

Fecha de presentación del Informe: Día Mes Año

1. Datos generales del Proyecto

Código del proyecto: 2917			
Título del proyecto: Evaluación de alternativas para la disminución del consumo eléctrico en la degradación de diclofenaco por procesos avanzados de oxidación			
Facultad o Instituto Académico: Ingeniería			
Departamento o Escuela: Ingeniería Química			
Grupo (s) de investigación: Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX). Ingeniería Química-Universidad del Valle			
Entidades: Universidad del Valle y Ambitek Services Inc.			
Palabras claves:			
Investigadores ¹	Nombre	Tiempo asignado	Tiempo dedicado
Investigador Principal	Nilson Marriaga Cabrales	5h/s	5h/s
Coinvestigadores	Jawer David Acuña Bedoya	5 h/s	2 h/s
	Christian Alvarez Pugliese	5 h/s	2 h/s
	Vanessas Arango Marin	5 h/s	5 h/s
	Sarai Vivas Galarza	2 h/s	2 h/s
	Luz Andrea Prado Arce	2 h/s	2 h/s
Otros participantes			

2. Resumen ejecutivo

En la actualidad se ha evidenciado en los cuerpos de agua la presencia de diversas sustancias contaminantes y muchos de sus efectos adversos han sido ampliamente estudiados, por lo que la

¹ Todas las personas relacionadas en el informe y que participen en el proyecto deben haber suscrito el acta de propiedad intelectual de acuerdo con los formatos establecidos.

disposición de muchos compuestos como aquellos provenientes de la minería, los fármacos, la agricultura y la industria química (fenoles, hidrocarburos, detergentes, aceites, entre otros) se encuentra regulada y restringida hoy en día (Geissen et al., 2015) (Deblonde, Cossu-leguille, & Hartemann, 2015).

Se han ensayado diversas alternativas para degradar y mineralizar muchos de estos contaminantes y, hasta ahora, se ha logrado alcanzar altos porcentajes de mineralización (superiores a 90% en peso) empleando procesos avanzados de oxidación (PAOs) entre los que se destacan la electro-oxidación con electrodos de diamante dopados con boro (BDD) y la ozonización convencional. No obstante, los altos consumos eléctricos reportados para estas técnicas, hasta de 25 kWh m^{-3} , son prohibitivos (F. C. Moreira et al., 2017)(Y. Liu et al., 2019)(Motoc et al., 2019). Asimismo, la ozonización convencional mineraliza los complejos de cianuro débiles, pero no los fuertes como sucede con el ion hexacianoferrato (III); además, la baja solubilidad del ozono en agua (cerca de 2 ppm) hace que la ozonización convencional sea energéticamente ineficiente; lo anterior hace que en la actualidad la aplicación de las alternativas señaladas sea económicamente inviable.

La principal causa del excesivo consumo eléctrico de estas técnicas está relacionada con las bajas concentraciones que suelen alcanzar los contaminantes emergentes en los cuerpos de agua (del orden de ppm o ppb). En el presente estudio se ensayó la alternativa de emplear carbón activado como agente coadyuvante para concentrar el contaminante por adsorción y combinarlo con los procesos convencionales de electro-oxidación con BDD y con la ozonización buscando disminuir el consumo eléctrico.

Por una parte, se estudió la degradación del ion hexacianoferrato III (HCF3), generado en las activadas mineras de extracción de oro, mediante la ozonización asistida con carbón activado granular (CAG). Se estudiaron las influencias de la cantidad de ozono, el tiempo de adsorción sobre el CAG y la concentración inicial del contaminante en solución en la degradación de HCF3. De esta forma, fue posible alcanzar solamente 32% de degradación de HCF3 que, comparado con el 6% de degradación obtenido por ozonización convencional, representa una mejora destacable; no obstante, el consumo eléctrico para estas condiciones fue de 21.5 kWh m^{-3}

o, su equivalente, 1.4 kWh g^{-1} de HCF3 que sigue siendo muy alto.

Por otra parte, se estudió el desempeño de un reactor electroquímico tridimensional utilizando carbón activado entre el ánodo y el cátodo para evaluar la mineralización de diclofenaco (DCF) empleando ánodos de BDD y se ensayó como material particulado carbón activado granular (CAG) y grafito expandido granular (GEG). Se probaron tres configuraciones en el reactor: lecho fluidizado, lecho empacado anódico y lecho empacado catódico. Inicialmente se empleó una solución sintética de agua-diclofenaco para encontrar la capacidad de adsorción de ambos materiales particulados, obteniendo una capacidad de adsorción máxima de $166.7 \text{ mgDCF gCAG}^{-1}$ y $40.16 \text{ mgDCF gGEG}^{-1}$, respectivamente. Posteriormente se evaluó el efecto de tres parámetros operacionales: densidad de corriente, grado de saturación del material carbonoso y el tiempo de operación durante la electro-oxidación.

Se lograron disminuciones en el contenido de carbono orgánico no purgable (NPOC) de 87% cuando se empleó un solo reactor (10 horas de operación) y 98% cuando se utilizaron dos reactores en serie (5 horas de operación). Los mejores resultados se consiguieron empleando lecho empacado anódico y, en ambos casos, se operó con una densidad de corriente de 20 mA cm^{-2} y se alcanzó un consumo eléctrico específico de 1.1 kWh m^{-3} y de 0.64 kWh m^{-3} , respectivamente. Estos resultados favorables se atribuyeron a que, durante la electro-oxidación, el carbón activado funciona como una extensión del electrodo, permitiendo una mayor interacción entre el contaminante (DCF) y los agentes oxidantes, además, se presenta una sinergia entre la adsorción y la oxidación que permitió un mayor grado de mineralización del DCF y un consumo eléctrico notablemente menor que el de la electro-oxidación convencional.

Summary

At present, the presence of various pollutants has been evidenced in water bodies and many of its adverse effects have been studied, so the disposal of many compounds such as those from mining, drugs, agriculture and the chemical industry (phenols, hydrocarbons, detergents, oils, among others) is regulated and restricted today (Geissen et al., 2015) (Deblonde, Cossu-leguille and Hartemann, 2015).

Several alternatives to degrade and mineralize many of these pollutants have been tested and, so far, high percentages of mineralization (greater than 90% by weight) have been achieved using advanced oxidation processes (AOPs) among which are electro-oxidation with boron-doped diamond electrodes (BDD) and conventional ozonation. However, the high electrical consumption reported for this technique, up to 25 kWh m^{-3} , is prohibitive (F. C. Moreira et al., 2017) (Y. Liu et al., 2019) (Motoc et al., 2019). Likewise, conventional ozonation mineralizes weak cyanide complexes, but not strong ones, as is the case with the hexacyanoferrate (III) ion, and the low solubility of ozone in water (about 2 ppm) makes conventional ozonation energy efficient; this makes the application of the indicated alternatives currently economically unfeasible.

The main cause of the excessive electrical consumption of these techniques is related to the low variables that usually reach the emerging pollutants in the bodies of water (of the order of ppm or ppb). In the present study, the alternative of manipulation of activated carbon as an adjuvant agent was tested to concentrate the contaminant by adsorption and combine it with the processes of electro-oxidation with BDD and with the ozonation seeking to reduce the electrical consumption.

On the one hand, the degradation of the hexacyanoferrate III (HCF3) ion, a generator in the gold mining activated mines, was studied through assisted ozonation with granular activated carbon (CAG). Study the influences of the amount of ozone, the adsorption time on the CAG and the initial concentration of the contaminant in solution on the degradation of HCF3. Thus, it was possible to achieve only 32% degradation of HCF3 which, compared to 6% degradation obtained by conventional ozonation, represents a remarkable improvement; however, the electrical consumption for these conditions is 21.5 kWh m^{-3} or, equivalent, 1.4 kWh g^{-1} of HCF3 which is still very high.

On the other hand, it was studied the performance of a three-dimensional electrochemical reactor using activated carbon between the anode and the cathode to evaluate the diclofenac mineralization (DCF) using BDD anodes and tested as granular activated carbon (CAG) and granite expanded graphite particulate material (GEG). Three configurations were tested in the

reactor: fluidized bed, anodic packed bed and cathode packed bed. Initially a synthetic water-diclofenac solution was used to find the adsorption capacity of both particulate materials, obtaining a maximum adsorption capacity of $166.7 \text{ mgDCF gCAG}^{-1}$ and $40.16 \text{ mgDCF gGEG}^{-1}$, respectively. Subsequently, the effect of three operational parameters is evaluated: current density, degree of saturation of the carbonaceous material and the electrooxidation time.

Decreases in the non-purgeable organic carbon (NPOC) content of 87% were achieved when a single reactor (10 hours of operation) and 98% were used when using two reactors in series (5 hours of operation). The best results were obtained using anodic packed bed and, in both cases, they operate with a current density of 20 mA cm^{-2} and are considered a specific electrical consumption of 1.1 kWh m^{-3} and 0.64 kWh m^{-3} , respectively. These results were attributed to the fact that, during electro-oxidation, activated carbon functions as an extension of the electrode, an interaction between the contaminant (DCF) and the oxidizing agents is activated, in addition, there is a synergy between adsorption and oxidation which obtained a higher degree of mineralization of the DCF and a markedly lower electrical consumption than that of conventional electro-oxidation.

3. Síntesis del proyecto

OBJETIVO GENERAL

Establecer el efecto del uso de la ozonización catalítica heterogénea y de la adsorción con carbón activado acoplada a la electro-oxidación con BDD sobre el consumo eléctrico específico.

Como objetivos específicos se plantearon:

1. Determinar el consumo eléctrico en la degradación y mineralización del diclofenaco combinando una bomba de microburbujas y microgeneradores de ozono en la ozonización catalítica heterogénea con carbón activado granular.
2. Evaluar el consumo eléctrico de la degradación y mineralización del diclofenaco usando

electro-oxidación anódica con BDD y regeneración electroquímica del carbón activado.

OZONIZACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA

4. Metodología

En primer lugar, se llevó a cabo la adsorción de HCF3 sobre CAG empleando 1.5 L de solución de HCF3 (concentración inicial de 15 mg L⁻¹), pH inicial 13 para evitar la generación de ácido cianídrico, tiempo de operación 40 minutos, 2 g de CAG y la agitación del sistema se obtuvo mediante una bomba hidráulica que permitió un flujo de 6.6 L min⁻¹ operando en recirculación total. Durante la ozonización se emplearon 650 mg de ozono y se utilizó oxígeno industrial (*Cryogas*) con una concentración molar de 99.5% para alimentar al ozonizador.

Los ensayos de ozonización catalítica con CAG se llevaron a cabo en un lecho empacado conteniendo 2 g de GAC, 1.5 L de una solución de HCF3 que se trataron durante 40 minutos, con concentraciones iniciales de HCF3 de 5; 15 y 25 mg L⁻¹. El flujo de la bomba se mantuvo en 6.6 L min⁻¹, el flujo de gas en el ozonizador se fijó en 1 L min⁻¹ y la cantidad de ozono aplicada al sistema varió entre 638; 650 y 742 mg de O₃. Se implementó un diseño experimental de Box Behnken para estos experimentos, el análisis estadístico se llevó cabo con la ayuda del programa *Minitab 17 Statistical Software*. El pH se fijó en 13 y la carga de catalizador fue 1.3 g GAC L⁻¹.

Métodos analíticos. La concentración de HCF3 se midió por medio de un espectrofotómetro Jasco UV-visible / NIR V-730 a 302.4 nm (Arellano y Martínez 2010) en Cubetas UV-vis de 10 mm de ancho, 10 mm de largo y 44 mm de alto. La calibración la curva se realizó con diluciones de 0; 5; 10; 15; 20; 25; 50; 60; 70; 80; 90; 100 y 200 mg de L⁻¹ HCF3, lo que resultó en una absorbancia máxima de 1.00046.

5. Resultados y análisis

La Tabla 5 presenta las pruebas experimentales del diseño de la superficie de respuesta de Box Behnken con sus respectivos resultados en la degradación de HCF3, mostrando la información sobre los parámetros de entrada y respuesta del diseño de experimentos de 15 pruebas de 2 niveles y 3 factores. La degradación de HCF3 en la mayoría de los experimentos está entre 10% y 20%, como se muestra en la Tabla 1. Además, la mayor degradación de HCF3 por ozonización

catalizada por CAG fue del 25% en la prueba 15 a los 10 minutos del tiempo de saturación inicial de CAG, 742 mg de O₃ y 5 mg de L-1. El pH durante los 40 minutos de tratamiento de todas las pruebas se mantuvo estable en 13.

A partir del análisis estadístico, el gráfico de los residuos confirmó que los datos para la degradación de HCF3 por ozonización asistida por CAG siguen una distribución normal. La desviación estándar de los puntos centrales fue de 1.25. El tiempo de operación y la concentración de ozono presentaron efectos positivos sobre la degradación de HCF3 mientras que la concentración inicial de HCF3 mostró un efecto antagónico. Lo anterior concuerda con lo reportado para la ozonización catalítica de cefalexina (Akhtar et al.2016); sin embargo, estos investigadores alcanzaron 80% de degradación de cefalexina en 1 hora de tratamiento.

Table 1. Resultados de degradación de HCF3

prueba	Sat. GAC (min)	O ₃ (mg)	HCF3 conc. (mg L ⁻¹)	Remoción (%)
1	15	638	15	10.6
2	15	742	15	21.5
3	5	742	15	21.4
4	15	650	25	14.1
5	5	650	5	20.4
6	5	638	15	18.5
7	10	650	15	15.0
8	5	650	25	13.0
9	10	638	5	20.0
10	10	650	15	13.3
11	10	638	25	6.6
12	10	650	15	12.5
13	15	650	5	28.1
14	10	742	25	14.3
15	10	742	5	25.3

Conforme a lo sugerido por las curvas de contorno (figura 1), se obtuvo como máximo 32% de degradación de HCF3, con 15 minutos de adsorción inicial de CAG, 742 mg de O₃ (90% de capacidad del ozonizador) y una concentración inicial de 5 mg L⁻¹ HCF3. Este resultado es considerablemente menor, en comparación con la degradación obtenida por esta misma técnica para otros tipos de contaminantes como el cianuro, la cefalexina, entre otros, que está entre 70 y

90% de degradación. Esto puede atribuirse a que los enlaces metálicos de HCF3 son muy fuertes como se ha evidenciado en estudios previos (von Sonntag y von Gunten 2012). Asimismo, el hecho de haber fijado el pH en 13, considerando que el pK_a del HCF3 es de 11.1, pudo ocasionar que la concentración del ión hexacianoferrato (III) disuelto en la solución disminuyera causando que el efecto catalítico del CAG fuera afectado negativamente.

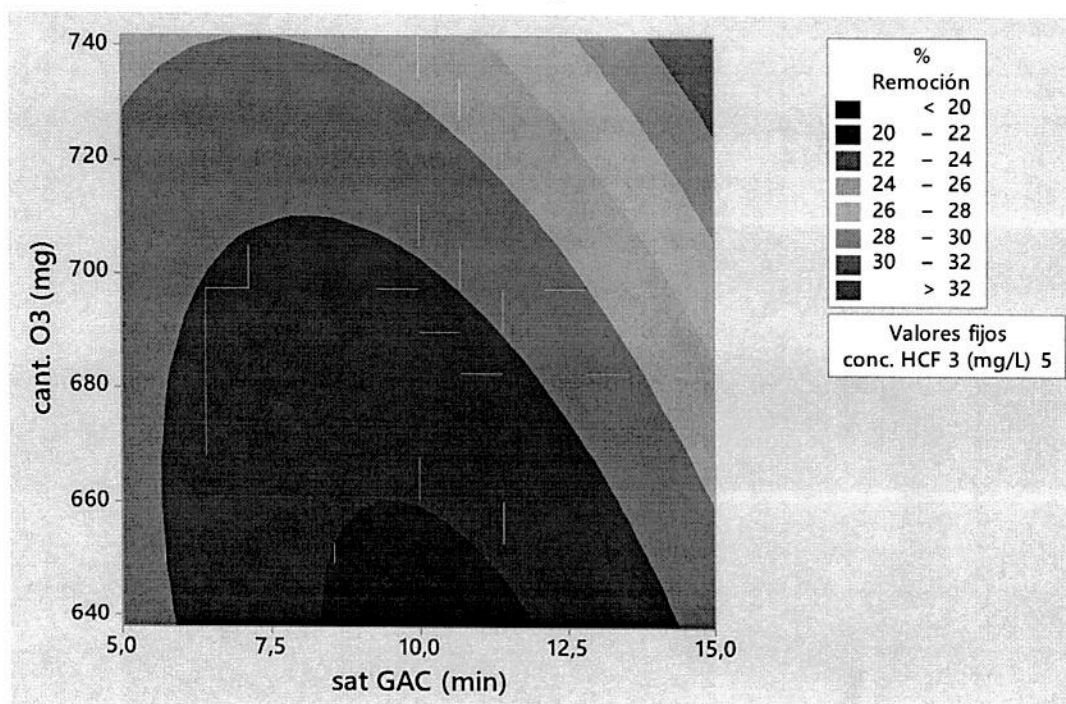


Figure 1. Gráficas de contorno para la degradación de HCF3

Conclusiones y recomendaciones. La degradación del ion hexacianoferrato (III) por medio de ozonización catalítica mediada por carbón activado granular, comparado con la ozonización convencional, mejora notablemente el grado de degradación de este contaminante. Se alcanzó una degradación de 32% (peso) frente a un 6% (peso) conseguido con ozonización convencional. Sin embargo, se recomienda llevar a cabo ensayos a pH cercanos al pK_a para mejorar la disolución del ion y favorecer el efecto catalítico del CAG.

ELECTROOXIDACIÓN ANÓDICA CON BDD

4. Metodología

Inicialmente se llevaron a cabo estudios de adsorción con los materiales carbonosos, seguidos de ensayos de electro-oxidación, con y sin material particulado, y finalmente un análisis de imágenes de los adsorbentes y de los electrodos.

Adsorción y cinética del material carbonoso. Para encontrar el tiempo en el que ambos materiales carbonosos encontraban su punto de saturación de DCF, se evaluó la cinética de adsorción de ambos adsorbentes (figura 2), las muestras del adsorbente se mantuvieron en contacto con soluciones $1400 \text{ mg DCF L}^{-1}$ en un volumen de 200 ml durante 24 horas, además se establecieron isothermas de adsorción para determinar la capacidad máxima de adsorción en cada uno de los casos (figura 3).

Se evidencia que ambos materiales carbonosos tienen una cinética de adsorción diferente (figura 2), para el CAG se obtiene una saturación en aproximadamente 2 horas, mientras que el GEG tiene una saturación en aproximadamente 3 horas, este resultado se debe principalmente a el área superficial. El CAG tiene un área superficial de $862 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mientras que el GEG tiene un área superficial de $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, lo que indica que el CAG tiene mayor cantidad de puntos de adsorción (Colpas et al., 2017)(Hameed et al., 2007), es decir, podrá absorber mayor cantidad de contaminante.

La figura 3a) y 3b) muestran las isothermas de adsorción para el CAG y GEG y su linealización respectivamente, se obtuvieron los valores máximos de adsorción (Q_0) mediante el modelo de Langmuir linealizado ecuación 6, los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir con $R^2=0.9853$ y 0.9973 respectivamente. El valor de Q_0 para el CAG fue de $166.7 \text{ mg DCF gCAG}^{-1}$ y para el caso del GEG se obtuvo un Q_0 de $40.16 \text{ mg DCF gGEG}^{-1}$.

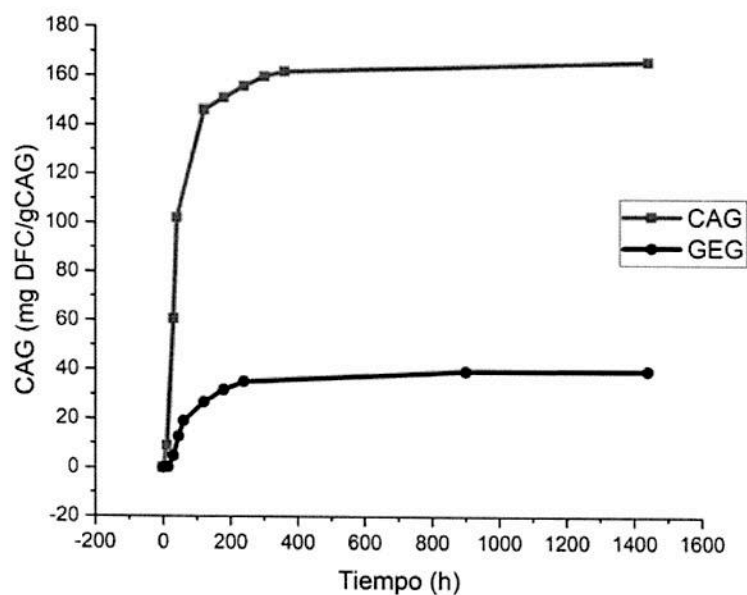


Figura 2. Cinéticas de adsorción para el CAG y GEG. Condiciones: concentración inicial 1400 mg L^{-1} , 0.1 gCAG , 0.6 gGEG , 24h , 25°C .

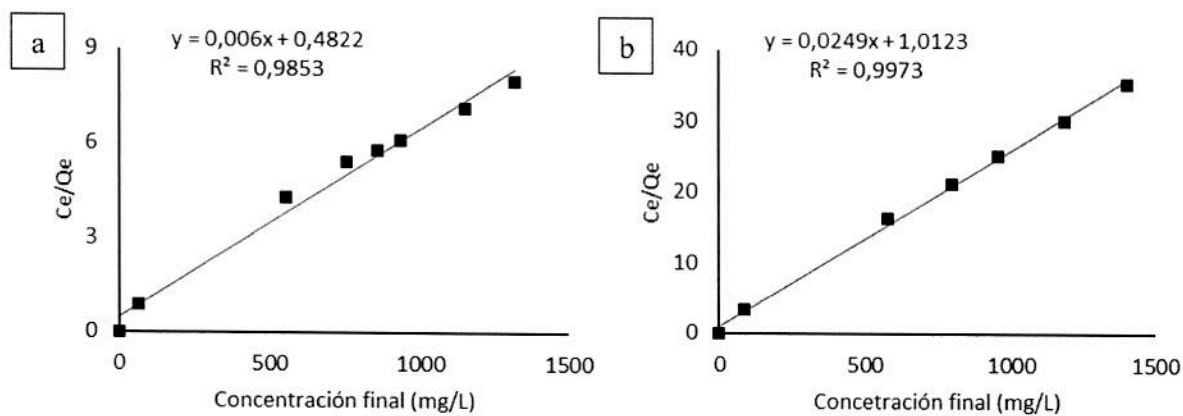


Figura 3. Isothermas de adsorción a) CAG b) GEG. Condiciones: Concentraciones iniciales entre 100 y 1400 mg L^{-1} , 0.1 gCAG , 0.2 gGEG , 8h , 24°C , agitación de 250rpm

Estudio electroanalítico. En la prueba de voltametría cíclica (figura 4) aplicada una solución con 50 mg de dm^{-3} DCF y 1M Na_2SO_4 , se encontró un pico anódico atribuido a la oxidación directa de DCF entre 0.7 y 1.1 V vs Ag / AgCl. En el rango de potencial estudiado, la curva de voltametría cíclica no muestra un pico inverso, lo que indica que corresponde a un proceso irreversible. Zhao et al. (2009) y Coria et al. (2014) observaron un pico de oxidación anódica irreversible en el mismo rango para las soluciones de DCF con 0.1M Na_2SO_4 (Zhao, Hou, Liu, Qiang, & Qu, 2009) y 0.5M NaClO_4 (Coria, Nava, & Carreño, 2014) con ánodos de BDD. Los barridos consecutivos para la solución de DCF hasta +1.5 V vs. Ag / AgCl, debajo de la evolución del oxígeno (figura 5), demuestran que el pico de oxidación directa disminuye al aumentar el número de escaneo y desaparece después de 10 ciclos, lo que indica la desactivación o el ensuciamiento de la superficie del BDD en la región de oxidación electroquímica directa, como informaron anteriormente los autores que utilizan electrodos BDD (Alvarez-Pugliese et al., 2011).

Por lo tanto, se decidió aplicar densidades de corriente constantes correspondientes a los potenciales anódicos en la región de la evolución del oxígeno (≥ 2.0 V vs. Ag / AgCl) ya que se ha demostrado que la producción de radicales hidroxilo en los electrodos BDD oxida las películas orgánicas poliméricas que puede formarse sobre su superficie (Alvarez-Pugliese et al., 2011). Los valores de densidad de corriente elegidos correspondientes a potenciales anódicos > 2.0 V vs Ag / AgCl fueron 5 mA cm^{-2} , 12.5 mA cm^{-2} y 20 mA cm^{-2} .

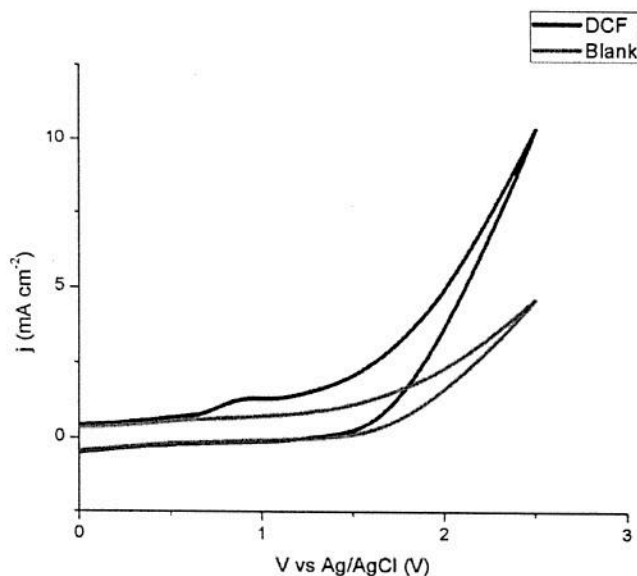


Figura 4. Voltametría cíclica DCF: 50 mg dm⁻³ DCF 1M Na₂SO₄. Blanco: 1M Na₂SO₄. ET: BDD, CE: Pt. Voltaje entre -2.0 y +2.5 V vs. Ag/AgCl. Tasa de escaneo 80 mV s⁻¹.

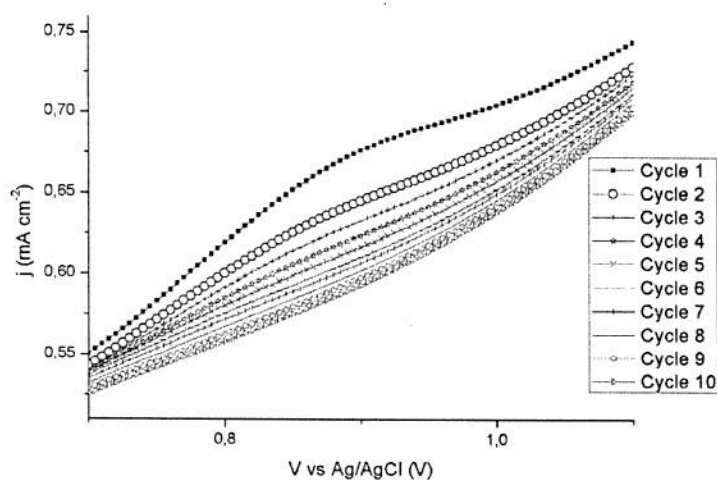


Figura 5. Voltametría cíclica consecutiva en 50 mg L⁻³ DCF, 1M Na₂SO₄. ET: BDD, CE: Pt. potencial entre -2.0 y +1.5 V vs. Ag/AgCl. Tasa de barrido 80 mV s⁻¹.

Resultados y análisis

Efecto del material particulado en la oxidación. La figura 6 muestra el porcentaje de disminución del NPOC con presencia y sin presencia de electrodo particulado durante el proceso. Se evidencia una clara incidencia del electrodo particulado, en comparación con el proceso de oxidación 2D (sin electrodo particulado), en donde se obtiene una disminución de hasta 33% menor de NPOC comparada con el proceso de oxidación 3D a las mismas condiciones (20 mA cm⁻², 10 h), esto concuerda con otros trabajos en donde la disminución de COD aumento entre 15 y 45% para procesos de electrooxidación 3D tratando contaminantes orgánicos como aceites pesados de refinería (Wei, Guo, Yan, Chen, & Jiang, 2010), aguas residuales de la industria papelera (Wang, Kong, & Ma, 2007) y ácido fórmico (El-Ghenymy et al., 2012), esta mejoría en el proceso se debe a que el material particulado funciona como adsorbente de la materia orgánica, permitiendo concentrar el contaminante en los poros del material particulado (Reade et al, 2004)(Foo & Hameed, 2009), de tal manera que los radicales •OH formados en el ánodo, tienen una mayor interacción con el DCF, además, el material particulado funciona también como una extensión del electrodo, convirtiendo el proceso en una oxidación catalítica, debido a que se pueden formar radicales •OH (Wei et al., 2010)(Fortuny, Font, & Fabregat, 1998)(Navalon, Dhakshinamoorthy, Alvaro, & Garcia, 2011)(Fockedey & Van Lierde, 2002) en la superficie del material particulado, de tal manera que las partículas empiezan a convertirse en microrreactores que oxidan la materia orgánica en su superficie.

La figura 6 permite comparar los dos materiales utilizados para el proceso de electrooxidación 3D, mostrando un mejor desempeño global para el CAG, que alcanza porcentajes de disminución globales de hasta 87%, en comparación con el GEG que logra porcentajes de disminución de 81%, este aumento global en la disminución puede explicarse con la alta capacidad de adsorción del CAG, ya que el aporte de adsorción en el proceso para el CAG es del 12% para las mejores condiciones (20% saturación, 20 mA cm⁻² y 10 h) mientras que el aporte de adsorción para el GEG es apenas del 4%, esto quiere decir que el proceso de adsorción en el material particulados es importante para lograr mejores reducciones en el NPOC (Mohammed, 2011)(Liu, 2015).

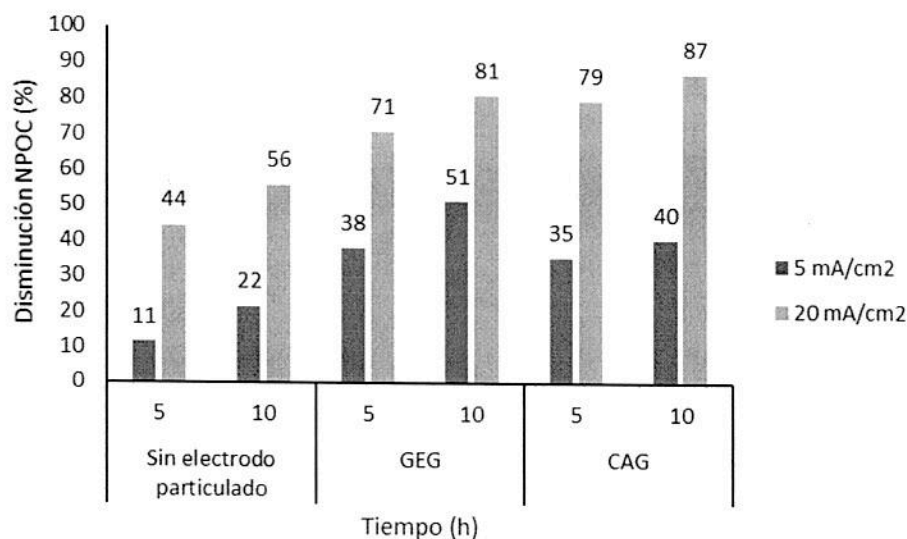


Figura 6. Disminución global de NPOC con proceso de electrooxidación 2D y 3D para diferentes materiales.

Aunque el proceso de adsorción es importante dentro del proceso de electrooxidación 3D, este no es el único aporte del material particulado, como lo muestra la figura 14, donde se muestra una regeneración de ambos materiales, esto quiere decir que los puntos de adsorción se reactivaron durante el proceso, debido a la oxidación de la materia orgánica contenida en los poros (Zhou & Lei, 2006).

Por otro lado, la figura 7 muestra el consumo eléctrico específico entre el nivel bajo y alto de densidad de corriente (5 y 20 mA cm⁻²), los resultados permiten corroborar que la mejor densidad de corriente es el nivel alto 20 mA cm⁻², ya que, aunque se tenga un menor consumo específico de energía, el % de disminución del NPOC para el nivel bajo fue de 40 y 38% para el CAG y NPOC respectivamente, mientras que para el nivel alto de densidad de corriente fue 87 y 81% para el CAG y GEG respectivamente. Esto se debe a que la producción de radicales hidroxilo en el ánodo está ligado a la densidad de corriente, es decir, a un aumento en la densidad de corriente produce un aumento en la generación de radicales hidroxilo lo que lleva a una mayor mineralización del diclofenaco (Comninellis & Chen, 2008)(Brillas, Garcia-Segura, Skoumal, & Arias, 2010).

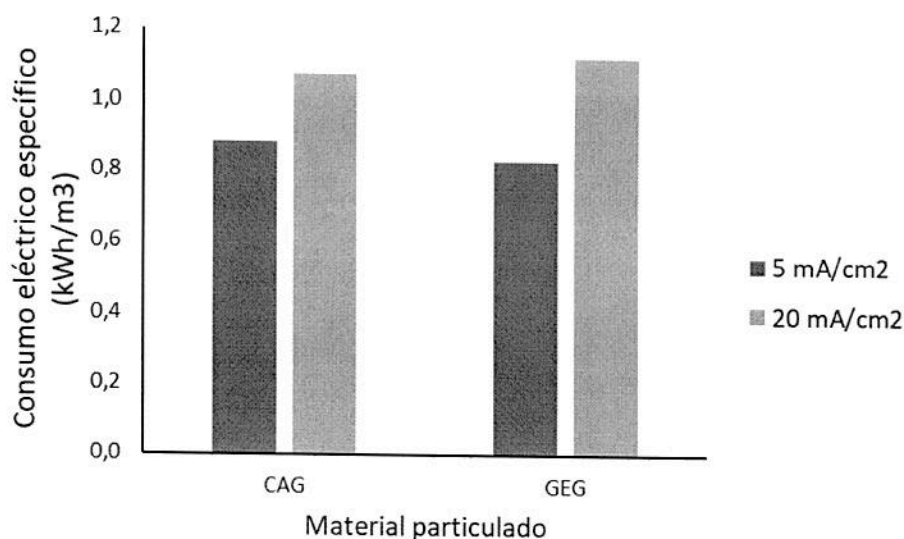


Figura 7. consumo eléctrico específico. Condiciones: 5 y 20 mA cm⁻¹, 10 h, 0.1 M Na₂SO₄.

Consumo eléctrico específico. Se evaluó el consumo eléctrico específico por kg de NPOC y el consumo específico por orden de magnitud, se obtuvo como resultado un consumo específico de 1.1 kWh m⁻³ y 18.5 kWh kgNPOC⁻¹ cuando se utilizó CAG como electrodo particulado con un solo reactor, además, se obtuvo un consumo específico de 0.64 kWh m⁻³ y 17 kWh kg NPOC⁻¹ cuando se utilizaron 2 reactores en serie. El proceso de electrooxidación 2D (sin material particulado) obtuvo valores de consumo específico de 2.6 kWh m⁻³ y 24.7 kWh kgNPOC⁻¹, este resultado concuerda con el consumo obtenido por Coria et al 2014. Donde se reporta un consumo de 2.54 kWh m⁻³ para la degradación de diclofenaco en un reactor con electrodos de BDD (Coria et al., 2014).

De acuerdo con lo anterior se puede ver una disminución del consumo en energético en el proceso de electrooxidación 3D de hasta el 77.5%, además, el material particulado se regenera, para ser utilizado en más de una oxidación.

Conclusiones y recomendaciones. Se evidenció que la mineralización de diclofenaco por medio de electrooxidación asistida con CAG disminuye notablemente el consumo eléctrico. Empleando dos reactores tridimensionales en serie se logró disminuir el consumo eléctrico específico en cerca de 78% frente a la electrooxidación convencional. Se alcanzaron disminuciones en NPOC hasta del 98% empleando una densidad de corriente de 20 mA cm^{-2} , una saturación del 20% del CAG y 5 horas de operación (adsorción y electrooxidación). Este resultado fue superior al encontrado para las otras configuraciones: a) un solo reactor con compartimiento anódico (87 %); b) lecho empacado con compartimiento catódico (71%) y, c) reactor de lecho fluidizado (69%); además, se logró regenerar el material particulado hasta en un 95% para ser utilizado nuevamente en posteriores procesos.

VIII. Divulgación

- Redacción de artículos y resúmenes para ponencias
- Redacción de propuesta de investigación externa o Agendas de cooperación o Cursos

4. Impactos (actual o potencial):

El proyecto permitió la formación de dos estudiantes de pregrado y dos estudiantes de maestría; asimismo, se auspició la investigación de un estudiante de doctorado que, infortunadamente, desertó del programa por problemas personales. Se divulgaron resultados en dos eventos nacionales (III congreso colombiano de procesos avanzados de oxidación 2018 y II Conferencia Colombiana sobre Procesos de Oxidación Avanzada) y tres eventos internacionales (3rd and 4th Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies 2017-2019 y 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry), se publicó un artículo científico "Electrolytic regeneration of granular activated carbon saturated with diclofenac using BDD anodes" y se sometieron a evaluación otros dos artículo científico: "*hexacyanoferrate III degradation using granular activated carbon catalyzed ozonation*" en el journal Environmental Science and Pollution Research y "*Evaluation of electrolytic reactor configurator for the regeneration of granular activated carbon saturated with methylene blue*" en Journal of

Environmental Health Science and Engineering.

Por último, se abrió una línea de investigación para la implementación de la intensificación de procesos en la adaptación de adsorción y la oxidación para reducir impactos energéticos en procesos avanzados de oxidación. Como desarrollos futuros se esperan aplicaciones de diferentes materiales carbonosos, no sólo en procesos de electrooxidación sino en procesos avanzados de oxidación en general.

5. Productos

Tabla No. 1. Cantidad y tipo de productos pactados en el acta de trabajo y compromiso y productos finalmente presentados

TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS				No. de PRODUCTOS PRESENTADOS			
	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
Productos de nuevos conocimientos								
Artículo en revista ISI-SCOPUS:		2			1	2*		
Artículo completo publicado en revistas indexadas	A1	A2	B	C	A1	A2	B	C
Libros de autor que publiquen resultados de investigación								
Capítulos en libros que publican resultados de investigación								
Productos o procesos tecnológicos patentados o registrados								
· Prototipos y patentes								
· Software								
Productos o procesos tecnológicos usualmente no patentables o protegidos por secreto industrial								
Normas basadas en resultados de investigación								
Formación de recursos humanos	No. de estudiantes vinculados	No. de tesis			No. de estudiantes Vinculados	No. De tesis		
Estudiantes de pregrado	2	2			2	1		

Semillero de Investigación	1		0	
Estudiantes de maestría	1	1	1	1
Estudiantes de doctorado	1	0	1	0
Joven investigador				
Productos de divulgación				
Publicaciones en revistas no indexadas				
Ponencias presentadas en eventos (congresos, seminarios, coloquios, foros)	No. de ponencias nacionales	No. de ponencias internacionales	No. de ponencias nacionales	No. de ponencias internacionales
	1	1	2	3
Propuesta de investigación				
Propuestas presentadas en convocatorias externas para búsqueda de financiación.	1		1	
Productos conducentes al fortalecimiento de la capacidad científica nacional	1		1	
-Realización de cursos relacionados con las temáticas de los proyectos				
- Formación y consolidación de redes de investigación				
- Construcción de agendas específicas de cooperación científica internacional				
- Propuesta de actualización o creación de programa (s) de posgrado				

Tabla No. 2. Detalle de productos

Para cada uno de los productos obtenidos y relacionados en la tabla anterior, indique la información solicitada para cada uno, anexando copia de las respectivas constancias. Como anexo a este formato encontrará el instructivo para la revisión de informes finales y productos

Tipo de producto:	Artículo
-------------------	----------

Nombre General:	Christian E. Alvarez-Pugliese, Jawer Acuña-Bedoya, Sarai Vivas-Galarza, Luz A. Prado-Arce, Nilson Marriaga-Cabrales. Electrolytic regeneration of granular activated carbon saturated with diclofenac using BDD anodes Volumen 93.p. 193-199, DOI: https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.02.018
Nombre Particular:	ELECTROLYTIC REGENERATION OF GRANULAR ACTIVATED CARBON SATURATED WITH DICLOFENAC USING BDD ANODES
Ciudad y fechas:	2018
Participantes:	Christian E. Alvarez-Pugliese, Jawer Acuña-Bedoya, Sarai Vivas-Galarza, Luz A. Prado-Arce, Nilson Marriaga-Cabrales.
Sitio de información:	https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.02.018
Formas organizativas:	Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX). Ingeniería Química-Universidad del Valle

Tipo de producto:	Ponencia Nacional
Nombre General:	II Congreso Colombiano de procesos avanzados de oxidación, Universidad de Antioquia.
Nombre Particular:	ELECTROCHEMICAL REGENERATION OF GRANULAR ACTIVATED CARBON USING BORON DOPED DIAMOND ANODES
Ciudad y fechas:	Guatapé 14 al 18 de noviembre de 2017
Participantes:	Christian E. Alvarez-Pugliese, Jawer Acuña-Bedoya, Nilson Marriaga-Cabrales, J.A.Comas-Cabrales.
Sitio de información:	Memorias del congreso
Formas organizativas:	Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX). Ingeniería Química-Universidad del Valle

Tipo de producto:	Ponencia Nacional
Nombre General:	III Congreso Colombiano de procesos avanzados de oxidación, Universidad del Amazonas
Nombre Particular:	DESEMPEÑO DE UN REACTOR ELECTROLÍTICO TRIDIMENSIONAL EN LA DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN DE DICLOFENACO
Ciudad y fechas:	Florencia, Caquetá 31 de octubre al 02 de noviembre de 2018
Participantes:	Jawer David Acuña-Bedoya, Christian E. Alvarez-Pugliese, Nilson Marriaga-Cabrales.
Sitio de información:	Memorias del congreso
Formas organizativas:	Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX). Ingeniería Química-Universidad del Valle

Tipo de producto:	Ponencia Internacional
Nombre General:	3rd Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (III CIPOA)

Nombre Particular:	ELECTROCHEMICAL REGENERATION OF GRANULAR ACTIVATED CARBON USING BORON DOPED DIAMOND ANODES
Ciudad y fechas:	Guatapé, 14 al 18 de noviembre de 2017
Participantes:	Christian E. Alvarez-Pugliese, Jawer Acuña-Bedoya, Nilson Marriaga-Cabrales, J.A.Comas-Cabrales.
Sitio de información:	Memorias del congreso.
Formas organizativas:	Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX). Ingeniería Química-Universidad del Valle

Tipo de producto:	Ponencia Internacional
Nombre General:	4rd Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (IV CIPOA)
Nombre Particular:	PERFORMANCE OF A THREE-DIMENSIONAL ELECTROLYTIC REACTOR IN THE DEGRADATION AND MINERALIZATION OF DICLOFENAC
Ciudad y fechas:	Natal, Brasil 18 al 22 de noviembre de 2019
Participantes:	Christian E. Alvarez-Pugliese, Jawer Acuña-Bedoya, Nilson Marriaga-Cabrales.
Sitio de información:	Memorias del congreso.
Formas organizativas:	Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX). Ingeniería Química-Universidad del Valle

Tipo de producto:	Ponencia Internacional
Nombre General:	68th annual meeting of the international society of electrochemistry
Nombre Particular:	Electrolytic regeneration of granular activated carbon saturated with diclofenac
Ciudad y fechas:	Rhode Island, Usa 27 agosto al 1 de septiembre de 2017
Participantes:	Christian E. Alvarez-Pugliese, Jawer Acuña-Bedoya, Sarai Vivas-Galarza, Luz A. Prado-Arce, Nilson Marriaga-Cabrales.
Sitio de información:	Memorias del congreso.
Formas organizativas:	Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX). Ingeniería Química-Universidad del Valle

Tipo de producto:	Formación de recursos humanos-Tesis de Pregrado
Nombre General:	Tesis de pregrado
Nombre Particular:	REGENERACIÓN ELECTROLITICA DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR SATURADO CON DICLOFENACO
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali 12/02/2018 Santiago de Cali 01/10/2018

Participantes:	Saraí Vivas Galarza Luz Prado Arce
Sitio de información:	Oficia del programa Escuela de Ingeniería Química, Biblioteca
Formas organizativas:	Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX). Ingeniería Química-Universidad del Valle

Tipo de producto:	Formación de recursos humanos-Tesis de Maestría
Nombre General:	Tesis de Maestría
Nombre Particular:	DESEMPEÑO DE UN REACTOR ELECTROLÍTICO TRIDIMENSIONAL EN LA DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN DE DICLOFENACO
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali 24/07/2019
Participantes:	Jawer David Acuña Bedoya
Sitio de información:	Oficia del programa Escuela de Ingeniería Química, Biblioteca
Formas organizativas:	Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX). Ingeniería Química-Universidad del Valle

Tipo de producto:	Formación de recursos humanos-Tesis de Maestría
Nombre General:	Tesis de Maestría
Nombre Particular:	HEXACYANOFERRATE III DEGRADATION USING GRANULAR ACTIVATED CARBON CATALYZED OZONATION
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali 24/07/2019
Participantes:	Vanessa Arango Marín
Sitio de información:	Oficia del programa Escuela de Ingeniería Química, Biblioteca
Formas organizativas:	Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX). Ingeniería Química-Universidad del Valle
Tipo de producto:	Formación de recursos humanos-Propuesta Doctoral
Nombre General:	Propuesta doctoral ingeniería química
Nombre Particular:	EFFECTO DE LA OZONIZACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA CON CARBÓN ACTIVADO EMPLEANDO MICROBURBUJAS EN LA MINERALIZACIÓN DE DICLOFENACO
Ciudad y fechas:	Santiago de Cali 10/02/2018
Participantes:	David Echeverry

Referencias

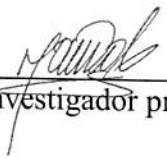
- Alvarez-Pugliese, C. E., Moreno-Wiedman, P., Machuca-Martínez, F., & Marriaga-Cabral, N. (2011). Distillery wastewater treated by electrochemical oxidation with boron-doped diamond electrodes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 14(2), 213–219. <https://doi.org/10.1515/jaots-2011-0205>
- Alvarez Pugliese, C. E., Matinez Hernandez, L., Imbachí Ordoñez, S., Marriaga Cabrales, N., & Machuca Martínez, F. (2016). Pilot scale anodic oxidation of pretrated vinasse using boron doped diamond electrodes. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 6, 67–78. <https://doi.org/10.29047/01225383.04>
- Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W., & Tolman, C. A. (2001). Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 73(4), 627–637. <https://doi.org/10.1351/pac200173040627>
- Brillas, E., García-Segura, S., Skoumal, M., & Arias, C. (2010). Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, 79(6), 605–612. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.004>
- Bucci, R., Magri, A. D., & Magri, A. L. (1998). Determination of diclofenac salts in pharmaceutical formulations. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 362(7–8), 577–582. <https://doi.org/10.1007/s002160051127>
- CalgonCarbon. (2018). Granular Activated Carbon for Municipal Specifications [Data sheet]. Retrieved February 10, 2018, from <https://www.calgoncarbon.com/app/uploads/DS-FILTRA400M18-EIN-E1.pdf>
- Colpas, F., Tarón, A., & Rafael González, ; (2017). Área superficial de carbones activados y modificados obtenidos del recurso agrícola Saccharum officinarum Surface area of activated and modified charcoals obtained from agricultural resources Saccharum officinarum. *Revista de Ciencias Agrícolas*, 34(2), 62–72. <https://doi.org/10.22267/rcia.173402.72>
- Comninellis, C., & Chen, G. (2008). *Electrochemistry for the Enviroment*. Vasa. New York. Retrieved from <http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>
- Coria, G., Nava, J. L., & Carreño, G. (2014). Electrooxidation of diclofenac in synthetic pharmaceutical wastewater using an electrochemical reactor equipped with a boron doped diamond electrode. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58(3), 303–308.
- El-Ghenymy, A., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., & Brillas, E. (2012). Electrochemical incineration of sulfanilic acid at a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, 87(10), 1126–1133. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.006>
- Fockede, E., & Van Lierde, A. (2002). Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. *Water Research*, 36(16), 4169–4175. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00103-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00103-3)

- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2009). A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 552-559. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.057>
- Fortuny, A., Font, J., & Fabregat, A. (1998). Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst, 19.
- Groso Cruzado, G. (1997). *El carbón activado para el tratamiento del agua groso cruzado* (1st ed.). Aconcagua ediciones y publicaciones.
- Hameed, B. H., Din, A. T. M., & Ahmad, A. L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 819-825. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.049>
- Karimi-Jashni, A., & Narbaitz, R. M. (2005). Electrochemical reactivation of granular activated carbon: pH dependence. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 4(3), 187-194. <https://doi.org/10.1139/s04-055>
- Liu, D. (2015). *Water treatment by adsorption and electrochemical regeneration development of a liquid-lift reactor*. The University of Manchester.
- Mohammed, F. M. (2011). *Modelling and Design of Water Treatment Processes Using Adsorption and Electrochemical Regeneration A thesis submitted to the University of Manchester for the degree of Doctor of Philosophy in the Faculty of Engineering and Physical Sciences*.
- Navalon, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., & Garcia, H. (2011). Heterogeneous Fenton catalysts based on activated carbon and related materials. *ChemSusChem*, 4(12), 1712-1730. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100216>
- Radjenovic, J., & Sedlak, D. L. (2015). Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02414>
- Reade, G. W., Nahle, A. H., Bond, P., Friedrich, J. M., & Walsh, F. C. (2004). Removal of cupric ions from acidic sulfate solution using reticulated vitreous carbon rotating cylinder electrodes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(9), 935-945. <https://doi.org/10.1002/jctb.1076>
- SGLCarbon. (2019). SIGRATHERM GFG Material Data.
- Wang, B., Kong, W., & Ma, H. (2007). Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2), 295-301. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.031>
- Wei, L., Guo, S., Yan, G., Chen, C., & Jiang, X. (2010). Electrochemical pretreatment of heavy oil refinery wastewater using a three-dimensional electrode reactor. *Electrochimica Acta*, 55(28), 8615-8620. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.011>

- Zhao, X., Hou, Y., Liu, H., Qiang, Z., & Qu, J. (2009). Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism. *Electrochimica Acta*, 54(17), 4172–4179. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.059>
- Zhou, M., & Lei, L. (2006). The role of activated carbon on the removal of p -nitrophenol in an integrated three-phase electrochemical reactor, 65, 1197–1203. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.054>
- Zhu, X., Ni, J., Wei, J., Xing, X., Li, H., & Jiang, Y. (2010). Scale-up of BDD anode system for electrochemical oxidation of phenol simulated wastewater in continuous mode. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 493–498. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.062>



Sitio de información:	Oficia del posgrado Escuela de Ingeniería Química, Biblioteca
Formas organizativas:	Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX). Ingeniería Química-Universidad del Valle


Firma del investigador principal

VoBo. Vicedecano de Investigaciones