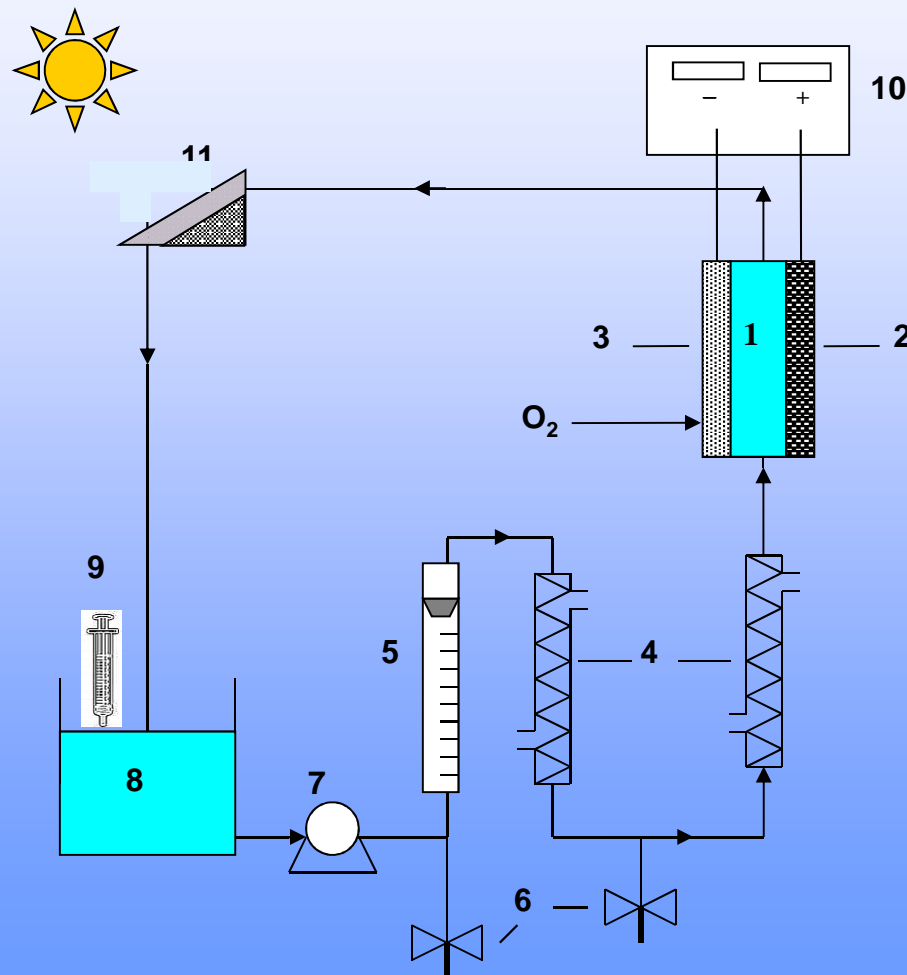
(●) electro-Fenton

(■) fotoelectro-Fenton con luz UVA

(▲) fotoelectro-Fenton solar



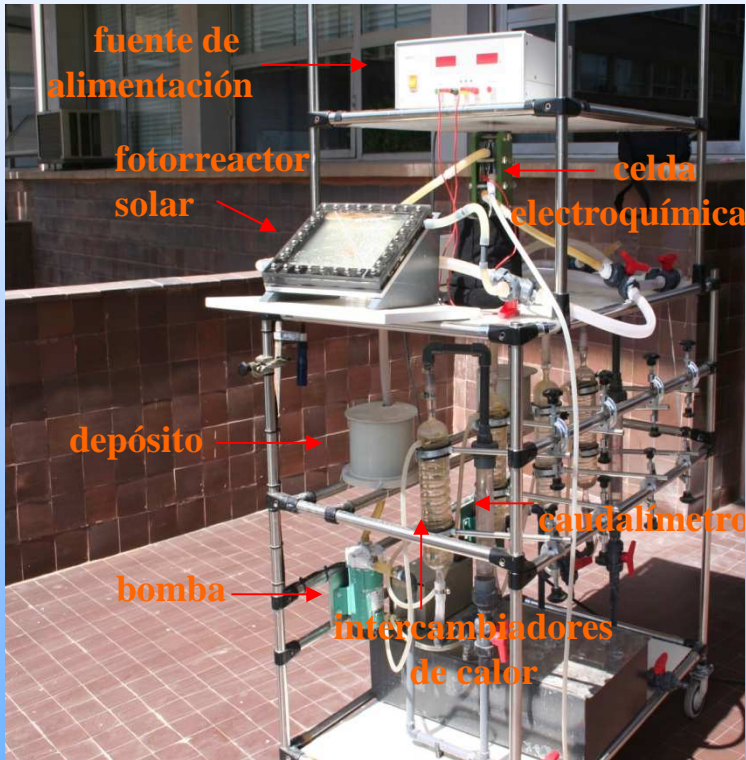
## PLANTA DE FLUJO SOLAR CON UNA CELDA FILTRO-PRENSA DE BDD/O<sub>2</sub>



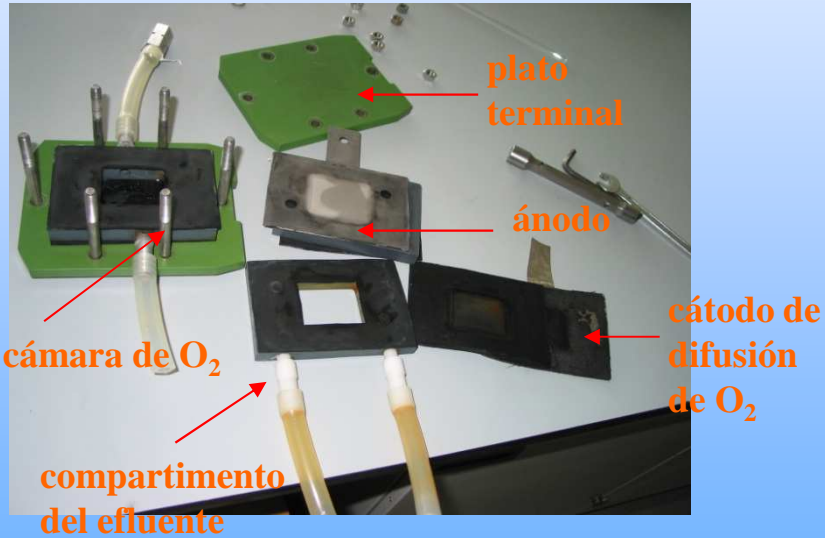
- 1- Celda electroquímica de filtro-prensa de un compartimento
- 2- Ánodo de BDD de 20 cm<sup>2</sup>
- 3- Cátodo de difusión de O<sub>2</sub> de 20 cm<sup>2</sup>
- 4- Intercambiadores de calor
- 5- Caudalímetro
- 6- Válvulas de purga
- 7- Bomba peristáltica
- 8- Depósito
- 9- Muestreo
- 10- Fuente de alimentación
- 11- Fotorreactor solar

# PLANTA DE FLUJO SOLAR CON UNA CELDA FILTRO-PRENSA DE BDD/O<sub>2</sub>

## PLANTA SOLAR

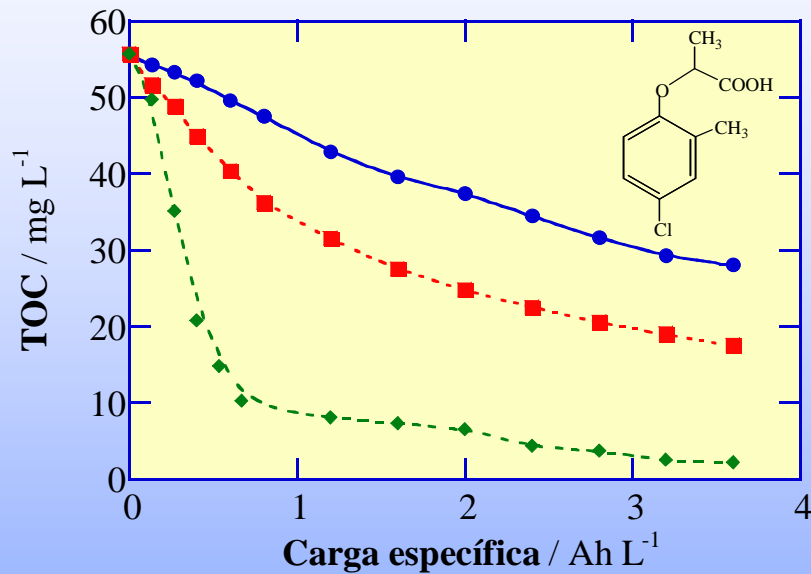


## CELDA FILTRO-PRENSA

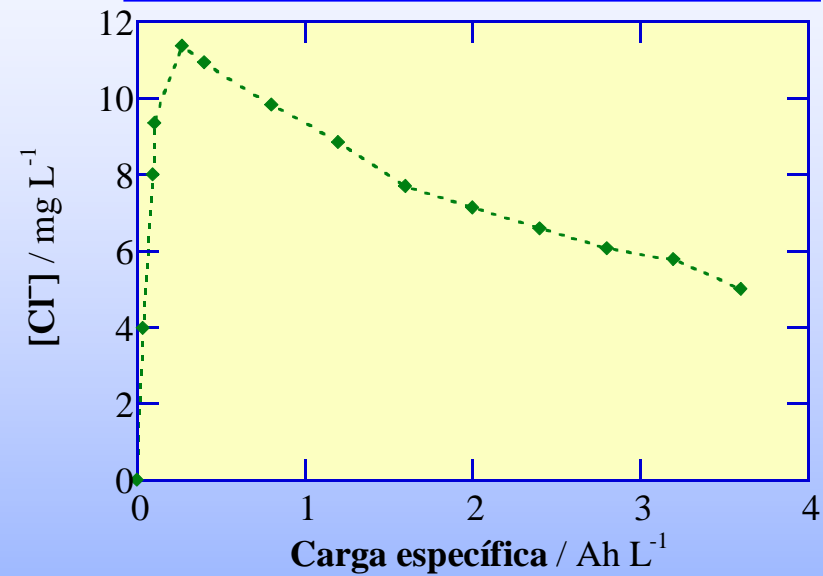


## DEGRADACIÓN DEL HERBICIDA MECOPROP

### DESCENSO DEL TOC



### IÓN CLORURO ELIMINADO

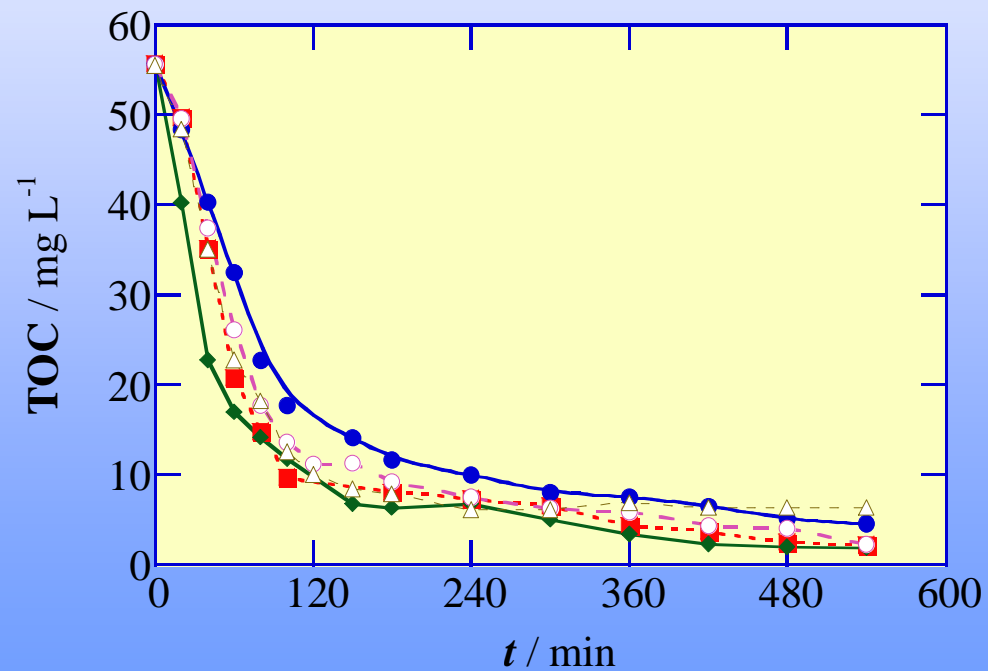


-2,5 L, 100 mg L<sup>-1</sup> MCPP, Fe<sup>2+</sup> 0,5 mM, pH 3,0, 50 mA cm<sup>-2</sup>  
 (●) oxidación anódica  
 (■) electro-Fenton  
 (◆) fotoelectro-Fenton solar

El ión cloruro es oxidado a Cl<sub>2</sub> en el ánodo de BDD

## DEGRADACIÓN DEL MCP P EN FOTOELECTRO-FENTON SOLAR

### EFFECTOS DEL CONTENIDO DE $\text{Fe}^{2+}$ Y DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

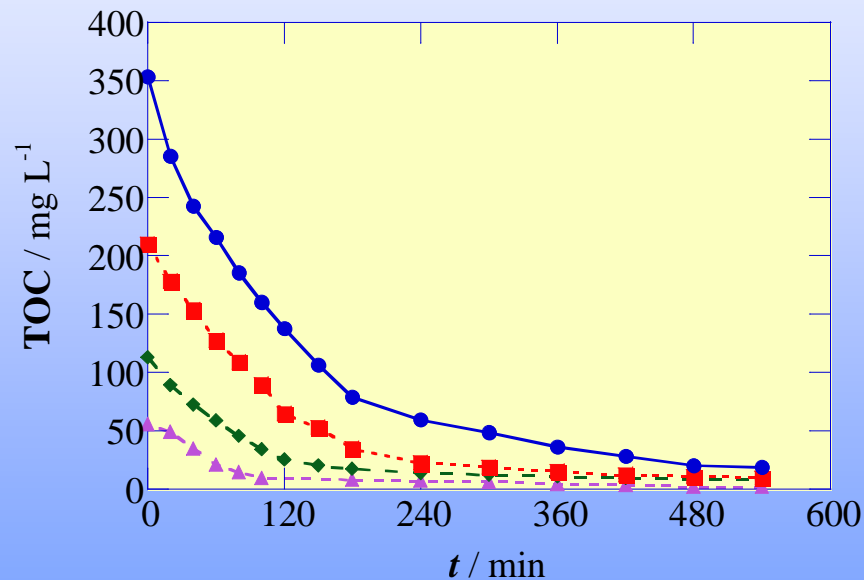


2,5 L, 100 mg L<sup>-1</sup> de MCP P, pH 3,0  
 (●) 0,5 mM de Fe<sup>2+</sup>, 25 mA cm<sup>-2</sup>  
 (○) 0,25 mM de Fe<sup>2+</sup>, 50 mA cm<sup>-2</sup>  
 (■) 0,5 mM de Fe<sup>2+</sup>, 50 mA cm<sup>-2</sup>  
 (△) 5,0 mM de Fe<sup>2+</sup>, 50 mA cm<sup>-2</sup>  
 (◆) 0,5 mM de Fe<sup>2+</sup>, 150 mA cm<sup>-2</sup>



## DEGRADACIÓN DEL MECOPROP EN FOTOELECTRO-FENTON SOLAR

### EFEECTO DEL CONTENIDO DE MCPP

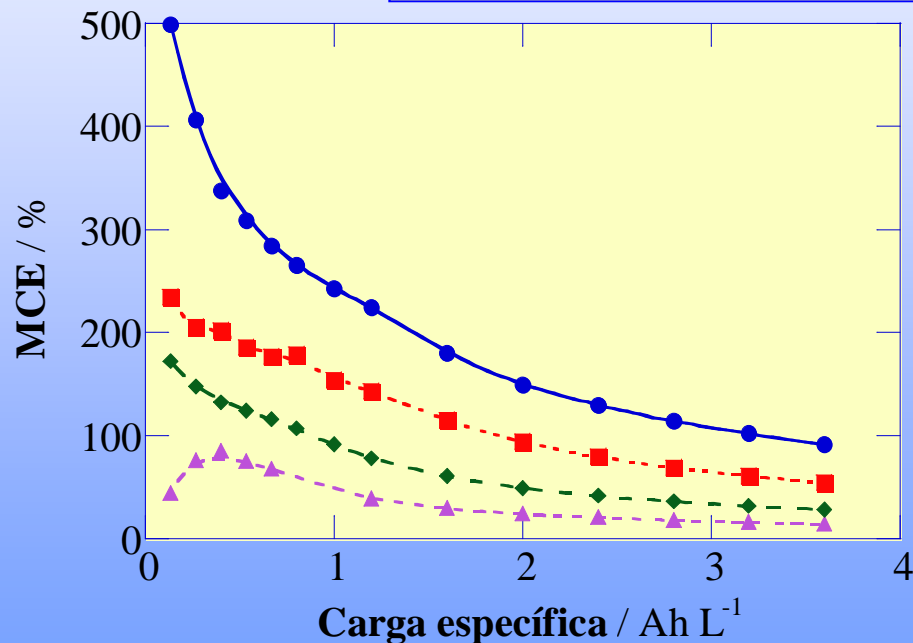


-2,5 L, 0,5 mM de Fe<sup>2+</sup>, pH 3,0, 50 mA cm<sup>-2</sup>  
 (●) 634 mg L<sup>-1</sup> de MCPP (saturado)  
 (■) 375 mg L<sup>-1</sup> de MCPP  
 (◆) 200 mg L<sup>-1</sup> de MCPP  
 (▲) 100 mg L<sup>-1</sup> de MCPP

Coste energético a 9 h = 46 kWh m<sup>-3</sup>

## EFICIENCIA DE CORRIENTE DE MINERALIZACIÓN

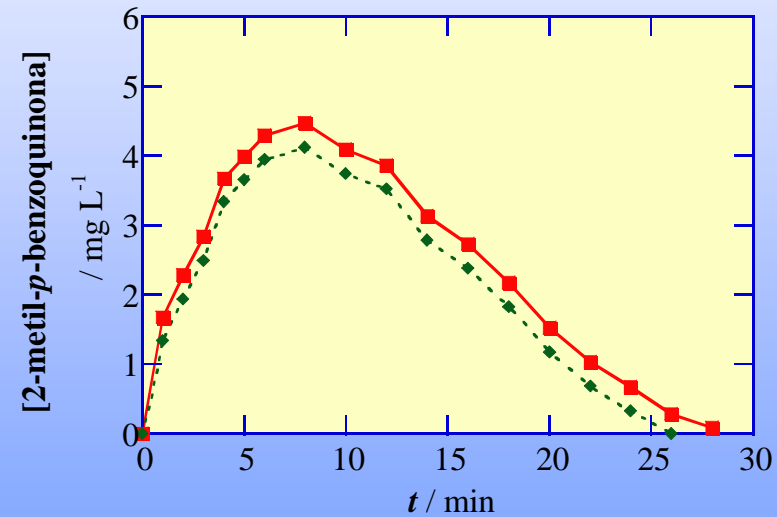
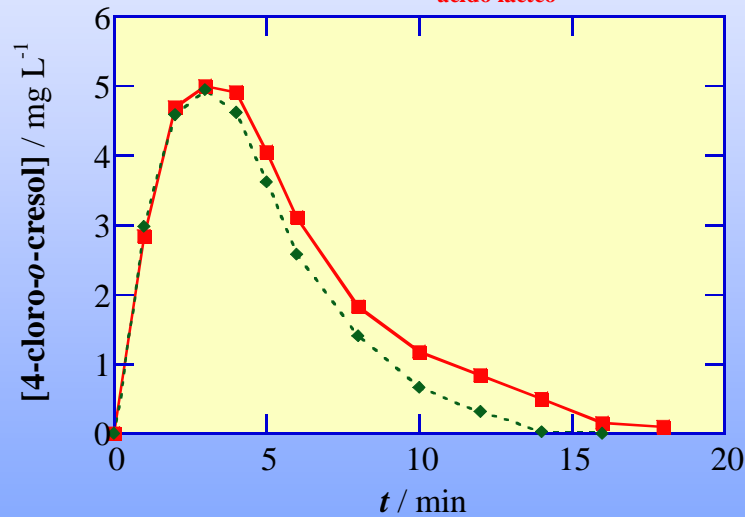
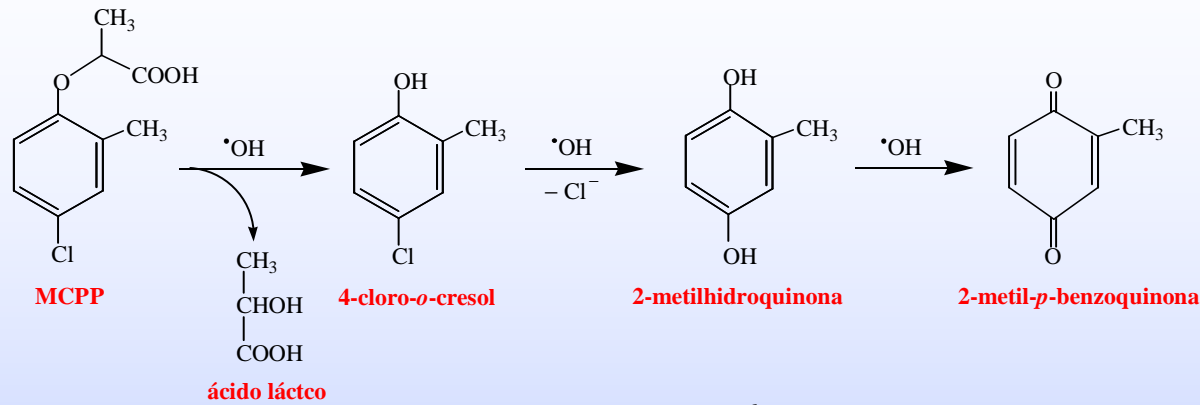
### EFECTO DEL CONTENIDO DE MCPP EN FOTOELECTRO-FENTON SOLAR



-0,5 mM de Fe<sup>2+</sup>, 50 mA cm<sup>-2</sup>  
 (●) 634 mg L<sup>-1</sup> de MCPP (saturado)  
 (■) 375 mg L<sup>-1</sup> de MCPP  
 (◆) 200 mg L<sup>-1</sup> de MCPP  
 (▲) 100 mg L<sup>-1</sup> de MCPP

La luz solar aumenta enormemente la eficiencia de corriente

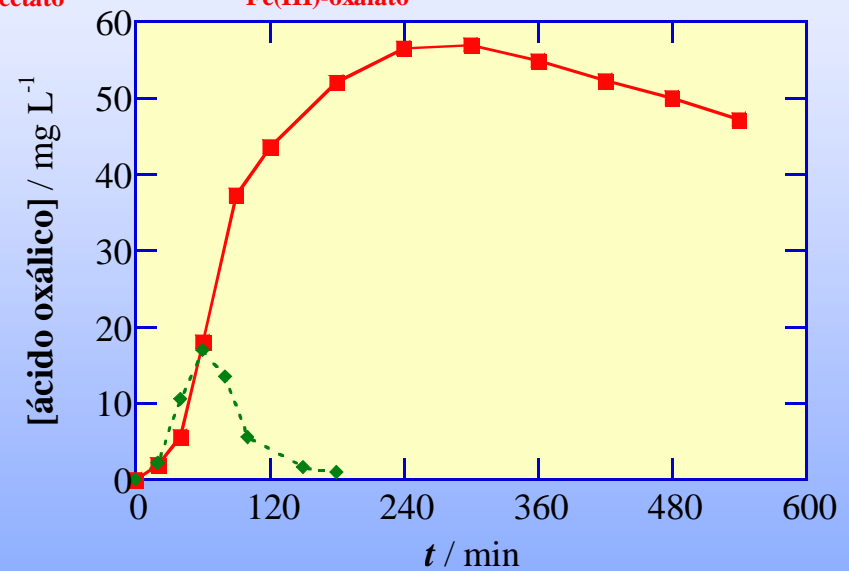
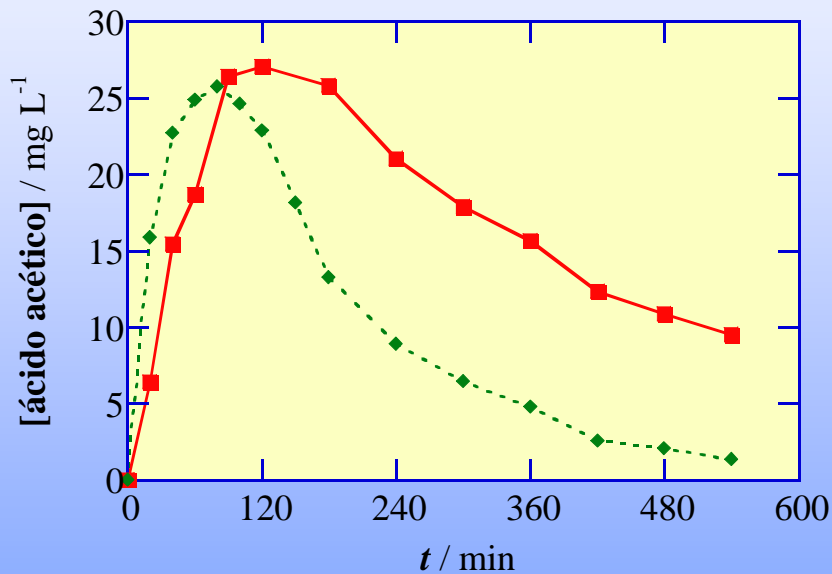
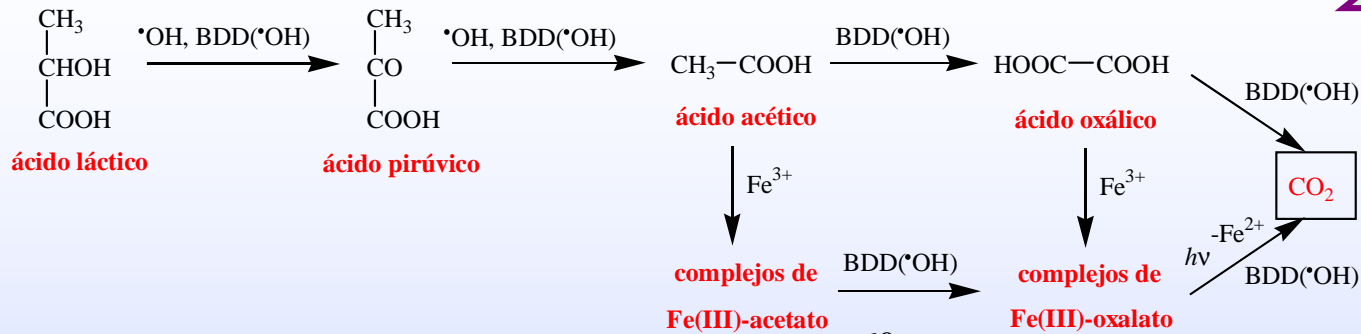
# EVOLUCIÓN DE LOS INTERMEDIOS AROMÁTICOS



-100 mg L<sup>-1</sup> de MCPP, 50 mA cm<sup>-2</sup>  
 (■) electro-Fenton  
 (◆) fotoelectro-Fenton solar

Los aromáticos son atacados por los radicales  $\cdot\text{OH}$  producidos por la **reacción de Fenton**

# EVOLUCIÓN DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍlicos

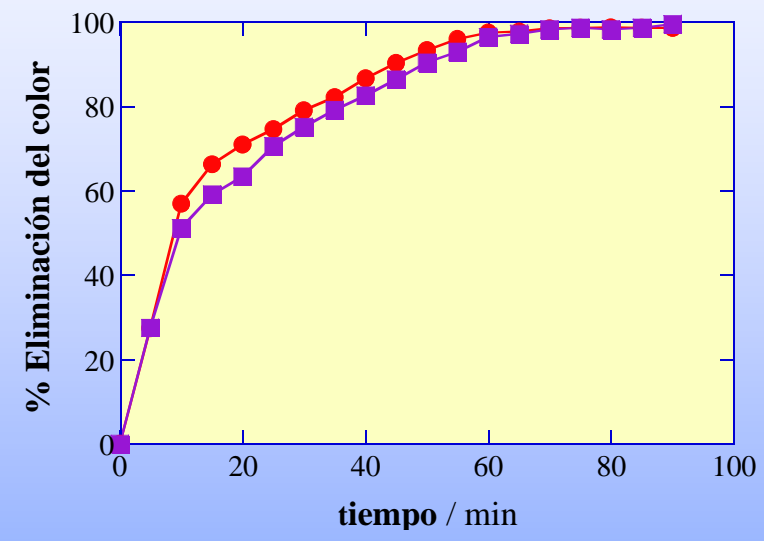


- 100 mg L<sup>-1</sup> de MCP, 50 mA cm<sup>-2</sup>  
 (■) electro-Fenton  
 (◆) fotoelectro-Fenton solar

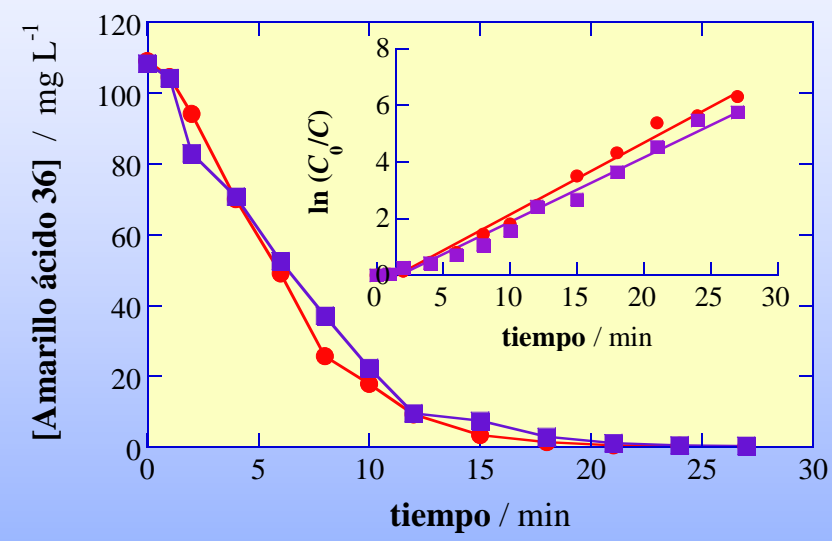
El ácido acético y sus complejos de Fe(III) son oxidados por el BDD( $\cdot\text{OH}$ )  
 Los complejos de Fe(III)-oxalato son fotodescompuestos

## DEGRADACIÓN DEL AMARILLO ÁCIDO 36

### DECOLORACIÓN



### DESCENSO DEL COLORANTE



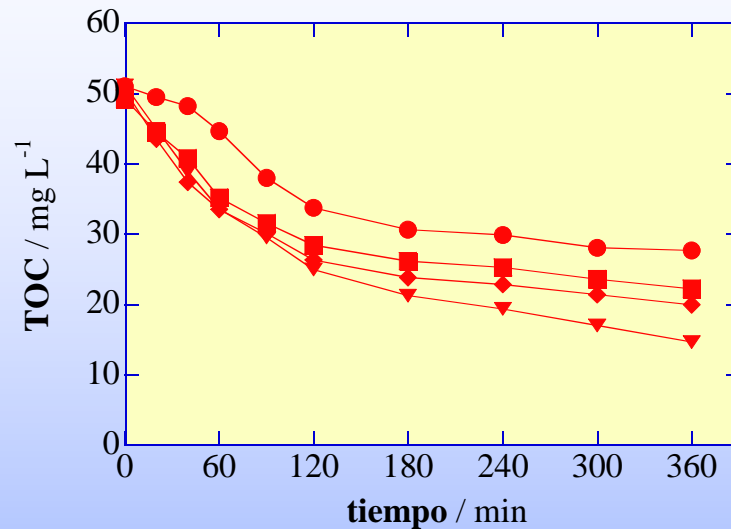
2,5 L, 108 mg L<sup>-1</sup> de colorante, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 M, Fe<sup>2+</sup> 0,5 mM a 50 mA cm<sup>-2</sup>  
● Electro-Fenton  
■ Fotoelectro-Fenton solar

La luz solar no afecta la decoloración ni la destrucción del colorante. Los contaminantes aromáticos son oxidados por los radicales •OH.

# DESTRUCCIÓN DEL TOC



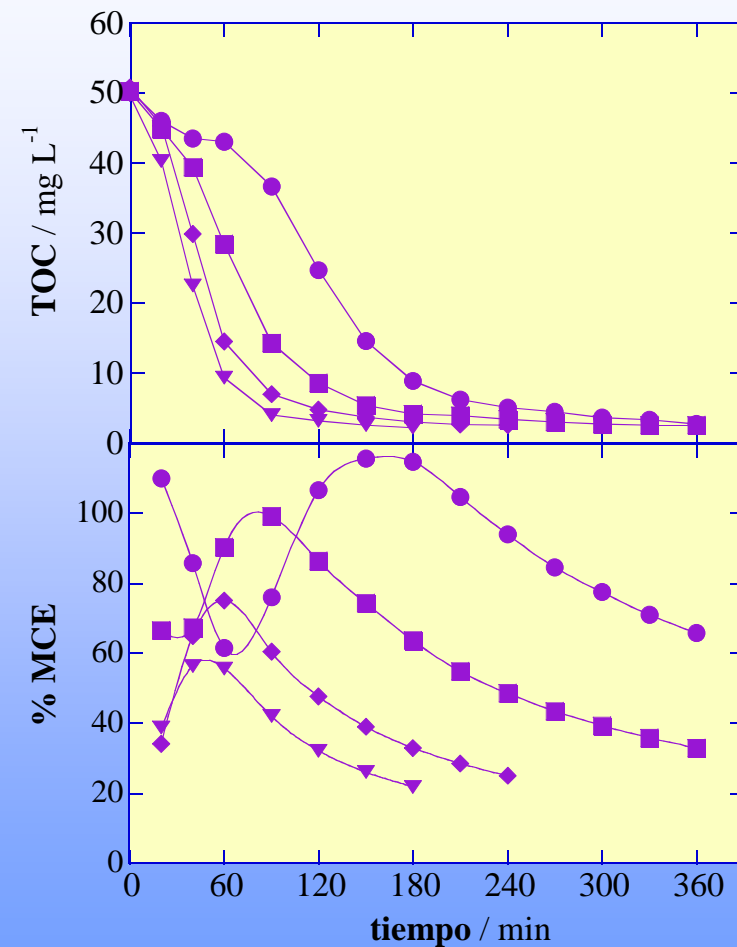
## ELECTRO-FENTON



-108 mg L<sup>-1</sup> colorante a:

- (●, ●) 25 mA cm<sup>-2</sup>
- (■, ■) 50 mA cm<sup>-2</sup>
- (◆, ◆) 100 mA cm<sup>-2</sup>
- (▼, ▼) 150 mA cm<sup>-2</sup>

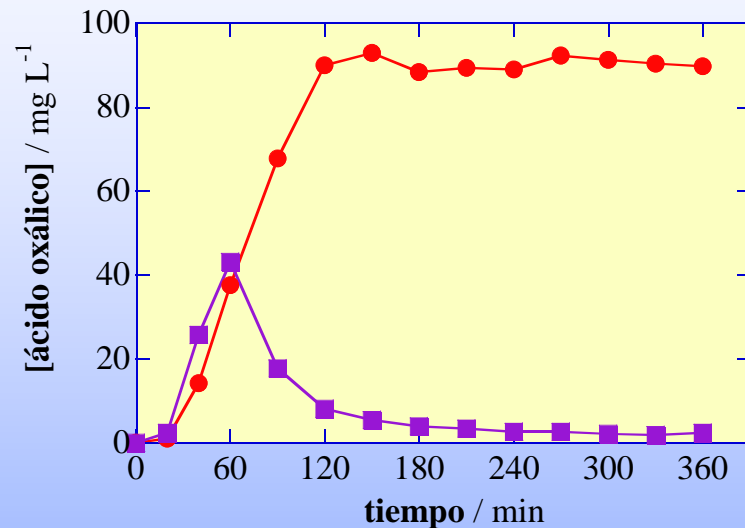
## FOTOELECTRO-FENTON SOLAR



El SPEF se acelera cuando la densidad de corriente aumenta porque se forman más radicales •OH produciendo especies que son más rápidamente fotolizadas por la luz solar.

Ruiz, Arias, Brillas, Hernández-Ramírez, Peralta-Hernández, Chemosphere 82 (2011) 495-501.

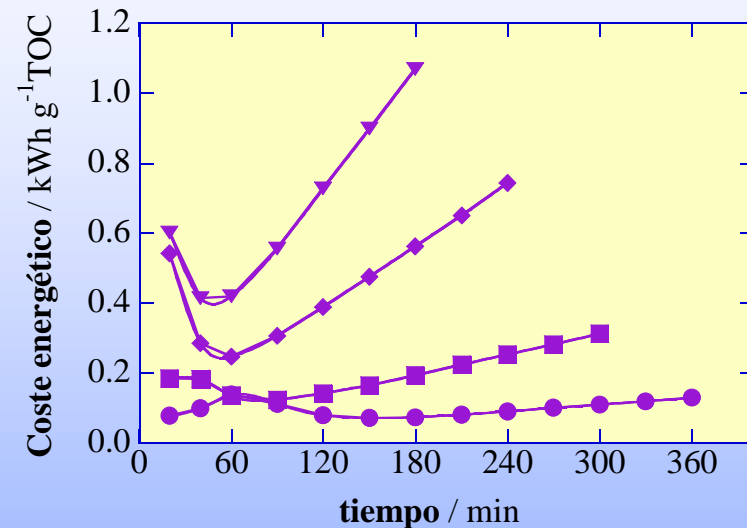
## EVOLUCIÓN DEL ÁCIDO OXÁLICO Y COSTE ENERGÉTICO



-108 mg L<sup>-1</sup> de colorante a 50 mA cm<sup>-2</sup>

(●) Electro-Fenton

(■) Fotoelectro-Fenton solar



Coste energético a:

(●) 25 mA cm<sup>-2</sup>

(■) 50 mA cm<sup>-2</sup>

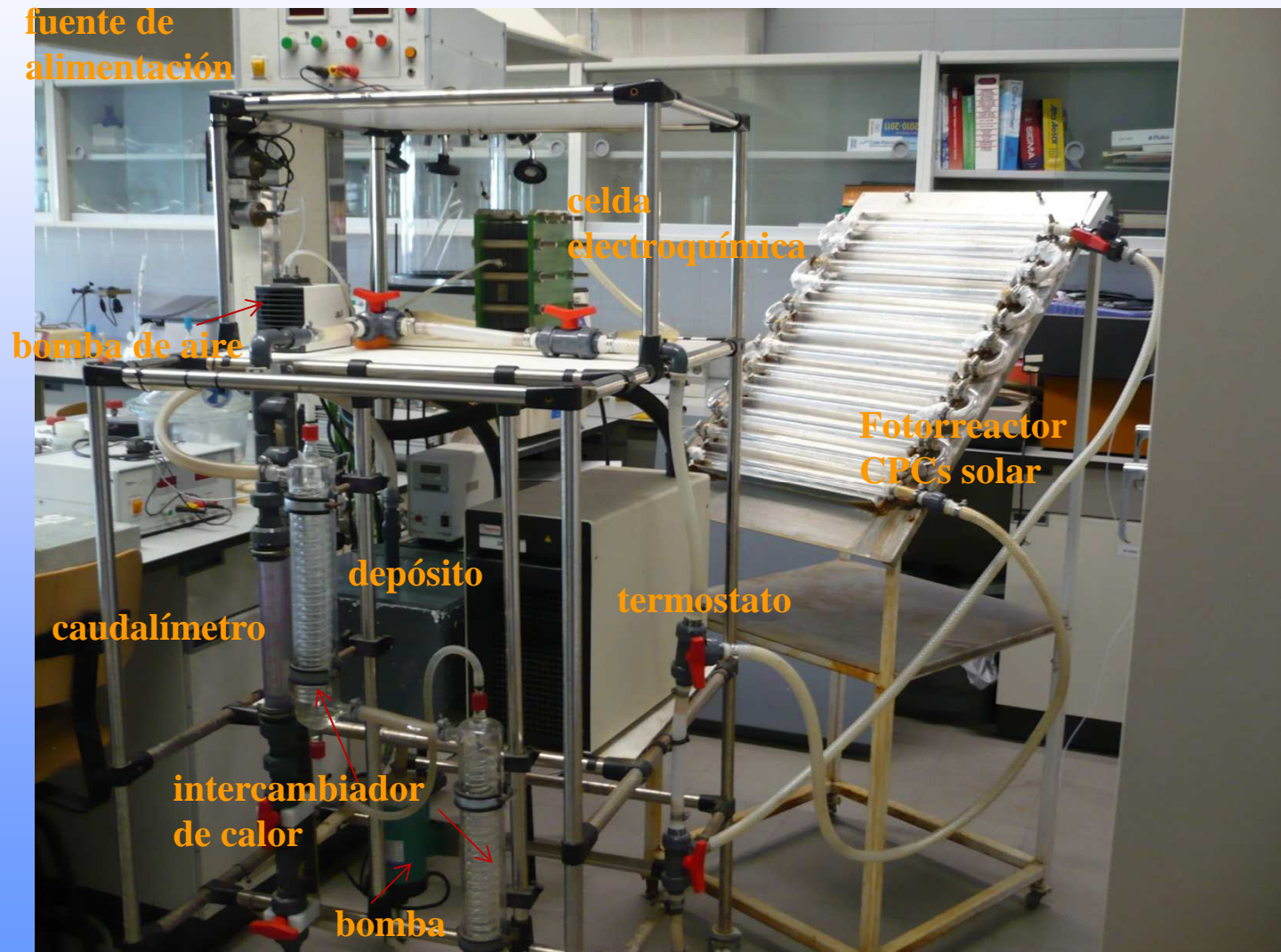
(◆) 100 mA cm<sup>-2</sup>

(▼) 150 mA cm<sup>-2</sup>

Los complejos de Fe(III)-oxalato son fotoescarboxilados por la luz solar.

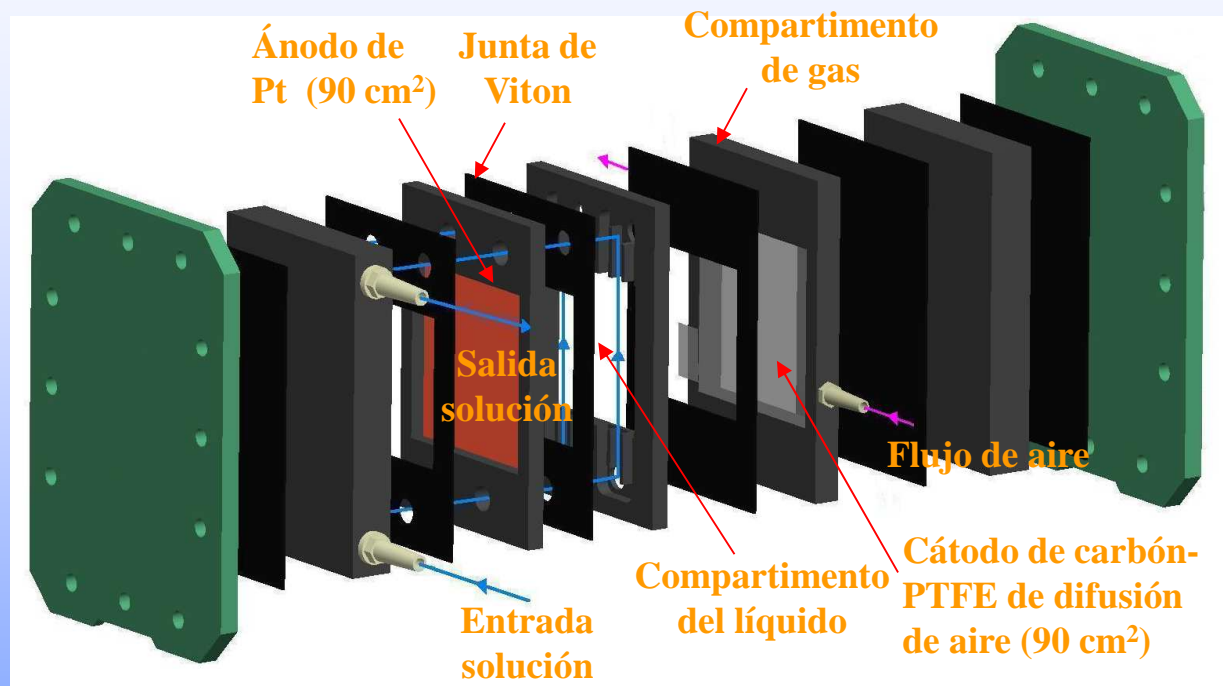
El coste energético crece con la densidad de corriente y alcanza un valor mínimo cuando la disolución se decolora.

## PLANTA DE FLUJO DE 10 L CON UN FOTORREACTOR CPCs SOLAR

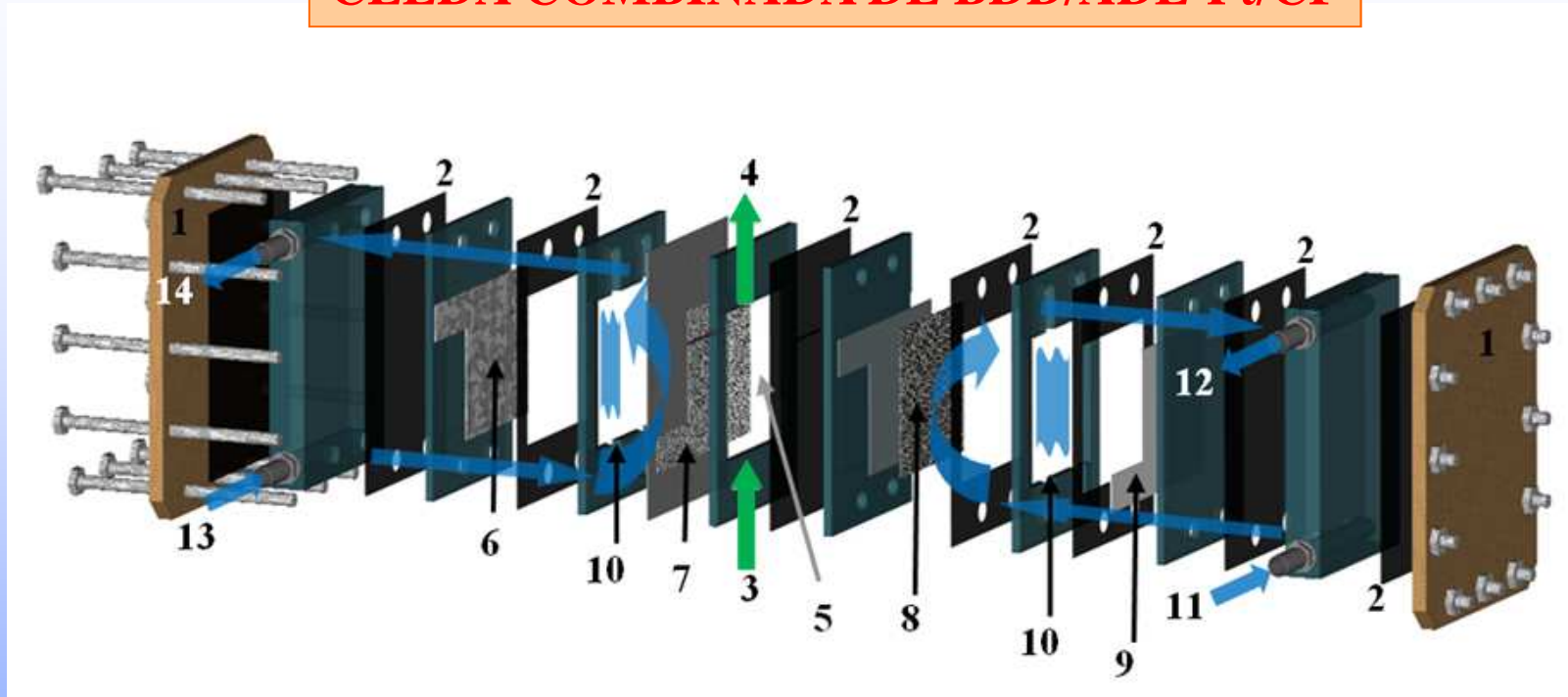




## CELDA SIMPLE DE Pt/ADE



## CELDA COMBINADA DE BDD/ADE-Pt/CF



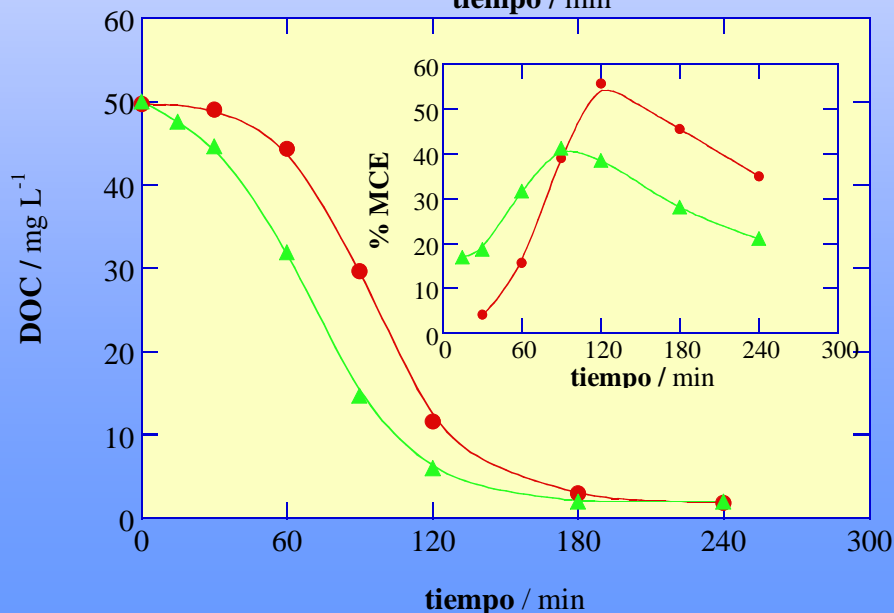
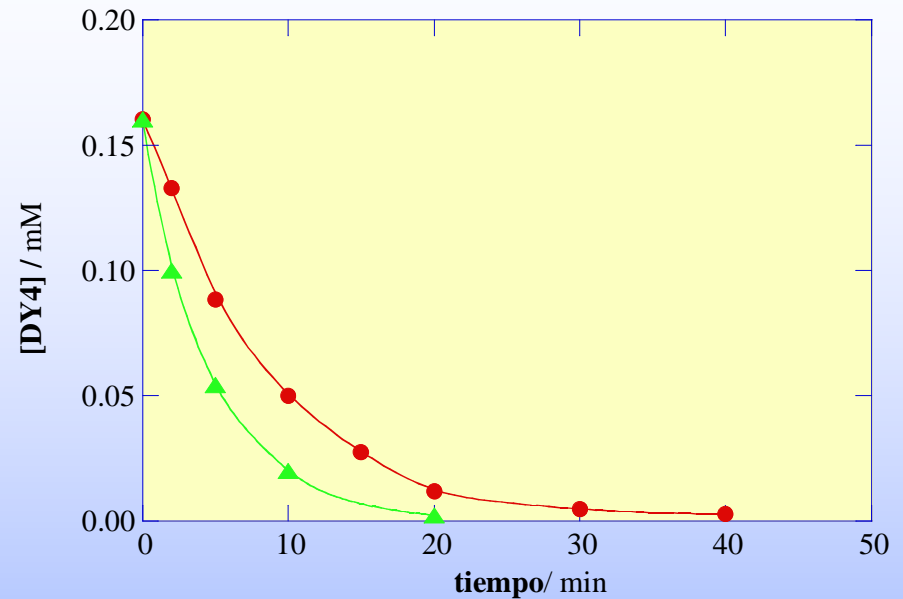
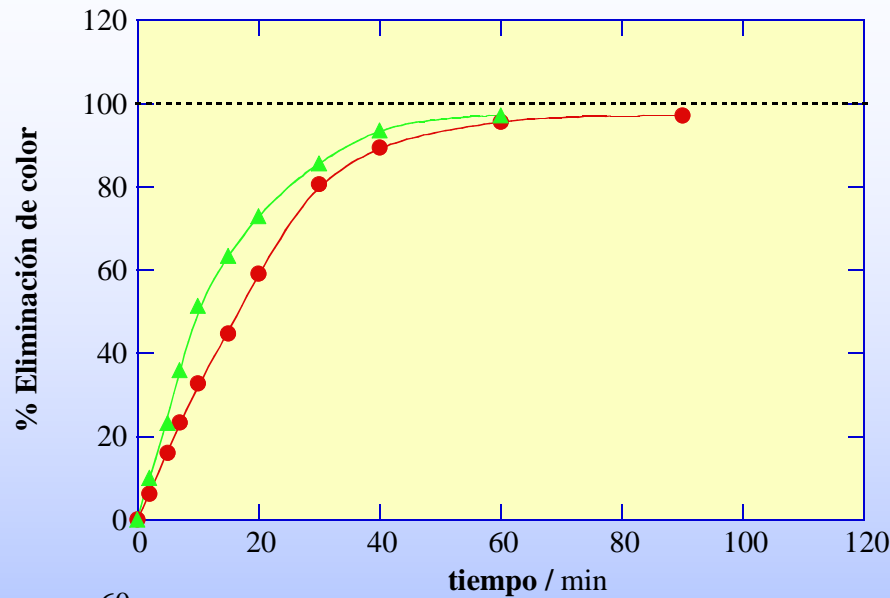
(1) Plato final, (2) junta, (3) salida de aire, (4) entrada de aire, (5) cámara de aire, (6) ánodo de BDD, (7) cátodo de difusión de aire (ADE), (8) cátodo de fieltro de carbón (CF), (9) ánodo de Pt, (10) compartimento del líquido, (11) entrada del líquido en la celda, (12) salida del líquido del par Pt/CF conectado a 13, (13) entrada del líquido en el par BDD/ADE y (14) salida del líquido de la celda.

En el par Pt/CF, se regenera más  $\text{Fe}^{2+}$  por reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  en el cátodo de CF, produciéndose más  $\bullet\text{OH}$  por la **reacción de Fenton**.

# PLANTA SOLAR AUTÓNOMA



# TRATAMIENTO DEL COLORANTE AMARILLO DIRECTO 4 DIRECT EN LA PLANTA SOLAR AUTÓNOMA

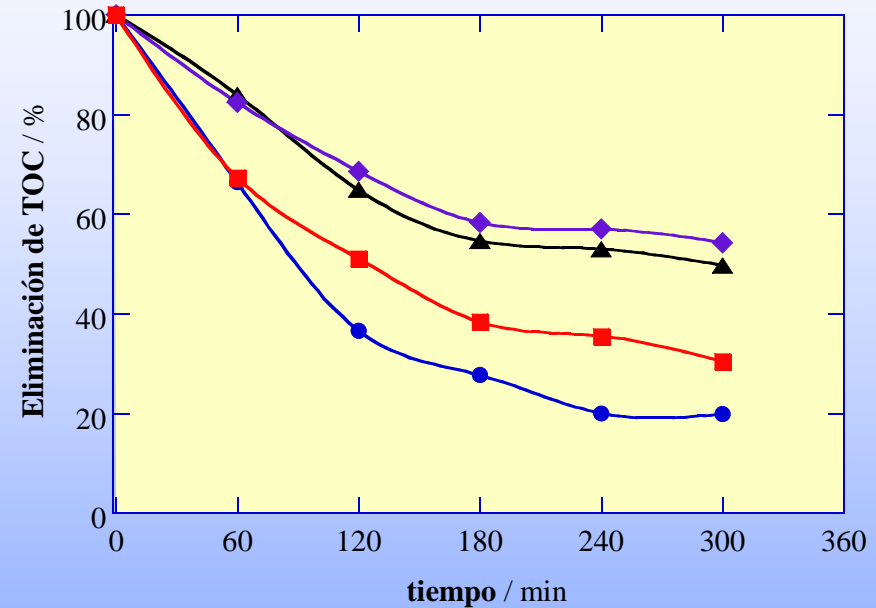
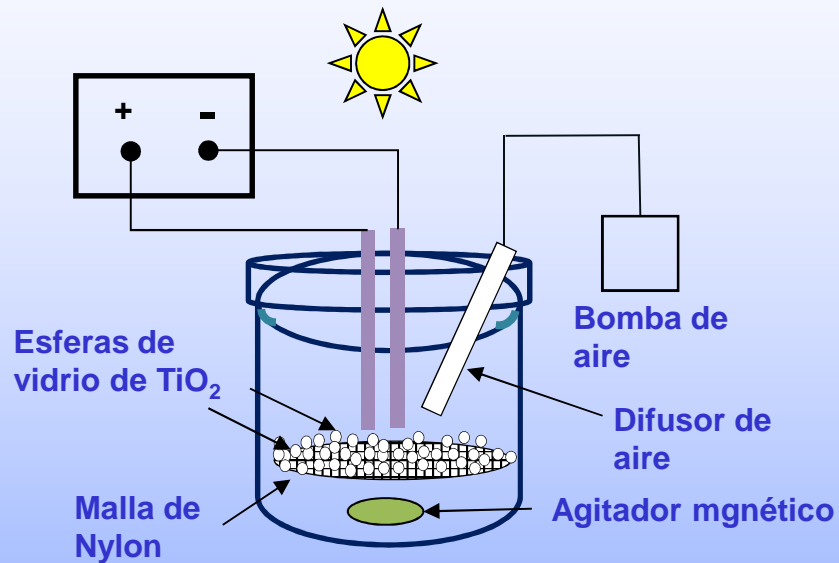


-10 L de Amarillo Directo 4 0,16 mM en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M,  $\text{Fe}^{2+}$  0,5 mM a pH 3.0 y 35 °C:

(●) Foelectro-Fenton, solar Pt/ADE a 3.0 A .

(▲) Foelectro-Fenton solar, Pt/ADE a 5.0 A

## MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS ACOPLADOS

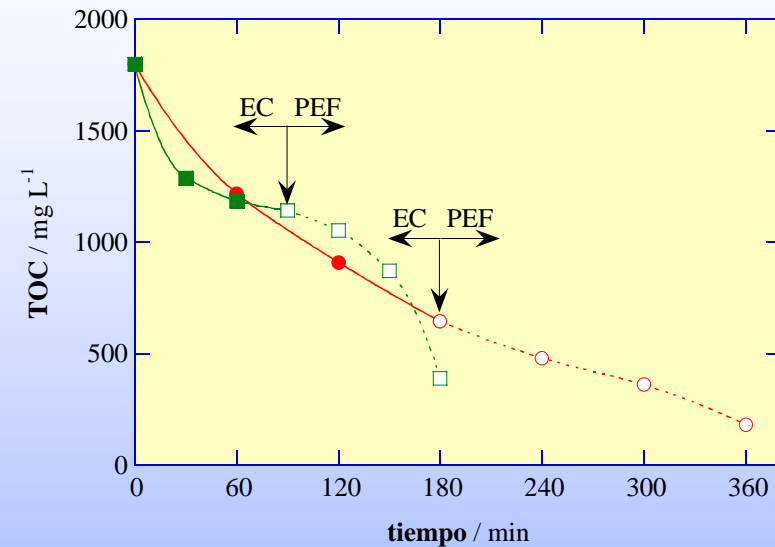
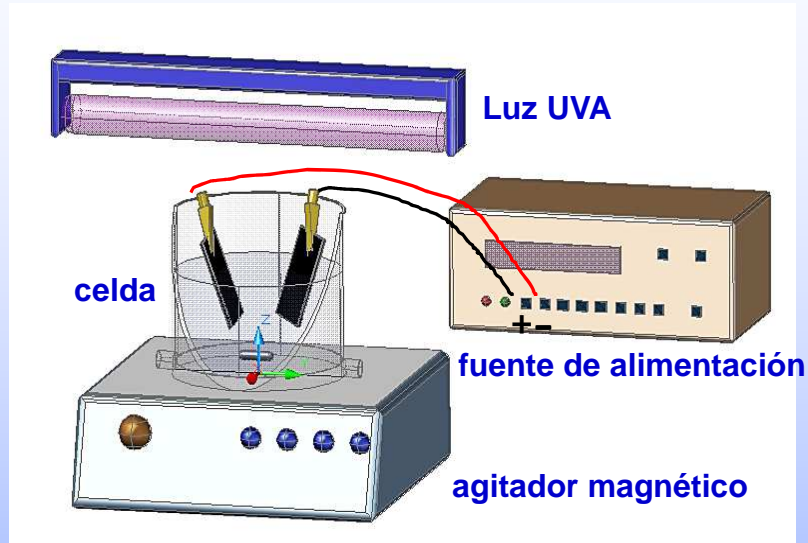


200 mL de 20 mg L<sup>-1</sup> atrazina en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M a pH 3,0 y 100 mA.

Método:

- (◆) AO con una celda BDD/Pt
- (▲) EF con una celda BDD/BDD y Fe<sup>2+</sup> 0,1 mM
- (■) SPEF con una celda BDD/BDD y Fe<sup>2+</sup> 0,1 mM
- (●) SPEF-fotocatálisis solar acoplado

## MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS ACOPLADOS



250 mL de un efluente de tannería en un proceso EC-PEF combinado usando una celda BDD/BDD a 333 mA.

(■) EC durante 90 min seguido por (□) PEF durante 90 min.

(●) EC durante 180 min seguido por (○) PEF durante 180 min.



## CONCLUSIONES

- ★ Los procesos electroquímicos avanzados de oxidación son muy atractivos para el tratamiento de aguas residuales.
- ★ En los métodos **electro-Fenton** y **fotoelectro-Fenton** los contaminantes aromáticos son oxidados preferencialmente con los radicales hidroxilo generados por la reacción de Fenton, siendo eliminados con mayor celeridad que en la **oxidación anódica**.
- ★ Los complejos de Fe(III) con ácidos carboxílicos finales C2 perduran en **electro-Fenton** porque son difícilmente oxidados con los radicales hidroxilo. Algunos de ellos como el oxálico son fotodescompuestos por la luz UVA en **fotoelectro-Fenton**.
- ★ El método **fotoelectro-Fenton solar** es muy eficiente por la elevada intensidad de la luz UVA de la radiación solar. Puede ser viable a escala industrial por su bajo coste energético para alcanzar la mineralización total si sólo se forman ácidos carboxílicos fotolizables como el oxálico. El uso de paneles solares conduce a un proceso sin coste energético.
- ★ La combinación del método **fotoelectro-Fenton solar** con la electrocoagulación o la fotocatalisis mejora los procesos de tratamientos de aguas.

U  
UNIVERSITAT DE BARCELONA

B



Muchas gracias por su atención