

Electro-catalizadores duales selectivos para la producción de peróxido de hidrógeno y altamente eficientes para la degradación Electro-Fenton de contaminante en el agua

Lilian D. Ramírez-Valencia, Esther Bailón-García, Francisco Carrasco-Marín, Agustín F. Pérez-Cadenas

Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Dpto. Química Inorgánica-Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente- Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES18071-Granada, España.

liliandr@correo.ugr.es

Palabras clave: Electro-Fenton, electro-reducción, tetraciclina, Fenton.

Introducción

El proceso Electro-Fenton combina dos reacciones para lograr una mayor eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas. Estas dos reacciones son la reducción de oxígeno a H_2O_2 y la generación de radicales hidroxilo ($\cdot OH$) a partir del H_2O_2 generado in-situ [1]. Para ello, el desarrollo de un solo catalizador que pueda llevar a cabo ambas reacciones en conjunto sería altamente deseable. Hasta el momento se han empleado materiales carbonosos encapsulando partículas metálicas para modular la actividad de esas dos reacciones, no obstante, los métodos que se emplean son costosos y tediosos [1]. En el presente estudio se empleó una síntesis hidrotermal para obtener catalizadores duales basados en xerogeles de carbono dopados con hierro. Estos materiales se probaron en la reacción de reducción de oxígeno, obteniéndose una transferencia de 2,8 electrones por molécula, con una densidad de corriente de $15,5 \text{ mA/cm}^2$, y simultáneamente llevando a cabo la degradación electro-Fenton de tetraciclina sin utilizar ningún otro catalizador externo o adicional.

Experimental

Los xerogeles de carbono dopados con hierro fueron sintetizados mediante polimerización sol-gel de resorcinol (R) y formaldehído (F) en presencia de nitrato de hierro (III) (Z) alrededor 8%, empleando amoníaco como catalizador morfológico en una mezcla de etanol-agua. Esta mezcla se introdujo en una autoclave y se llevó a una temperatura de 100°C . Para obtener morfologías diferentes en los xerogeles de carbono la forma en la que se introdujo el amoníaco fue variando obtenido tres tipos de materiales diferentes. CX-H-Fe-M1 (Sobre la mezcla R+F+ H_2O +Etanol+Z el amoníaco se introdujo al final), CX-H-Fe-M2 (Sobre la mezcla R+F+ H_2O +Etanol+Z el amoníaco se adiciónó gota a gota ajustando hasta un pH de 5), CX-H-Fe-M3 (Sobre la mezcla R+F+ H_2O +Z se adiciónó una mezcla de amoníaco+etanol+ H_2O). Los materiales se caracterización electroquímicamente, se evaluaron en la electro-reducción de oxígeno (ORR), usando un disco rotatorio, y finalmente se realizaron las pruebas de Electro-Fenton para la eliminación de tetraciclina (TTC) con un sistema de 3-electrodos.

Resultado y discusión

De acuerdo con las metodologías de síntesis se obtuvieron diferentes morfologías (Fig. 1a,b,c) donde las muestras CX-H-Fe-M1 y CX-H-Fe-M3 se conforman de partículas primarias parcialmente fusionadas generando meso-macroporosidad. El método de preparación también influyó en la formación de clúster grafíticos, distribución del hierro dopado y por lo tanto en el grado de grafitización (Fig. 1d,e,f).

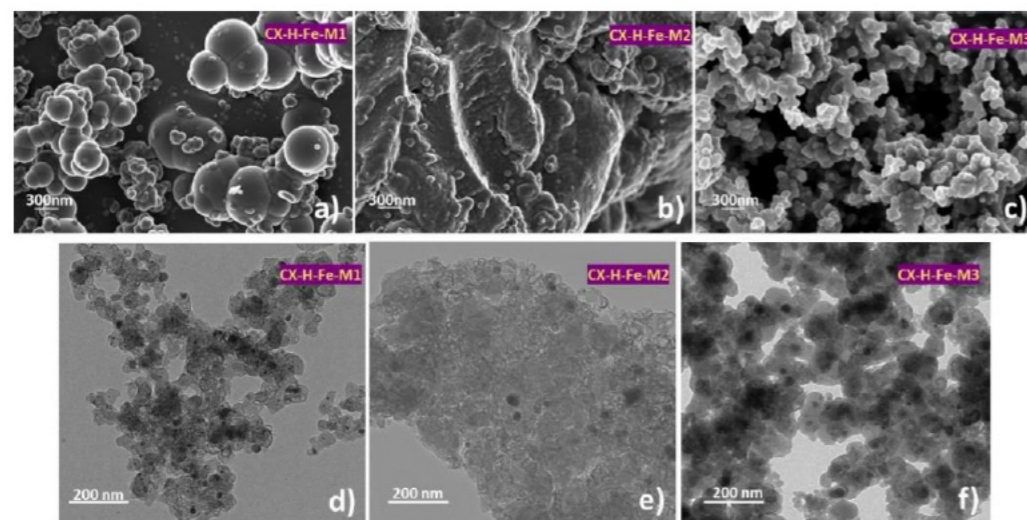


Figura 1. Morfología CX-dopados con hierro a),b),c) SEM y d),e),f) TEM

En la evaluación de los materiales en ORR se encontró que las muestras CX-H-Fe-M1 y CX-H-Fe-M3 obtuvieron una alta densidad de corriente cinética (Fig 2a), por otro lado, la selectividad hacia la producción de H_2O_2 en las muestras CX-H-Fe-M1 y CX-H-Fe-M2 es mayor en comparación a la muestra CX-H-Fe-M3 (Fig 2b). En cuanto a las pruebas Electro-Fenton a -0.45V se observó que la muestra CX-H-Fe-M1 obtuvo la mayor degradación de TTC (90%, Fig. 2c). Por el contrario, a pesar de que la muestra CX-H-Fe-M3 mostró una mayor JK respecto a la CX-H-Fe-M2, la degradación de TTC fue menor.

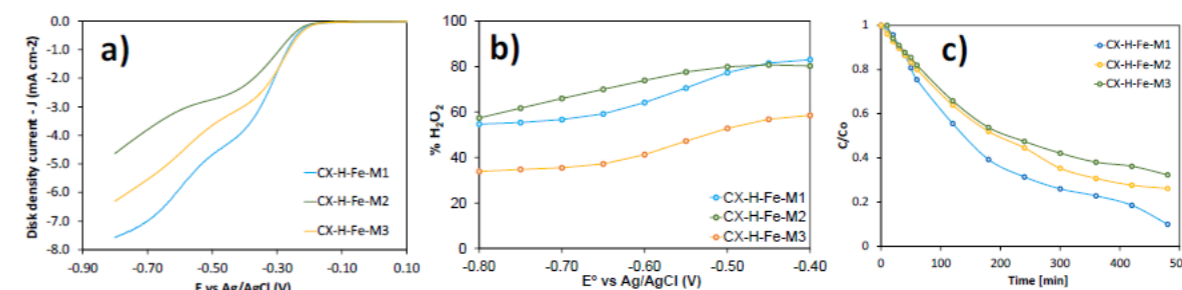


Figura 1. a) Curvas LSV a 3500rpm, b) Selectividad, c) Pruebas Electro-Fenton

Conclusiones

Se han desarrollado con éxito electro-catalizadores duales selectivos para la producción de peróxido de hidrógeno y altamente eficientes para la degradación electro-Fenton de contaminantes en el agua. La combinación de un alto grado de grafitización con una distribución de hierro homogénea y partículas de metal menos embebidas en la matriz del carbono, permitió mejorar la conductividad electrónica del material y por tanto incrementó considerablemente la electro-actividad catalítica a potenciales bajos, -0.45V , siendo altamente selectiva a la producción de H_2O_2 (81.5%).

Agradecimientos

Los autores agradecen a MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033/, "FEDER Una manera de hacer Europa" el proyecto PID2021-127803OB-I00, y L.D. Ramírez-Valencia agradece al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia (Minciencias) el apoyo a sus estudios de doctorado.

Referencias

- [1] E. Fajardo-Puerto, A. Elmouwahidi, E. Bailón-García, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín. From Fenton and ORR 2e--Type Catalysts to Bifunctional Electrodes for Environmental Remediation Using the Electro-Fenton Process. Catalysts, 2023; 13: 674.