



PLAN DE INVESTIGACIÓN

Nombre: ROGER ORIOL LÓPEZ

Fecha: 15/06/2018

Director: IGNACIO SIRÉS SADORNIL

Tutor: ENRIC BRILLAS COSO

Línea de investigación: ELECTROQUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE

Título de la Tesis: REMOVAL OF CONTAMINANTS OF EMERGING CONCERN FROM GROUNDWATER WITH INTEGRATION OF ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGIES

El proyecto ha de constar de las siguientes parts:

1. Introducción e interés general del tema
2. Objetivos
3. Plan de trabajo y cronograma
4. Bibliografía

Máxim 1000 paraules (sense comptar la bibliografia)

1. Introducción e interés general del tema

Los CEC incluyen cualquier sustancia sospechosa de ser perjudicial para la población o los ecosistemas, ya sean compuestos detectados desde hace tiempo en las aguas o bien identificados recientemente. En concreto, el término se refiere a especies químicas que han sido identificadas en el medio ambiente pero cuyos efectos se han empezado a considerar como negativos sólo recientemente. Como respuesta a esta problemática, actualmente se están estableciendo nuevas regulaciones, como sucede por ejemplo con los nitratos, con un límite de 50 mg L⁻¹ [1], o los pesticidas neonicotinoides, algunos de los cuáles serán prohibidos en un futuro cercano por parte de la UE [2]. Los pesticidas son necesarios para prevenir y combatir diferentes plagas, malezas o enfermedades, así como mejorar la calidad y producción de los cultivos, razón por la cual su uso se ha incrementado en gran medida en las últimas décadas. La contaminación de acuíferos y embalses [3-4] por la presencia de este tipos de compuestos genera preocupación a nivel mundial, ya que este tipo de aguas son empleados cada vez más para el consumo directo, actividades productivas o regadío [5]. Desde hace años, se han identificado restos de plaguicidas en aire, aguas y suelos en diversas regiones geográficas, incluyendo zonas alejadas del lugar original en que son empleados [6]. La presencia y acumulación de pesticidas en masas de agua natural derivan de un complejo proceso influenciado por las características fisicoquímicas de cada compuesto, el modo de empleo, las condiciones climáticas y las propiedades propias del entorno (aire, suelo o agua) [7]. Por tanto, la cantidad de plaguicida introducido en las masas de agua depende del tiempo que tarde en movilizarse desde la zona de acción a la zona contaminada, y las características del suelo pueden retardar ese transporte. En este proyecto se pretende estudiar la eficacia de tecnologías electroquímicas de tratamiento de aguas (tales como la electrocoagulación (EC), electrooxidación (EO), electro-Fenton (EF) o fotoelectro-Fenton UVA y solar (FEF y FEFS)) [8-12], aplicadas de manera individual o combinadas con procesos fisicoquímicos como la adsorción. Se pretende eliminar contaminantes que suponen un riesgo emergente para el ser humano, la fauna y/o el medio ambiente, incluyéndose tanto orgánicos (principalmente herbicidas, insecticidas y fungicidas comúnmente utilizados) como inorgánicos (nitratos) presentes en aguas subterráneas o matrices modelo. Si bien se han empleado varios métodos electroquímicos para la eliminación de dichos contaminantes en matrices con agua ultrapura, apenas existen investigaciones centradas en su degradación en matrices reales, las cuales presentarán los problemas inherentes a las características específicas de las aguas subterráneas: dureza elevada, presencia de materia orgánica natural con capacidad tamponadora y quelante, y baja conductividad que limita el valor del potencial o corriente aplicables. Dado el alto coste de aplicación de este tipo de tecnologías por sí solas, para este tipo de aguas se estudiará en esta Tesis la posibilidad de pre-tratar los efluentes con nanoadsorbentes como las zeolitas y materiales carbonosos como el grafeno. Además, tras su uso, éstos serán regenerados electroquímicamente mediante métodos químicos o procesos electroquímicos de oxidación avanzada (EAOPs) para ser utilizados en varios ciclos de adsorción consecutivos [13-15].

Para llevar a cabo los tratamientos de agua natural mediante procesos EF, FEF y FEFS individuales, se sintetizarán nuevos catalizadores basados en hierro que permitan trabajar al pH natural que presentan este tipo de matrices. Durante los diferentes tratamientos de contaminantes se estudiarán los intermedios generados, tanto en fase acuosa como en fase gas, mediante técnicas cromatográficas como HPLC, cromatografía iónica, GC-MS y un novedoso acoplamiento entre celda electroquímica y espectrómetro de masas (EC-MS) [16]. Este último aspecto ocupa una parte relevante en el proyecto actual (CTQ2016-78616-R). En esta Tesis, los tratamientos electroquímicos y fisicoquímicos de eliminación de nitrato y pesticidas se realizarán a escala de laboratorio (100-250 mL) y a escala de planta pre-piloto (3-10 L). Las electrólisis basadas en EAOPs se realizarán en presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno, empleando DSA® o BDD [17-20] como materiales anódicos. Para cada tipo de agua, se llevará a cabo una caracterización completa, y se escogerán las mejores condiciones para llevar a cabo su descontaminación.

2. Objetivos

Los objetivos generales de la Tesis Doctoral son:

1. Estudiar la degradación electroquímica de varios CEC (por ejemplo, neonicotinoides como el imidacloprid) mediante EO, con diferentes ánodos (Pt, BDD, DSA®), y EC con ánodos de Fe diferentes modos de conexión eléctrica, en matrices simuladas y en aguas subterráneas reales. Simultáneamente, se analizará la eliminación de nitrato por reducción catódica sobre varias superficies electródicas. Se determinará la cinética de destrucción de cada CEC y de nitrato en cada método, y la velocidad de mineralización en caso de los contaminantes orgánicos.
2. Desarrollar catalizadores basados en hierro para llevar a cabo la degradación electroquímica de varios CEC mediante EF, FEF y FEFS heterogéneos, en matrices simuladas y en aguas subterráneas reales a pH natural. Se analizará la desnitrificación simultánea.
3. En los objetivos 1 y 2, se pretende evaluar los intermedios de reacción, tanto en el transcurso de la degradación de la materia orgánica como durante la desnitrificación. Para ello, se emplearán técnicas cromatográficas como HPLC para detección de subproductos aromáticos y alifáticos, cromatografía iónica, GC/MS, LC/MS, análisis de carbono orgánico total (TOC) y nitrógeno total (TN) y espectrofotometría UV/Vis. Además, se pretende emplear las técnicas EC/MS y EC/LC/MS durante una estancia en el extranjero, y GC/MS online o offline con captación en colaboración con una empresa involucrada en el proyecto actual. Todo ello con el objetivo final de identificar intermedios en fase líquida y gas.
4. Estudiar la adsorción de varios CEC y de nitrato sobre materiales basados en el grafeno, obteniendo las isotermas de adsorción correspondientes. Tras el tratamiento, se pretende regenerar el adsorbente mediante EAOPs (EO, EF, FEF y/o FEFS), así como acoplar un post-tratamiento con EAOPs para eliminar los contaminantes remanentes en la disolución. Se establecerá, para cada contaminante, el método individual o acoplado más eficaz.
5. Difundir los 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.

3. Plan de trabajo y cronograma

El cronograma del plan de trabajo en 16 trimestres (4 años) para el desarrollo de la Tesis de acuerdo con los objetivos específicos 1-5, una previsión de dos estancias en un centro extranjero (3 meses y 3 meses), la asistencia a congresos (2 al año, se indica el trimestre) y la redacción y defensa de la Tesis es:

Tarea	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

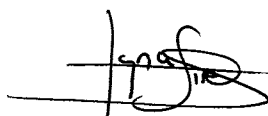
4. Bibliografía

1. World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, 4th Ed., Ginebra (2011).
2. R. N. Carvalho, L. Ceriani, A. Ippolito, T. Lettieri, Development of the first Watch List under the Environmental Quality Standards Directive. Publications Office of the European Union. Luxemburgo. (2015).
3. M. J. Cerejeira, P. Viana, S. Batista, T. Pereira, E. Silva, M. J. Valerio, A. Silva, M. Ferreira, A. M. Silva Fernandes, Pesticides in Portuguese Surface and Ground Waters. Water Res. 37 (5) 1055-1063 (2003).
4. M. C. Larsen, P. A. Hamilton, W. H. Werkheiser, Water quality status and trends in the United States, en: S. Ahuja (Ed.), Monitoring Water Quality, Elsevier, EEUU., págs. 19-57 (2013).
5. E. Herrero-Hernández, M. Rodríguez-Cruz, E. Pose-Juan, S. Sánchez-González, M. S. Andrade, M. J. Sánchez-Martín, Seasonal Distribution of Herbicide and Insecticide Residues in the Water Resources of the Vineyard Region of La Rioja (Spain). Sci. Total Environ. 609, 161-171 (2017).
6. B. Gevaio, K. C. Jones, Pesticides and Persistent Organic Pollutants, en: P. M. Haygarth, S. C. Jarvis (Eds.),

- Agriculture, Hydrology and Water Quality, CAB International, Reino Unido, págs. 83-106 (2002).
7. C. A. Spadotto, M. A. F. Gomes, A. G. Hornsby, Pesticide leaching potential assessment in multilayered soils. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente* 12 1-12 (2002)
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. A. El-Ghenemy, 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).
12. A. El-Ghenemy, 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).
13. 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).
14. J. A. Bañuelos, F. J. Rodríguez, J. M. Rocha, E. Bustos, A. Rodríguez, J. C. Cruz, L. G. Arriaga, L. A. Godínez, Novel electro-Fenton approach for regeneration of activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* 47 (14) 7927-7933 (2013).
15. E. Rosales, D. Anasie, M. Pazos, I. Lazar, M. A. Sanromán, Kaolinite adsorption-regeneration system for dyestuff treatment by Fenton based processes. *Sci. Total Environ.* 622-623, 556-562 (2018).
16. A. P. Bruins, An overview of electrochemistry combined with mass spectrometry. *Trends Anal. Chem.* 70, 14-19 (2015).
17. M. Panizza, G. Cerisola, Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.*, 109, 6541-6569 (2009).
18. 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).
19. 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).
20. 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).



Roger Oriol i López
DOCTORAND



Ignacio Sirés Sadornil
DIRECTOR



Enric Brillas Coso
TUTOR