

Programa de Doctorat Eletroquímica. Ciència i Tecnologia

PLA DE RECERCA

Nombre: Paola Cecilia Tirira Arteaga

Fecha: 18/05/2022

Director: Dr. Ignacio Sirés Sadornil

Tutor: Dr. Pere Lluís Cabot Julià

Línea de investigación: Electroquímica del Medi Ambient

Título de la Tesis: Inducción de especies radicalarias en presencia de electrocatalizadores y catalizadores heterogéneos para el tratamiento de aguas.

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 1200 paraules (sense comptar la bibliografia)

1. Introducció: interès del tema

El agua es el principal recurso para el desarrollo de la vida. Sin embargo, la elevada densidad poblacional, la creciente producción industrial, el alto consumo de medicamentos [1] o las actividades agrícolas y mineras entre otros factores han propiciado la acumulación de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) y contaminantes inorgánicos como metales pesados, nitratos y fluoruros. Los COPs se caracterizan por su elevada persistencia ambiental, bioacumulación y toxicidad, y además se transportan a larga distancia a través del agua, suelo y aire, dispersándose por todo el mundo [2] y generando efectos perjudiciales para los seres humanos, animales y plantas [3]. Se han encontrado antibióticos, antidepresivos y hormonas, entre otros, en aguas residuales. Los antibióticos se administran para inhibir las infecciones bacterianas, pero su presencia en aguas naturales y residuales supone un riesgo para la salud porque incrementan la resistencia a infecciones bacterianas [4,5]. Asimismo, las hormonas sintéticas, como los corticoides o glucocorticoides necesarios para una variedad de funciones fisiológicas [6], se encuentran en efluentes acuosos y son difíciles de eliminar.

Muchas de las tecnologías actuales para el tratamiento de efluentes que contienen estos tipos de sustancias, particularmente las convencionales, son ineficaces, siendo necesario el desarrollo de nuevos materiales y procesos. Así, los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (EAOPs, en inglés) basados en la reacción de Fenton (descomposición de H_2O_2 catalizada por un catión metálico para la producción in situ del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)), como son el electro-Fenton (EF), fotoelectro-Fenton UVA (FEF) y fotoelectro-Fenton solar (FEFS), hoy en día se consideran los más efectivos para degradar contaminantes orgánicos en poco tiempo, especialmente a pH ácido [7]. Este radical hidroxilo presenta una alta reactividad no selectiva con muchos contaminantes de naturaleza orgánica, llevando incluso a su completa mineralización. Por otro lado, existe una tecnología relativamente nueva en el ámbito de los procesos de oxidación avanzada (AOPs), basada en la activación de persulfato (PS) para producir el radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), como alternativa o complemento a los procesos oxidativos basados en $\cdot\text{OH}$. El radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ tienen la capacidad de degradar una amplia gama de contaminantes orgánicos, gracias a su alto potencial redox, y además tienen un tiempo de vida mayor [8,9]. Existen diferentes métodos para la activación de PS, empleándose energía, reacciones con compuestos orgánicos y otros medios [10], pero son muy pocos los trabajos que han realizado la activación mediante procesos electroquímicos.

En esta Tesis se pretende desarrollar tanto electrocatalizadores que den lugar a cátodos como catalizadores heterogéneos y homogéneos para el tratamiento oxidativo de contaminantes orgánicos (antibióticos y corticoides) mediante EF, FEF y FEFS con y sin $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Un objetivo muy relevante es conseguir trabajar a pH cercano al neutro, de cara a aumentar la

viabilidad de la descontaminación electroquímica de aguas. Además, se fabricarán cátodos de carbón a partir de biomasa, los cuales tendrán un menor impacto ambiental para la producción de H_2O_2 . Se investigarán estos materiales en los mismos procesos de Fenton y en la activación electroquímica de PS a pH natural en el tratamiento de COPs.

Cabe mencionar que, en cuanto a la preparación de catalizadores homogéneos, el grupo LEMMA ha sido el primer grupo de investigación que empleó hierro complejoado con quelantes orgánicos para el tratamiento EF y FEF homogéneo de COPs a pH cercano al neutro. En una Tesis anterior se trabajó con el ácido etilendiamin-N,N'-disuccínico (EDDS), dando lugar al complejo Fe(III)-EDDS , con el cual se alcanzó la degradación y mineralización de varios COPs [11,12]. Se continuará con esta línea, con el objetivo de aumentar la estabilidad del quelante empleando ácido dietilentriamin pentaacético (DTPA) y ácido etilendiamin-N,N'-bis(ácido 2-hidroxifenilacético) (EDDHA) en procesos FEF y FEFS [13]. Posteriormente, se sintetizarán catalizadores heterogéneos para comparar su desempeño en los mismos procesos en disoluciones con el mismo pH. Las redes metal-orgánicas (*metal-organic frameworks*, MOFs) han sido todavía poco estudiadas en EAOPs, pero se ha observado que presentan un buen rendimiento de degradación por reacción heterogénea tipo Fenton, lo cual se atribuye a su alta porosidad y área superficial [14-16]. La serie de MOFs a base de hierro conocidos como MILs (Materials from Lavoisier Institute, llamados MIL(Fe)), han mostrado buenos resultados en cuanto a la degradación de COPs, de modo que se considerarán como punto de partida para los procesos señalados [17,18].

2. Objetivos

La Tesis comprende seis objetivos principales:

1. Investigar la viabilidad (actividad y estabilidad) de los procesos EF, FEF y FEFS homogéneos a pH natural para el tratamiento de antibióticos y corticoides en matrices acuosas simuladas y aguas reales, empleando diversos complejos organometálicos de Fe(III) , incluyendo EDDS, DTPA y EDDHA.
2. Investigar la viabilidad (actividad y estabilidad) de los procesos EF, FEF y FEFS heterogéneos a pH natural para el tratamiento de antibióticos y corticoides en matrices acuosas simuladas y aguas reales, empleando diversos MOFs de Fe y otros metales sintetizados y caracterizados.
3. Desarrollar electrocatalizadores para la activación electroquímica de PS, y preparar con ellos varios substratos carbonosos (tela, papel o fieltro de carbón, carbón vítreo reticulado) modificados para el tratamiento de antibióticos y corticoides en matrices acuosas simuladas y aguas reales mediante la oxidación con $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y los procesos EF, FEF y FEFS con $\text{SO}_4^{\bullet-}$, a pH natural.

Los objetivos 1-3 comprenden el estudio cinético de la degradación de cada contaminante y de la mineralización de las disoluciones (análisis HPLC y TOC), así como la identificación de los intermedios de reacción (análisis GC-MS y LC-MS/MS).

4. Sintetizar carbones a partir de biomasa y con ellos preparar cátodos de difusión de aire, y evaluar: (i) La producción electroquímica de H_2O_2 ; (ii) Su integración en los tratamientos mencionados en los objetivos 1 y 2.

Para cumplir los objetivos 1-4, se trabajará a escala de celda electroquímica de 150 mL, con un enfoque mayor sobre la síntesis y caracterización de catalizadores (técnicas de estudio superficial como HRTEM o DRX y técnicas electroquímicas como voltamperometrías lineales y cíclicas con RDE y RRDE).

5. Investigar la escalabilidad de los procesos mencionados en los objetivos 1-3 empleando: (i) Reactores tipo filtro-prensa en sistemas de 2,5 L en modo de recirculación, y (ii) reactores desarrollados en el grupo para trabajar en modo continuo. Además, se tratará de integrar algún cátodo de difusión desarrollado en el objetivo 4.

6. Difundir los resultados de la Tesis obtenidos, a nivel nacional e internacional, mediante la publicación de artículos científicos en revistas científicas indexadas en primer cuartil, presentación de comunicaciones orales y póster en congresos, e impartición de seminarios y charlas a estudiantes y a los sectores socioeconómicos interesados en el tema. Finalmente, redactar y defender la Tesis.

7. Asistir a actividades de formación y llevar a cabo docencia como profesora ayudante en asignaturas de la sección de Química Física.

3. Plan de Trabajo y Cronograma.

Se muestra el cronograma orientativo del plan de trabajo, considerando 16 trimestres (4 años), para el desarrollo de la Tesis, de acuerdo con los objetivos específicos 1-7. El plan de investigación prevé la realización de una estancia o colaboración nacional y una estancia de 4 meses en el extranjero para obtener la Mención Internacional, la asistencia a congresos (2 al año, se indica el trimestre), la preparación de artículos (5-6 en los 4 años) y la redacción y defensa de la Tesis.

Como se puede observar, de entre los objetivos que implican Trabajo experimental (1-5), el 1, 3 y 5 son los más extensos y previsiblemente constituirán el núcleo principal de la Tesis, ya que comprenden las tareas más novedosas y con pocos o ningún antecedente en el grupo de investigación LEMMA.

Actividad	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Puesta a punto de métodos y técnicas	x															
Objetivo 1		x	x	x			x	x	x			x				
Estancia/Colaboración nacional			x													
Objetivo 2								x	x	x						
Objetivo 3			x	x	x	x	x									
Objetivo 4				x	x	x	x			x						
Estancia internacional											x	x				
Objetivo 5			x	x				x	x	x		x	x	x		
Objetivo 6 (Preparación artículos)				x				x		x		x	x		x	
Objetivo 6 (Asistencia a congresos)			x			x	x		x	x				x	x	
Objetivo 6 (Redacción y defensa de tesis)															x	x
Objetivo 7		x				x		x		x		x		x		

4. Bibliografía

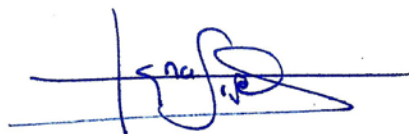
- [1] T. Mackul'ak, K. Cverenkárová, A.V. Staňová *et al.*, Hospital wastewater—Source of specific micropollutants, antibiotic-resistant microorganisms, viruses, and their elimination, *Antibiotics* 10 (2021) 1070. doi: 10.3390/ANTIBIOTICS10091070.
- [2] B. Sun, Q. Li, M. Zheng *et al.*, Recent advances in the removal of persistent organic pollutants (POPs) using multifunctional materials: a review, *Environ. Pollut.* 265 (2020) 114908. doi: 10.1016/J.ENVPOL.2020.114908.
- [3] F. E. Titchou, H. Zazou, H. Afanga *et al.*, Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process, *Groundw. Sustain. Dev.* 13 (2021) 100575. doi: 10.1016/J.GSD.2021.100575.
- [4] E. Brillas, Progress of homogeneous and heterogeneous electro-Fenton treatments of antibiotics in synthetic and real wastewaters. A critical review on the period 2017–2021, *Sci. Total Environ.* 819 (2022) 153102. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2022.153102.
- [5] M. Savin, G. Bierbaum, J. A. Hammerl *et al.*, Antibiotic-resistant bacteria and antimicrobial residues in wastewater and process water from German pig slaughterhouses and their receiving municipal wastewater treatment plants, *Sci. Total Environ.* 727 (2020) 138788. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138788.
- [6] V. K. Patel, E. Shirbhate, P. Patel *et al.*, Corticosteroids for treatment of COVID-19: effect, evidence, expectation and extent, *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* 10 (2021) 1. doi: 10.1186/S43088-021-00165-0.
- [7] I. Sirés, E. Brillas, Upgrading and expanding the electro-Fenton and related processes, *Curr. Opin. Electrochem.* 27 (2021) 100686. doi: 10.1016/j.coelec.2020.100686.
- [8] S. A. Shafiee, J. Aarons, and H. H. Hamzah, Review—Electroreduction of Peroxodisulfate: A Review of a Complicated Reaction, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) H785. doi: 10.1149/2.1161811jes.
- [9] A. V. Karim, Y. Jiao, M. Zhou *et al.*, Iron-based persulfate activation process for environmental decontamination in water and soil, *Chemosphere* 265 (2020) 129057. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129057.
- [10] S. Mirehbar, S. Fernández-Velayos, E. Mazario *et al.*, Evidence of cathodic peroxydisulfate activation via electrochemical reduction at Fe(II) sites of magnetite-decorated porous carbon: Application to dye degradation in water, *J. Electroanal. Soc.* 902 (2021) 115807. doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115807
- [11] Z. Ye, E. Brillas, F. Centellas *et al.*, Electro-Fenton process at mild pH using Fe(III)-EDDS as soluble catalyst and carbon felt as cathode, *Appl. Catal. B: Environ.* 257 (2019) 117907. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117907.
- [12] Z. Ye, E. Brillas, F. Centellas *et al.*, Expanding the application of photoelectro-Fenton treatment to urban wastewater using the Fe(III)-EDDS complex, *Water Res.* 169 (2020) 115219. doi: 10.1016/j.watres.2019.115219.
- [13] N. López-Vinent, A. Cruz-Alcalde, J. Giménez *et al.*, Improvement of the photo-Fenton process at natural condition of pH using organic fertilizers mixtures: Potential application to agricultural reuse of wastewater, *Appl. Catal. B: Environ.* 290 (2021) 120066. doi: 10.1016/J.APCATB.2021.120066.
- [14] S. Lu, L. Liu, H. Demissie *et al.*, Design and application of metal-organic frameworks and derivatives as heterogeneous Fenton-like catalysts for organic wastewater treatment: A review, *Environ. Int.* 146 (2021) 106273. doi: 10.1016/j.envint.2020.106273.
- [15] Z. Ye, J. A. Padilla, E. Xuriguera *et al.*, A Highly Stable Metal-Organic Framework-Engineered FeS₂/C Nanocatalyst for heterogeneous electro-Fenton treatment: Validation in wastewater at mild pH, *Environ. Sci.*

Technol. 54 (2020) 4664. doi: 10.1021/acs.est.9b07604.

- [16] Z. Ye, G. Schukraft, A. L. Hermitte *et al.*, Mechanism and stability of an Fe-based 2D MOF during the photoelectro-Fenton treatment of organic micropollutants under UVA and visible light irradiation, *Water Res.* 184 (2020) 115986. doi: 10.1016/j.watres.2020.115986.
- [17] Z. Ye, J. A. Padilla, E. Xuriguera *et al.*, Magnetic MIL(Fe)-type MOF-derived N-doped nano-ZVI@C rods as heterogeneous catalyst for the electro-Fenton degradation of gemfibrozil in a complex aqueous matrix, *Appl. Catal. B: Environ.* 266 (2020) 118604. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118604.
- [18] Q. Sun, M. Liu, K. Li *et al.*, Facile synthesis of Fe-containing metal-organic frameworks as highly efficient catalysts for degradation of phenol at neutral pH and ambient temperature, *CrystEngComm.* 17 (2015) 7160. doi.org/10.1039/C5CE01375E



Paola C. Tirira Arteaga
DOCTORANDA



Ignacio Sirés Sadornil
DIRECTOR



Pere Lluís Cabot Julià
TUTOR