

Programa de Doctorat Eletroquímica. Ciència i Tecnologia

PLA DE RECERCA

Nom: Moisés Jonathan Yáñez Ángeles

Data: 25/05/2023

Directors: Dr. Ignacio Sirés Sadornil, Dra. Erika Bustos Bustos

Tutor: Dr. Pere Lluís Cabot Julià

Línia de recerca: 101344 - Electroquímica del Medi Ambient

Títol de la Tesi: Estudio del mecanismo de reacción de la degradación de fármacos en un reactor electroquímico de flujo paralelo empleando ánodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ para promover la generación de radicales hidroxilo, así como cátodos de carbón para promover la generación de H_2O_2 .

El projecte ha de constar de les següents parts:

1. Introducció: interès del projecte
2. Objectius
3. Pla de treball i cronograma.
4. Bibliografia

Màxim 1300 paraules (sense comptar la bibliografia)

1. Introducció: Interés del proyecto de investigación

Durante las últimas dos décadas, la presencia y acumulación de productos farmacéuticos en fuentes de agua ha ido en aumento, generando impactos negativos tanto en la biota como en la salud humana [1]. Por consiguiente, el desarrollo e implementación de nuevos procesos de eliminación de estos residuos farmacológicos en plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), foco principal de contaminantes emergentes en aguas naturales y de consumo, se ha convertido en una cuestión prioritaria a nivel mundial [2]. Dentro de los estudios de descontaminación de aguas residuales que contienen productos farmacéuticos, los antibióticos reciben una atención especial debido a su potencial amenaza en relación al desarrollo de bacterias resistentes, si bien también se han considerado otras familias de fármacos, tales como antiinflamatorios, betabloqueantes y reguladores de lípidos en sangre, algunos de ellos actúan además como agentes disruptores endocrinos [3]. Además, se han llevado a cabo estudios de degradación de fármacos aplicando diferentes tipos de tratamiento, desde físicos como la adsorción, biológicos utilizando algas marinas, electroquímicos como la electrocoagulación, o incluso procesos de oxidación avanzada (AOPs, en inglés) [4]. En particular, los antecedentes han demostrado que la electro-oxidación (EO) puede ser un método efectivo para degradar fármacos en agua. Para ello, se ha investigado el uso de diferentes tipos de ánodos, incluidos electrodos a base de carbono y óxidos metálicos, así como los efectos de varios parámetros como el potencial aplicado, el tipo de electrolito y el pH de la solución [5]. Por ejemplo, en nuestro grupo de investigación en México, la eliminación del antibiótico amoxicilina (AMX) se ha llevado a cabo utilizando $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ como ánodo para promover los radicales $\cdot\text{OH}$ y una malla de titanio como cátodo, obteniendo eficiencias mayores al 90% en 4 h [6]. El sistema binario $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ofrece una serie de ventajas importantes: por un lado, la presencia de Ta_2O_5 mejora la estabilidad y la conductividad del electrodo, lo cual evita la pérdida de actividad a lo largo del tiempo, además de ser un conductor protónico para la mayor generación de radicales $\cdot\text{OH}$; por otro lado, el IrO_2 aporta una alta actividad electrocatalítica, lo que facilita la oxidación de los contaminantes orgánicos presentes en el agua [7]. Con el fin de reducir el tiempo de degradación de fármacos con las mejores condiciones experimentales, se propone cambiar el cátodo de malla de titanio por uno de tela de carbón y un flujo constante de oxígeno para favorecer la generación de H_2O_2 , a través de la reacción de reducción de O_2 [8], y ayudar en la degradación de

fármacos. Los procesos de oxidación avanzada basados en H_2O_2 han demostrado una gran capacidad para degradar trazas de productos farmacéuticos [9]. Además, se propone trabajar en un medio neutro para poder operar sin necesidad de acidificar la solución en estudio.

Por lo tanto, en esta investigación se llevará a cabo la degradación electroquímica de AMX y ketorolaco (KET) a escala de laboratorio, ya que son antibióticos comúnmente presentes en aguas residuales de alcantarillado urbano, industrias, clínicas y hospitales [10]. Para esta investigación, se empleará $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ como ánodo para promover los radicales $\cdot\text{OH}$ y la tela de carbón como cátodo, con un flujo constante de aire para promover la reducción de O_2 a H_2O_2 en NaCl 0,1 M y Na_2SO_4 0,1 M.

Es importante destacar que en México no existe regulación específica con respecto a la presencia de contaminantes emergentes en aguas [10]. Sin embargo, la Norma Oficial Mexicana (NOM-001-SEMARNAT-2021) tiene por objeto establecer los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales, con el fin de proteger, conservar y mejorar la calidad de las aguas y bienes nacionales. A través de esta norma, se puede dar seguimiento a los residuos farmacéuticos y sus subproductos utilizando tres parámetros diferentes: carbono orgánico total (COT), demanda química de oxígeno (DQO) y toxicidad aguda.

En esta investigación, también se identificarán los mecanismos de reacción de estos contaminantes en el sistema de EO utilizando medios de NaCl 0,1 M y Na_2SO_4 0,1 M a un pH cercano a la neutralidad. La identificación de los mecanismos ayudará a clarificar las rutas de degradación de la AMX y el KET en un sistema conjunto de procesos de oxidación avanzada, pudiendo comparar con fármacos de diferentes estructuras y mejorar las condiciones para la mineralización de estos contaminantes. Además, se pretende identificar posibles acoplamientos con otras tecnologías de tratamiento de aguas (p.e., biológicas) para reducir el coste de la detoxificación de los efluentes.

Es así como, las tecnologías electroquímicas presentan ventajas en comparación con las tecnologías biológicas comúnmente establecidas para el tratamiento de agua. El escalado del proceso es un paso crítico pero esencial en el desarrollo de un sistema electroquímico real para la oxidación de compuestos orgánicos [11]. Por ello, una vez establecidas las mejores condiciones experimentales a nivel de laboratorio utilizando una celda electroquímica con un volumen efectivo de alrededor de 100 mL, se procederá a escalar el proceso diseñando un reactor de flujo paralelo con una capacidad de 1 L. Tras verificar la reproducibilidad en este escalado, se planea realizar la degradación de agua proveniente de una PTAR en una planta piloto, la cual contará con el reactor electroquímico de flujo paralelo, y tendrá una capacidad de 24 L.

2. Objetivos

Objetivo general

Elucidar el mecanismo de degradación del ketorolaco y la amoxicilina utilizando un reactor electroquímico de flujo paralelo diseñado en base a experimentos realizados a menor escala, empleando ánodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ para promover la generación de radicales hidroxilo, así como cátodos de carbón para promover la generación de H_2O_2 . Además, mediante el uso de técnicas cromatográficas, electroquímicas, espectroscópicas y espectrofotométricas, se pretende llevar a cabo el seguimiento de diferentes parámetros termodinámicos y cinéticos que permitan mejorar el proceso de electrooxidación.

Objetivos específicos

1. Caracterización electroquímica de los ánodos con óxidos de metales de transición.

- 1.1. Determinar el área electroactiva (A_{elec}) de los electrodos de trabajo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ (70:30) preparados por electroforesis empleando el método de capacitancia con voltamperometría cíclica y la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) de electrodos porosos [12].
- 1.2. Caracterizar la morfología de los electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$, tela de carbón y titanio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de dispersión de rayos X (EDS).
- 1.3. Obtener las curvas $I\text{-}E$ a corriente muestreada con una celda electroquímica de 100 mL conteniendo NaCl o Na_2SO_4 0,1 M, en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de AMX y KET para el análisis termodinámico.

2. Determinación de especies reactivas oxidantes

- 2.1. Identificar y cuantificar los radicales $\cdot\text{OH}$ empleando técnicas espectrofotométricas y cromatográficas, así como resonancia paramagnética electrónica (EPR).
- 2.2. Cuantificar H_2O_2 y cloro activo electrogenerado mediante espectrofotometría.
- 2.3. Evaluar la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 y cloro activo a través del tiempo variando las condiciones experimentales en estudio.

3. Determinación de la eficiencia de degradación de AMX y KET.

3.1. Evaluar el porcentaje de degradación de la AMX y KET en diferentes condiciones experimentales empleando la cromatografía de HPLC-UV-Vis, carbón orgánico total (COT) y demanda química de oxígeno (DQO).

3.2. Evaluar la cinética de degradación de la AMX y KET bajo las condiciones experimentales en estudio.

4. Identificación de los productos de reacción generados en la degradación de AMX y KET.

Evaluar los productos de reacción de la degradación de AMX y KET en las condiciones en estudio por técnicas cromatográficas de líquidos y gases acopladas a espectrometría de masas, para la construcción de los mecanismos de degradación correspondientes.

5. Escalado a partir de las mejores condiciones obtenidas a nivel laboratorio.

Escalar el reactor electroquímico para degradar AMX y KET de nivel laboratorio a planta piloto, una vez que se tengan las mejores condiciones a nivel laboratorio.

6. Difusión de los resultados obtenidos, a nivel nacional e internacional, complemento de la formación como doctorando, participación en actividades docentes y redacción y defensa de la tesis.

7. Plan de Trabajo y cronograma

A continuación, se presenta el cronograma a seguir, de acuerdo con el plan de trabajo, el cual se ha dividido en 12 cuatrimestres (4 años) para el desarrollo de la tesis. Esta investigación se llevará a cabo a través de una cotutela entre el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQU) en México, donde se realizará la mayor parte del trabajo, y la Universitat de Barcelona en España, donde se llevará a cabo una estancia de 12 meses desde mayo de 2023.

Las actividades propuestas se han diseñado para cumplir con los objetivos establecidos en la tesis, incluyéndose por tanto las actividades de formación complementarias.

ACTIVIDAD	Cuatrimestre											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
OBJETIVO 1	x	x	x									
OBJETIVO 2				x	x	x						
OBJETIVO 3					x	x	x					
OBJETIVO 4						x	x	x	x			
OBJETIVO 5								x	x	x	x	
Estancia en Universidad de Barcelona					x	x	x					
OBJETIVO 6 (formación y docencia)			x			x			x	x		
OBJETIVO 6 (redacción de artículos)			x			x			x			
OBJETIVO 6 (preparación y redacción de tesis)											x	x

8. Bibliografía

- [1] H. Ramírez-Malule, D. H. Quiñones-Murillo, D. Manotas-Duque, 'Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis', *Emerging Contaminants*, vol. 6, pp. 179–193, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.emcon.2020.05.001.
- [2] I. López-Pacheco, A. Silva-Núñez, C. Salinas-Salazar, A. Arévalo-Gallegos, L. Lizarazo-Holguin, D. Barceló, H. Iqbal, R. Parra-Saldivar, 'Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects', *Science of The Total Environment*, vol. 690, pp. 1068–1088, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.052.
- [3] A. Aboudalle, H. Djelal, L. Domergue, F. Fourcade, A. Amrane, 'A novel system coupling an electro-Fenton process and an advanced biological process to remove a pharmaceutical compound, metronidazole', *Journal of Hazardous Materials*, vol. 415, p. 125705 Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125705.
- [4] A. Kulišťáková, 'Removal of pharmaceutical micropollutants from real wastewater matrices by means of photochemical advanced oxidation processes – A review', *Journal of Water Process Engineering*, vol. 53, p. 103727, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.jwpe.2023.103727.
- [5] R. C. Burgos-Castillo, I. Sirés, M. Sillanpää, E. Brillas, 'Application of electrochemical advanced oxidation to bisphenol A degradation in water. Effect of sulfate and chloride ions', *Chemosphere*, vol. 194, pp. 812–820, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.014.
- [6] I. León, H. Gomes, S. Sepúlveda-Guzmán, J. Cárdenas, F. Rivera, J. Manríquez, E. Bustos, 'Electro-oxidation of amoxicillin using titanium electrodes electrophoretically coated by iridium or ruthenium with tantalum oxides', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 96, no. 3, pp. 622–629, Mar. 2021, doi: 10.1002/jctb.6575.
- [7] R. A. Herrada, A. Medel, F. Manríquez, I. Sirés, E. Bustos, 'Preparation of IrO₂-Ta₂O₅/Ti electrodes by immersion, painting and electrophoretic deposition for the electrochemical removal of hydrocarbons from water', *Journal of Hazardous Materials*, vol. 319, pp. 102–110, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.02.076.

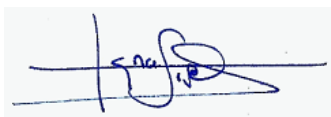
- [8] G. Coria, T. Pérez, I. Sirés, J. L. Nava, 'Mass transport studies during dissolved oxygen reduction to hydrogen peroxide in a filter-press electrolyzer using graphite felt, reticulated vitreous carbon and boron-doped diamond as cathodes', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 757, pp. 225–229, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.jelechem.2015.09.031.
- [9] C. Ridruejo, F. Alcaide, G. Álvarez, E. Brillas, I. Sirés, 'On-site H₂O₂ electrogeneration at a CoS₂-based air-diffusion cathode for the electrochemical degradation of organic pollutants', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 808, pp. 364–371, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.elechem.2017.09.010.
- [10] I. Vázquez-Tapia, T. Salazar-Martínez, M. Acosta-Castro, K. Meléndez-Castolo, J. Mahlknecht, P. Cervantes-Avilés, M. Capparelli, A. Mora, 'Occurrence of emerging organic contaminants and endocrine disruptors in different water compartments in Mexico – A review', *Chemosphere*, vol. 308, p. 136285, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136285.
- [11] D. Clematis, M. Delucchi, M. Panizza, 'Electrochemical technologies for wastewater treatment at pilot plant scale', *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 37, p. 101172, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.coelec.2022.101172.
- [12] J. Martínez, A. González, M. López, F. Ayala, J. Mijangos, J. de Jesús Treviño Reséndez, Y. Vong, J. Rocha, E. Bustos, 'Electrochemical degradation of amoxicillin in acidic aqueous medium using TiO₂-based electrodes modified by oxides of transition metals', *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, no. 28, pp. 42130–42145, Jun. 2022, doi: 10.1007/s11356-021-15315-1.

Signatura:



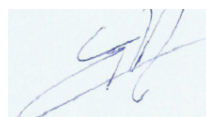
Moisés J. Yáñez Ángeles

Doctorando



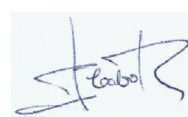
Ignacio Sirés Sadornil

Director



Erika Bustos Bustos

Directora



Pere Lluís Cabot Julià

Tutor