



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

ESTUDIO DE LA REMEDIACIÓN CATALÍTICA DE AGUAS
RESIDUALES PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA
VITIVINÍCOLA, MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN
AVANZADA

Lic. FERMIN DELGADO

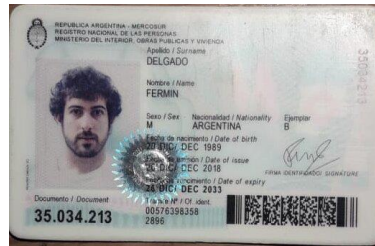
BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2023

PREFACIO

La versión final digital de tesis presentada se entrega como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química durante el período comprendido entre el 3/07/2018 y el 17/11/2023, bajo la dirección de la Dra. Mariana Alvarez y la codirección de la Dra. Mariana Dennehy.



A handwritten signature in black ink that reads "Fermín Delgado".

Lic. Fermín Delgado

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por el Jurado.



A handwritten signature in black ink that reads "M. Alvarez".

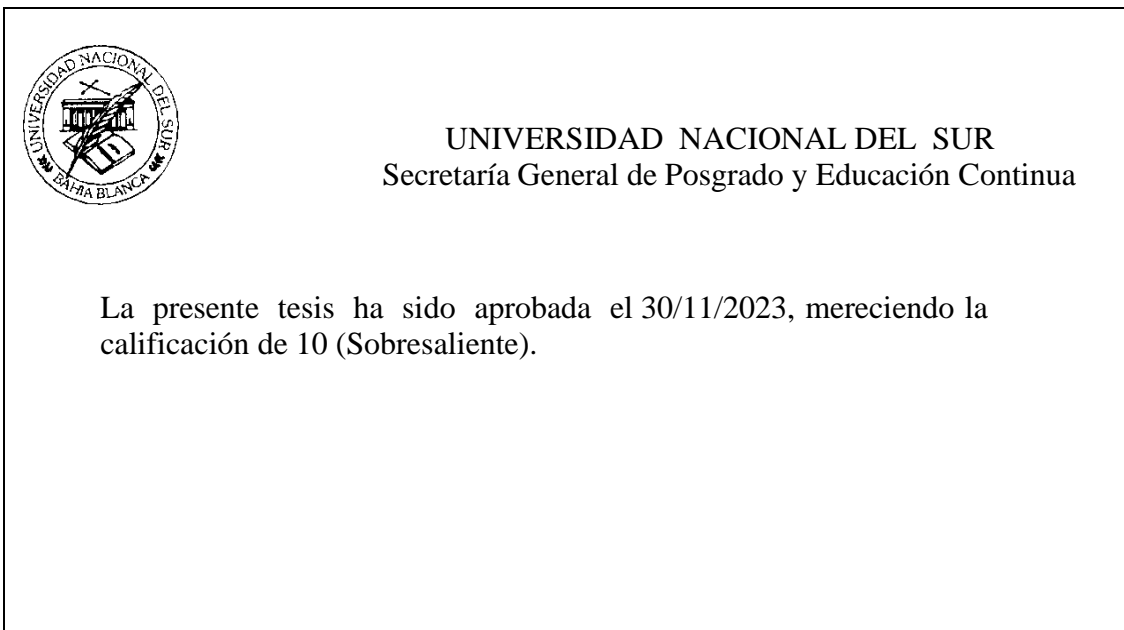
Dra. Mariana Alvarez (directora)



A handwritten signature in black ink that reads "M. Dennehy".

Dra. Mariana Dennehy (codirectora)

Para la suscripción de este documento, en caso de que la/el tesista y/o las/os directoras/es no



cuenten con firma digital, será de aplicación el procedimiento establecido en la resolución CSU-666/22.”

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mis directoras de tesis, las Dras. Mariana Alvarez y Mariana Dennehy. Por aceptarme a formar parte de su hermoso grupo de investigación y por las enseñanzas compartidas, tanto a nivel académico como para mi crecimiento personal en la vida. Sin su cariño, estímulo y dedicación esta tesis doctoral no hubiera sido posible. A las Dras. Alejandra Diez y Victoria Gutiérrez por estar siempre presentes y disponibles para darme una mano cuando la necesitaba. A Romi, Cami, Lis y Dai que trabajan conmigo día a día en el laboratorio. Ellas iniciaron siendo compañeras y se transformaron en amigas, que hacen que ir a trabajar cada día sea más lindo y divertido. A todos los docentes, becarios e investigadores del Área de Química Inorgánica que, de alguna manera u otra, han colaborado en mi trabajo y formación. A la Universidad Nacional del Sur, mi segunda casa durante los últimos 15 años. A la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Bs. As. (CIC) y al CONICET, por las becas otorgadas. A todos mis amigos que siempre están presentes. Y finalmente, en especial quiero agradecer a mi familia, mi mamá Marieta, mi papá Tino, mis hermanos Facu y Feli, mis abuelos Roberto, Pacha y Lilia, a mis tíos y a mis primos, que siempre me apoyaron y sin ellos me hubiera sido imposible cumplir esta meta tan importante.

RESUMEN

Durante el transcurso de esta tesis, se sintetizaron catalizadores de especies metálicas de Fe, Cu, Mn, Ni y Co, soportadas sobre un biocarbón proveniente de la pirólisis de residuos de poda, empleando diferentes métodos. La preparación de los catalizadores mediante un método hidrotermal, tanto en medio alcalino como neutro, favoreció la carga del metal sobre el soporte, si se compara con la obtenida mediante el método de impregnación convencional. En el primer caso se lograron cargas metálicas mayores al 10%. Los materiales obtenidos que presentaron un bajo lixiviado metálico en solución acuosa a pH 2,5 y/o pH 7 se caracterizaron mediante distintas técnicas analíticas. Por difracción de rayos X se identificó la estructura de los catalizadores. La interacción metálica con los grupos funcionales del soporte se comprobó a través de espectroscopía infrarroja. Se determinó también la composición química a través de espectroscopía de absorción atómica y análisis elemental. Por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se determinó la naturaleza de las especies metálicas superficiales de las muestras.

Se analizó la actividad catalítica de los materiales obtenidos en la degradación oxidativa de ácido benzoico, catecol y ácido cinámico, como modelo de contaminantes presentes en aguas residuales de la industria vitivinícola. Se utilizaron los aniones peroximonosulfato y persulfato como oxidantes. Para cada catalizador se optimizaron las condiciones de reacción (tipo y masa de oxidante, masa de catalizador, pH, tiempo) y se determinó el grado de mineralización alcanzado al finalizar las experiencias, mediante análisis de carbono orgánico total.

Con los catalizadores que mostraron una mayor eficiencia se evaluó el mecanismo de activación del oxidante, y se corroboró que la degradación de los contaminantes ocurre principalmente a través de un mecanismo radicalario, siendo $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y $^{\bullet}\text{OH}$ las principales especies responsables de las oxidaciones.

El catalizador que demostró mejor actividad se empleó en la degradación de una mezcla de los tres contaminantes estudiados, así como también en muestras de aguas de lavado de la máquina despalladora y del tanque de vino Malbec provenientes de la bodega Saldungaray. Nuevamente se ajustaron las condiciones de reacción, y se alcanzaron porcentajes de mineralización que oscilaron entre 70 – 87 %. Asimismo, se pudo reutilizar el catalizador en tres ciclos de uso.

En resumen, esta tesis demuestra que los catalizadores sintetizados son una opción viable y eficaz para la degradación de compuestos fenólicos, con potenciales aplicaciones en procesos para remediación ambiental. Estos hallazgos contribuyen al campo de la catálisis y la ciencia ambiental, abriendo nuevas oportunidades para abordar los desafíos de la contaminación del agua y la sostenibilidad.

ABSTRACT

During this thesis, Fe, Cu, Mn, and Co metal species supported catalysts, employing biochar from the pyrolysis of pruning waste as support, were synthesized using different methods. The preparation by the hydrothermal method, both in alkaline and neutral media, favours the loading of the metal on the support, if compared to the synthesis by the conventional impregnation method. In the first case, metal loadings higher than 10 % were achieved. The materials that showed the lower metallic leaching in aqueous solution at pH 2.5 and/or pH 7 underwent physicochemical characterization using different analytical techniques. The structure of the catalysts was identified by X-Ray diffraction. The metallic interaction with the support functional groups was verified through infrared spectroscopy. The chemical composition was also determined through atomic absorption spectroscopy and elemental analysis. The nature of the surface metallic species of the samples was determined by X-ray photoelectronic spectroscopy.

The catalytic activity of the catalysts in the oxidative degradation of benzoic acid, catechol and cinnamic acid was analysed, representing possible contaminants present in wastewater from the wine industry. The peroxymonosulfate and persulfate anions were employed as oxidants. For each catalyst, the reaction conditions were optimized (type and mass of oxidant, mass of catalyst, pH, time) and the degree of mineralization was determined by total organic carbon analysis.

The oxidant activation mechanism was evaluated for catalysts that showed the greater efficiency. It was confirmed that the degradation of the contaminants occurs mainly through a radical mechanism, with $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ being the main species responsible for the oxidations.

The catalyst with the best activity were used in the degradation of a mixture of benzoic acid, catechol and cinnamic acid, as well as in washing water samples from the destemming machine and the Malbec wine tank of the Saldungaray winery. The reaction conditions were adjusted, and mineralization percentages that ranged between 70 – 87% were achieved. Likewise, the catalyst could be reused in three use cycles. In summary, this work demonstrates that the synthesised catalysts are a viable and efficient option for the degradation of phenolic compounds, with potential applications in environmental remediation processes. These findings contribute to the field of catalysis and environmental science, opening new opportunities to address the challenges of water pollution and sustainability.

Índice

Capítulo 1 - Introducción.....	1
1.1 El agua y la problemática ambiental debido a su contaminación	1
1.2 Los procesos de oxidación avanzada como posible solución	3
1.3 Biocarbón pirolítico como soporte	6
1.4 Objetivos generales.....	7
1.4.1 Objetivos específicos.....	7
Capítulo 2 - Experimental	9
2.1 Agua residual de lavado de la industria vitivinícola: tratamiento y caracterización. ...	9
2.2 Pirólisis de biomasa	10
2.2.1. Prelavado del BC crudo.....	10
2.3 Preparación de los catalizadores soportados sobre BC lavado	11
2.4 Caracterización de los materiales obtenidos	12
2.5 Ensayos de estabilidad de los catalizadores preparados	14
2.6 Evaluación catalítica de los catalizadores preparados	14
2.7 Cuantificación del carbono orgánico total	15
2.8 Reúso de los catalizadores	16
2.9 Identificación de las especies reactivas de oxígeno (ERO)	16
2.9.1. Identificación de especies radicalarias $\cdot\text{OH}$ y $\text{SO}_4\cdot^-$	16
2.9.2. Identificación de $^1\text{O}_2$	16
Capítulo 3 - Catalizadores de hierro soportados sobre BC.....	17
3.1 Introducción	17
3.2 Síntesis, caracterización y actividad catalítica de BC1Fe.....	18
3.2.1 Síntesis	18
3.2.2 Caracterización.....	18
3.2.3 Análisis de estabilidad y actividad catalítica del BC1Fe	24
3.3 Síntesis, caracterización y actividad catalítica de BC2Fe.....	27
3.3.1 Síntesis	27
3.3.2 Contenido y lixiviado metálico	27
3.3.3 Caracterización del BC2Fe.....	27
3.3.4 Análisis de la actividad catalítica.....	30

3.3 Resumen y conclusiones parciales.....	32
Capítulo 4 - Catalizadores de manganeso y de cobre soportados sobre BC.....	33
4.1 Introducción	33
4.2 Catalizadores de Mn soportados sobre BC	34
4.2.1 Síntesis, contenido metálico y lixiviado de los catalizadores preparados.....	34
4.2.2 Caracterización de BC2Mn	34
4.2.3 Evaluación de la actividad catalítica de BC2Mn	38
4.2.4 Mecanismo de activación de PMS empleando BC2Mn.....	40
4.3 Catalizadores de Cu soportados sobre BC	41
4.3.1 Síntesis, contenido y lixiviado metálico.....	41
4.3.2 Caracterización de BC1Cu	42
4.3.3 Evaluación de la actividad catalítica de BC1Cu	45
4.3.4 Mecanismo de activación de PS empleando BC1Cu	48
4.4 Resumen y conclusiones parciales.....	48
Capítulo 5 - Catalizadores de níquel y de cobalto soportados sobre BC.....	50
5.1 Introducción	50
5.2 Catalizadores de Ni soportados sobre BC.....	51
5.2.1 Contenido metálico y lixiviado	51
5.2.2 Caracterización de BC3Ni.....	51
5.2.3. Análisis de actividad catalítica de BC3Ni.....	55
5.2.4. Identificación de las especies reactivas de oxígeno (ERO).....	58
5.3 Catalizadores de Co soportados sobre BC	60
5.3.1 Síntesis, contenido metálico y lixiviado de los catalizadores preparados.....	60
5.3.2 Caracterización de BC1Co y BC2Co.....	60
5.3.3 Análisis de actividad catalítica de BC1Co	68
5.3.4 Análisis de actividad catalítica de BC2Co	72
5.3.5 Identificación de las ERO	76
5.4 Resumen y conclusiones parciales.....	80
Capítulo 6 - Caracterización fisicoquímica y tratamiento de aguas residuales de la industria vitivinícola.....	81
6.1 Caracterización fisicoquímica.....	81

6.2 Tratamiento.....	83
6.2.1 Reúso.....	86
6.3 Resumen y conclusiones parciales.....	87
Conclusiones generales.....	88
Anexo A - Capítulo 3	90
Mapas EDS de BC	90
Espectro EDS de BC.....	91
Mapas EDS de BC1Fe	92
Espectros EDS de BC1Fe	93
Experiencias de control.....	94
AB + Oxidante (PS o PMS)	94
AC + Oxidante	94
C + Oxidante	95
AB + BC.....	96
AB + BC + Oxidantes (PMS o PS).....	96
Compuestos orgánicos + BC1Fe.....	97
Compuestos orgánicos + BC2Fe.....	98
Anexo B - Capítulo 4.....	99
Compuestos orgánicos + BC2Mn + Oxidantes.....	99
ACBF + BC2Mn + PMS	99
AC + BC2Mn + PS	99
ABBF + BC2Mn + PMS	100
CBF + BC2Mn + PMS	101
Compuestos orgánicos + BC1Cu + Oxidantes	102
AB + BC1Cu + PMS.....	102
AB + BC1Cu + PS	102
AC + BC1Cu + PS	103
C + BC1Cu + PS	103
Anexo C - Capítulo 5.....	104
Reacciones con BC3Ni	104
AC + BC3Ni + PMS	104

AC + BC3Ni + PS	104
AB + BC3Ni + PMS	105
AB + BC3Ni + PS	105
C + BC3Ni + PMS	106
C + BC3Ni + PS	106
AC + EtOH + BC3Ni + PMS	107
AC + t-BuOH + BC3Ni + PMS	107
Mapas EDS de BC1Co	108
Espectro EDS de BC1Co	109
Mapas EDS de BC2Co	109
Espectro EDS de BC2Co	110
Reacciones con BC1Co	111
AB + BC1Co + PS	111
Reacciones con BC2Co	112
AB + BC2Co + PMS	112
AC + BC2Co + PMS	113
C + BC2Co + PMS	114
Reúso de BC2Co en la degradación de AC	115
Reúso de BC2Co en la degradación de C	115
AC + EtOH + BC2Co + PMS	115
AC + t-BuOH + BC2Co + PMS	116
Anexo D - Materiales bimetálicos	117
Ensayos y análisis de efecto sinérgico entre el Co y el Mn	118
Referencias	121

Acrónimos

AB	Ácido benzoico
ABBF	Ácido benzoico en solución buffer
AC	Ácido cinámico
ACBF	Ácido cinámico en solución buffer
AE	Análisis elemental
ARS	Anión radical sulfato
COT	Carbono orgánico total
BC	Biocarbón
C	Catecol
CBF	Catecol en solución buffer
DRX	Difracción de rayos X
EAA	Espectroscopia de absorción atómica
EDS	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
EPR	Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica
EtOH	Etanol
ERO	Especies reactivas de oxígeno
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
KPMS	Peroximonosulfato de potasio
KPS	Persulfato de potasio
LD	Límite de detección
LIUC	Laboratorio instrumental de uso compartido
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MeOH	Metanol

PMS	Anión peroximonosulfato
POA	Procesos de Oxidación Avanzada
PS	Anión persulfato
RLPs	Radicales libres persistentes
t-BuOH	Terbutanol
UNL	Universidad Nacional del Litoral
UNS	Universidad Nacional del Sur
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X
ζ	Potencial Zeta

Capítulo 1 - Introducción

1.1 El agua y la problemática ambiental debido a su contaminación

La abundancia del agua en la Tierra es una característica que la distingue de los otros planetas del sistema solar. El agua es el recurso natural más esencial para la composición de la vida del hombre tal como la conocemos. El 97,5 % del agua de la Tierra es salada, mientras que el restante 2,5 % es agua dulce y la mayor parte, aproximadamente el 68,7 %, se encuentra en los polos en estado sólido. Estos datos reflejan que, aunque el agua es el recurso más abundante del planeta, la disponibilidad para la subsistencia humana y de otras especies es escasa. Actualmente, el agua dulce disponible no cubre las necesidades básicas de toda la población humana. Sumado a esto, la mayor parte de las aguas residuales de uso doméstico e industrial son descargadas a los ríos y los mares, a veces sin tratamientos previos, agravando más aún el problema de abastecimiento. El desarrollo de nuestra sociedad lleva implícito un elevado costo desde el punto de vista ambiental, de cuya magnitud el ser humano sólo ha empezado a ser consciente en las últimas décadas. Esto ha provocado una sensibilización social que está convirtiendo actualmente a la ciencia ambiental en un importante campo de investigación. De este modo, en los últimos años se están desarrollando y aplicando numerosas tecnologías de tratamiento que tienen por objetivo minimizar el impacto ambiental ocasionado por los vertidos en los cursos y/o cuerpos de agua que son generados por actividades humanas (sólidos, líquidos y/o gaseosos).

La industria vitivinícola es una de las industrias con mayor consumo de agua y las aguas residuales que se generan contienen un gran número de contaminantes de diferente naturaleza tales como etanol, azúcares, ácidos orgánicos, polialcoholes, polifenoles, etc. [1-7]. En general estos efluentes también se caracterizan por tener pH variables, normalmente ácidos, y concentraciones apreciables de sólidos en suspensión [4-6,8-10]. En particular, debido al gran número de polifenoles presentes, la degradación del sustrato orgánico que contienen estos líquidos se ve dificultada. La limpieza de tanques, el lavado de pisos, equipos, de los barriles, las pérdidas de vino y otros productos, durante la etapa de embotellamiento, son algunas de las actividades que generan un gran volumen de aguas de desecho en las bodegas vitivinícolas.

En nuestro país es común que se realice la descarga de estas aguas en cuerpos de aguas naturales (ríos, lagos, estuarios, etc.) y en campos abiertos. Debido a la cantidad de factores que afectan a la producción del vino, generalmente no se conoce con exactitud la composición de los efluentes y tampoco su posible impacto negativo sobre el ambiente. El tipo y concentración de compuestos presentes en los mismos varían significativamente, ya que están influenciadas por la región de la producción vitivinícola, la estación del año, el tipo de proceso empleado, las condiciones de uso y los procedimientos operativos locales. En la literatura se reportan los potenciales efectos negativos producto de la bioacumulación de ciertos compuestos fenólicos, indicando, por ello que son incompatibles para su descarga en

curso naturales, o su uso en la industria, en la agricultura y ganadería sin tratamiento previo [11-18].

Los polifenoles son responsables del color del vino tinto, así como de la astringencia y, ocasionalmente, pueden producir gustos amargos. Se caracterizan por poseer la estructura de fenol en su molécula (Figura 1.1). Se encuentran en todos los órganos de la vid en variadas estructuras químicas y juegan un rol importante en la calidad del vino. Cada cepa tiene una composición polifenólica determinada, la que a su vez está fuertemente condicionada por factores agronómicos y ambientales [6,19,20].

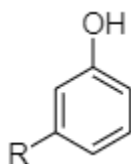


Figura 1.1: Estructura de una molécula fenólica

Los compuestos polifenólicos se dividen en flavonoides y no flavonoides. Entre los flavonoides se encuentran los flavanoles (cuyos principales representantes son las catequinas), las antocianinas y los taninos mientras que el grupo de los no flavonoides está conformado por los estilbenos y los ácidos fenólicos.

Los flavanoles (flavan-3-oles) se encuentran en forma monomérica (catequina y epicatequina) y en su forma polimérica (las llamadas proantocianidinas). Los principales flavanoles que se encuentran en la piel y en la semilla de la uva son la (+) catequina (Figura 1.2a), la (-) epicatequina (Figura 1.2b), la epigalocatequina y la epicatequina 3-o-galato [21,22]. Los flavanoles son responsables de la estabilización tanto del color como de las características sensoriales de los vinos [23]. El rango de concentración detectado en el vino blanco es de 15 a 25 mg/L y de 4 a 120 mg/L en el vino tinto [24,25]. El catecol, (C, 1,2-dihidroxibenceno, Figura 1.3) es un polifenol de estructura simple que está presente principalmente en el esqueleto molecular de las catequinas y epicatequinas [4,26,27].

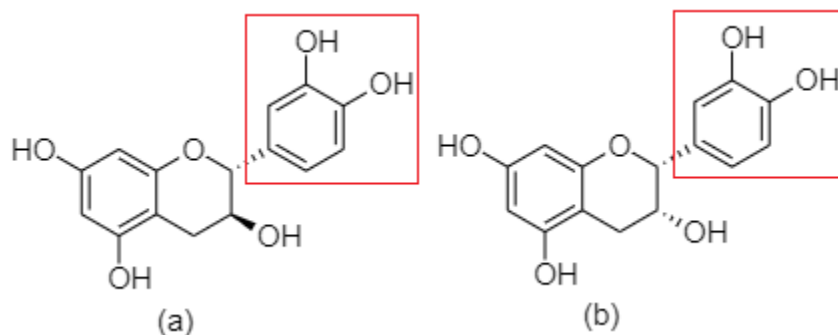


Figura 1.2: Estructuras moleculares de (a) (+) catequina y (b) (-) epicatequina. El recuadro rojo destaca una fracción de la estructura semejante al catecol.

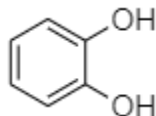


Figura 1.3: Estructura de C

Dentro del grupo de los compuestos no flavonoides se encuentran los ácidos fenólicos, que a su vez se dividen en derivados del ácido cinámico (AC, Figura 1.4a) y derivados del ácido benzoico (AB, Figura 1.4b). Los primeros son principalmente los ácidos hidroxicinámicos que tienen una estructura C₆-C₃. Como ejemplos de este grupo se pueden mencionar a los ácidos cafeico, cumárico, sinápico y ferúlico, especialmente conjugados con ésteres o diésteres del ácido tartárico [4,28-30]. Los ácidos hidroxicinámicos constituyen el tercer grupo más abundante de polifenoles en la uva y se encuentran principalmente en la piel y en la pulpa. Son fácilmente oxidables y están asociados a los procesos de pardeamiento del vino. También son precursores de los compuestos fenólicos volátiles [31]. La concentración promedio detectada de ácidos hidroxicinámicos oscila entre unos 30 y 100 mg/L en vinos blancos y tintos, respectivamente [25], aunque se han reportado concentraciones más altas, del orden de 60 mg/L en vinos blancos y 130 mg/L en vinos tintos [32]. Los ácidos hidroxibenzoicos tienen una estructura C₆-C₁ derivada del AB. Los más abundantes son los ácidos *p*-hidroxibenzoico, gálico, vanílico, gentísico, siríngico, salicílico y protocatéuico [33,34]. Se han reportado contenidos de ácidos hidroxibenzoicos en el vino tinto de hasta 218 mg/L [35].

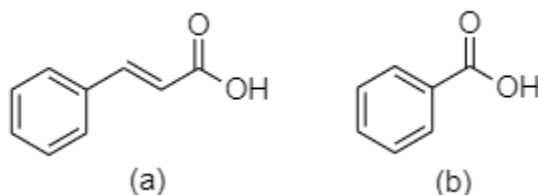


Figura 1.4: Estructuras de a) AC y b) AB

1.2 Los procesos de oxidación avanzada como posible solución

Los procesos que se utilizan actualmente para el tratamiento de las aguas residuales de las bodegas se dividen en cinco categorías: fisicoquímicos, biológicos, filtración y separación por membranas y procesos biológicos combinados con procesos químicos avanzados. Como una alternativa ventajosa frente a los tratamientos físicos, químicos y biológicos convencionales que se realizan en aguas residuales [1,2,36-40], surgen los procesos de oxidación avanzada (POA), que pueden convertir a los contaminantes orgánicos en compuestos menos tóxicos, inocuos o incluso mineralizarlos completamente, y que están centrando una gran atención en los últimos tiempos debido a su potencial eficiencia [38,41-45]. Los procesos fisicoquímicos y biológicos ya se aplican a escala industrial, mientras que los POA se aplican sobre todo a escalas más pequeñas (es decir, a escala de banco y piloto).

Los POA pueden definirse como métodos de oxidación basados en el uso de radicales, especies altamente reactivas, que llevan a la degradación de los contaminantes orgánicos. Estos procesos engloban un amplio grupo de tecnologías que han sido usadas exitosamente en el tratamiento de aguas residuales en las últimas décadas. Incluyen la ozonización directa, tratamiento de ozono y/o H_2O_2 en combinación con UV, Fenton, foto-Fenton, fotocatalisis, entre otros. La fotocatalisis con dióxido de titanio (TiO_2) combinado con el agregado de H_2O_2 o de O_3 es un método convencional de POA para la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ y en la bibliografía existen muchos trabajos sobre remediación de aguas residuales de la industria vitivinícola mediante este método. Como ejemplo, se puede mencionar el trabajo de Agustina y colaboradores [36], en el cual se presenta un sistema de reactor fotocatalítico/fotolítico para la remediación de estas aguas residuales. El rendimiento del tratamiento empleando dicho reactor se estudió en función de variables operativas, tales como la tasa de flujo de gas, el pH y la carga del catalizador (TiO_2). El mayor porcentaje de degradación obtenido fue de alrededor del 84%. En el trabajo de Gimeno y colaboradores [46] se presenta la utilización de fotocatalisis con TiO_2 combinado con ozonización, obteniéndose un aceptable porcentaje de mineralización de los contaminantes empleando un sistema combinado UV-A/visible/ O_3/TiO_2 , demostrando su efecto sinérgico en comparación con la aplicación de los tratamientos en forma individual. También se pueden encontrar trabajos donde combinan POA con otros procesos convencionales, como ejemplo la combinación de reacciones tipo Fenton junto con tratamientos biológicos [38,47], o con la acción de microorganismos aeróbicos [40,48]. Asimismo, se reportan trabajos que vinculan POA con procesos de adsorción utilizando compuestos inorgánicos (arcillas, óxidos metálicos o aluminosilicatos mesoporosos), carbonosos (como el carbón activado), u otro tipo de organismos (algas, almejas de mar) en un proceso conocido como biofiltración [49]. Si bien aplicando las tecnologías nombradas anteriormente los resultados son prometedores, todavía no se ha llegado a reducir la carga orgánica presente de manera considerable.

Los POA basados en el anión radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$, ARS) han generado mucha atención como una solución efectiva para la destrucción de compuestos orgánicos recalcitrantes presentes en el agua, oxidándolos a especies inocuas como CO_2 y H_2O [33,50-60]. En la Figura 1.5 se muestra el número de publicaciones que fueron reportadas versus el año de la publicación y se observa el gran aumento que tuvo la mencionada temática en los últimos 15 años. Los ARSs producidos a través de la activación del anión persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, PS), o del peroximonosulfato (HSO_5^- , PMS), pueden reaccionar con los compuestos orgánicos por transferencia de electrones, por la abstracción de hidrógeno o por mecanismos de adición [61-76]. Las sales de estos aniones son sólidos estables a temperatura ambiente, lo que los hace particularmente ventajosos para su uso, frente a otros oxidantes como por ejemplo el H_2O_2 que es líquido y se degrada con el tiempo. También son fáciles de transportar y almacenar y muy solubles en agua. Uno de los productos de la reacción, el anión SO_4^{2-} , es prácticamente inerte y no es considerado un contaminante dentro de ciertos límites (las descargas límites

admisibles pueden ser ≤ 1000 mg/L para colectoras cloacales y/o descarga al suelo, y no se especifica valor alguno para descarga al mar y/o cuerpo de agua superficial [77].

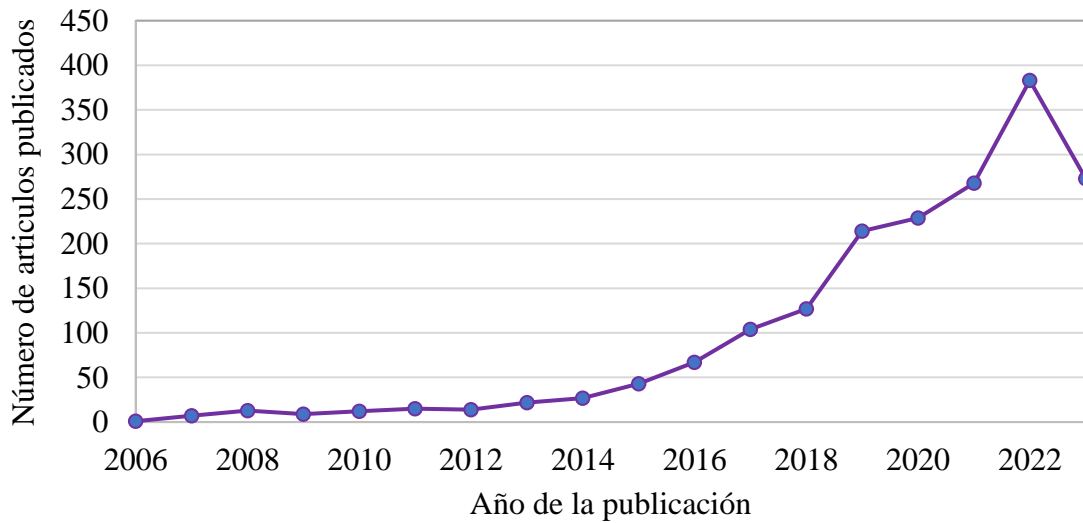


Figura 1.5: Número de artículos aplicando POA basados en ARS

El PMS es el componente activo oxidante de la triple sal conocida comercialmente como Oxone® ($2\text{KHSO}_5 \bullet \text{KHSO}_4 \bullet \text{K}_2\text{SO}_4$). El uso del PMS como agente oxidante tiene algunas ventajas en comparación con el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). En primer lugar, el potencial de oxidación del HSO_5^- ($E^\circ_{\text{HSO}_5^-/\text{HSO}_4^-} = 1,82$ V) es mayor que el del peróxido de hidrógeno ($E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,78$ V), aunque menor que el del $\bullet\text{OH}$ ($E^\circ_{\bullet\text{OH}} = 2,80$ V). El PMS en sí mismo no es un oxidante eficiente ya que su velocidad de reacción es muy baja. Por esa razón es necesario activar el PMS o el PS para generar el $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Existen diferentes metodologías de activación, que esquemáticamente se resumen en la Figura 1.6.

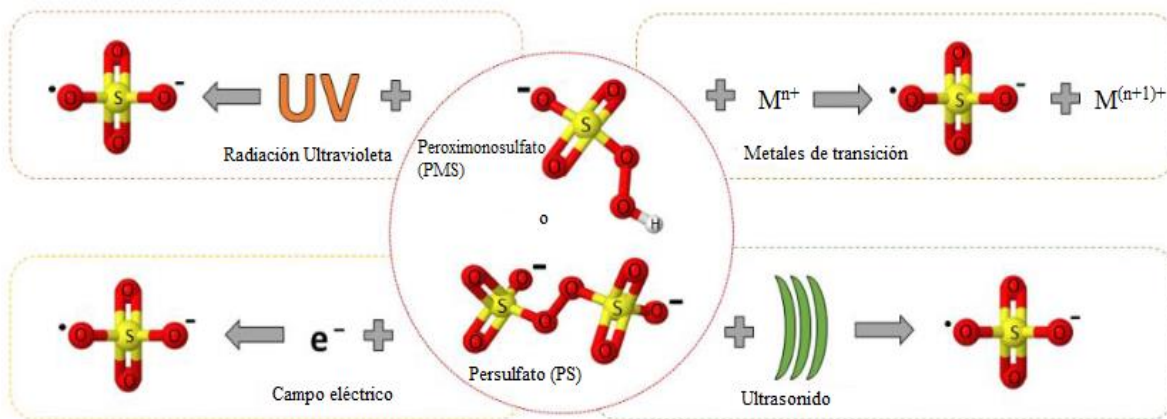
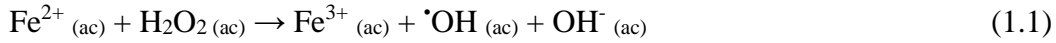
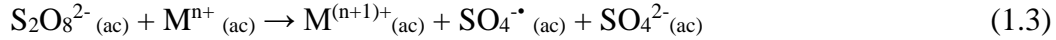
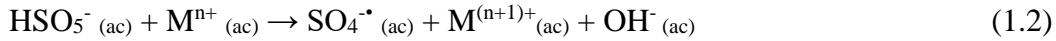


Figura 1.6: Diferentes métodos de activación de los aniones PS y PMS para la generación del $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Fuente: Arellano y colaboradores (2019) [62])

En particular, el uso de metales de transición proporciona una opción interesante de generación de radicales [78]. Quizás el más conocido de estos sistemas sea el reactivo Fenton, que conduce a la generación de radicales hidroxilos según la siguiente reacción (1.1):



Diferentes autores también han informado la activación del PMS y el PS utilizando Fe y otras especies de diferentes metales de transición como cobre, manganeso, níquel y cobalto [60,63,66,79-86] de acuerdo con las siguientes reacciones (1.2) y (1.3) [55].



donde M es un metal de transición.

La combinación del PMS/Fe(II) es uno de las más utilizadas, pero tiene algunas desventajas similares a las del proceso de Fenton, como la lenta regeneración del Fe(II) y la producción de lodos de Fe(OH)₃ [87]. Por el contrario, la activación con Co(II) presenta algunas ventajas en comparación con los tratamientos de Fenton, siendo la más relevante la capacidad de utilizar PMS o PS /Co(II) sin necesidad de ajustar el pH [88,89]. Sin embargo, la liberación de Co(II) en el sistema acuoso puede conducir a una amenaza potencial para los seres vivos y también aumenta el costo operativo debido a la necesidad de mantenimiento de la concentración de iones Co²⁺ para sostener el proceso [90]. Frente a esta problemática, es preferible utilizar catalizadores basados en especies de Co en fase heterogénea, evitando las desventajas de la catálisis homogénea.

1.3 Biocarbón pirolítico como soporte

La elección de un soporte debería basarse en la premisa de emplear un material amigable con el medio ambiente e inocuo para la salud, así como también que sea económico, activo y estable, en términos del potencial lixiviado metálico. En este contexto, el subproducto sólido de la pirólisis de biomasa, de ahora en más mencionado como biocarbón (BC), se presenta como una opción promisoriosa. La biomasa o materia vegetal seca es la materia prima más abundante disponible en la Tierra y se compone de celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa y hemicelulosa contienen diferentes monómeros de azúcar y están muy ligados a la lignina. La biomasa puede emplearse para la producción de biocombustibles, como el bioetanol o biodiesel. Existen diferentes formas para transformar la biomasa en energía aprovechable, entre las que se pueden destacar los métodos termoquímicos (combustión, co-combustión, gasificación, pirólisis), que emplean calor para transformar dicha biomasa.

La pirólisis es un proceso que descompone térmicamente, en un entorno libre de oxígeno, la estructura de los hidratos de carbono de la biomasa generando un residuo sólido carbonoso

(BC), una fracción líquida y vapores de diversos pesos moleculares (Figura 1.7).

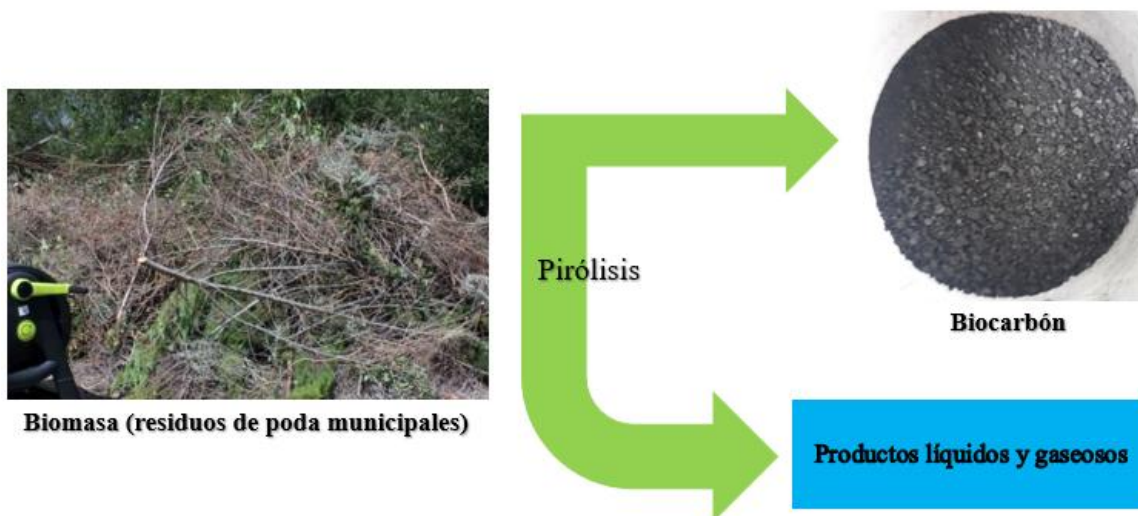


Figura 1.7: Generación de BC mediante la degradación térmica de la biomasa

Bajo este tratamiento térmico en ausencia de oxígeno, la estructura fibrosa de la biomasa cruda se degrada, formando abundantes estructuras porosas, con muchas posibilidades de aplicación. BCs de diferente naturaleza se han utilizado como catalizadores y/o adsorbentes, para la remediación de suelos y aguas [91–102], y también para la producción de combustibles como el biodiesel [103,104]. Se los ha usado como soportes de catalizadores para la eliminación de los NO_x provenientes de los vehículos a motor de combustión [104]. También se destaca su uso en el sector agrícola, añadiéndolo al suelo para mejorar sus propiedades físicas, como la retención de agua y nutrientes [93]. En todos estos trabajos destacan las propiedades químicas y físicas del BC, especialmente su gran superficie de contacto debido a los microporos que se desarrollan durante la pirólisis [105], siendo la temperatura de pirólisis una variable fundamental [106,107] para controlar la estructura del producto final. El BC además posee en su superficie varios grupos funcionales con oxígeno con carga negativa, lo que favorece la adsorción de cationes metálicos [95,108–113].

1.4 Objetivos generales

El objetivo principal de esta tesis es investigar y desarrollar un método económico, amigable ecológicamente y eficaz para el tratamiento y remediación de aguas residuales provenientes de bodegas vitivinícolas a través de POA mediante catálisis heterogénea.

1.4.1 Objetivos específicos

Analizar muestras de aguas residuales provenientes de una bodega del sur de la Provincia de Buenos Aires, ubicada en la localidad de Saldungaray para determinar las propiedades fisicoquímicas y la presencia de contaminantes fenólicos en las mismas.

Desarrollar un método de síntesis de catalizadores económicos y amigables al medio ambiente con alta carga metálica y estabilidad aceptable con respecto al lixiviado de metal.

Caracterizar los materiales preparados mediante diferentes técnicas para conocer sus características morfológicas y estructurales.

Evaluar la eficiencia catalítica de los materiales preparados empleando PS y PMS como agentes oxidantes, primero en la degradación de soluciones de los contaminantes modelos elegidos, y luego en la degradación de las muestras de agua de lavado provenientes de una bodega vitivinícola.

Determinar las relaciones óptimas oxidante/catalizador para obtener la máxima mineralización del líquido de reacción.

Evaluar la actividad de los catalizadores más eficientes, en términos de su capacidad de reutilización en ciclos consecutivos de reacción.

Capítulo 2 - Experimental

2.1 Agua residual de lavado de la industria vitivinícola: tratamiento y caracterización.

Se obtuvieron sendas muestras de aguas residuales provenientes de la bodega Saldungaray (ubicada en zona rural, cuartel 9, a 102 km de la localidad de Bahía Blanca (Figura 2.1)). La toma de muestra fue manual, y fue realizada por personal de la bodega luego del lavado de la máquina despalilladora y de un tanque de almacenamiento de vino Malbec, y enviada a Bahía Blanca en un recipiente plástico.

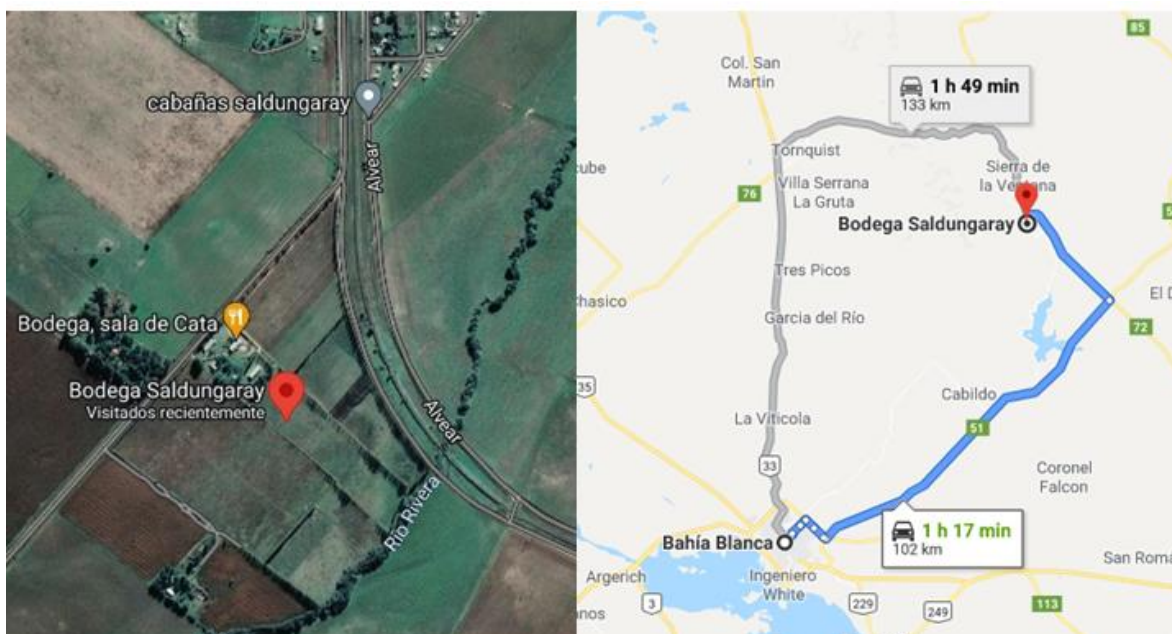


Figura 2.1: foto satelital y recorrido desde Bahía Blanca a la bodega Saldungaray

Ambas muestras se filtraron con un equipo de filtración al vacío dos veces consecutivas utilizando filtros de acetato de celulosa tipo Millipore de 0.47 μm de tamaño de poro. Una vez filtradas, las muestras se centrifugaron para separar totalmente los sedimentos remanentes. Se determinó el pH del líquido filtrado con un pHmetro Orion 250Aplus equipado con un electrodo de pH. La conductividad de las aguas se determinó con un conductímetro digital OAKTON. El contenido de sustancias fenólicas totales, así como la identificación de los polifenoles presentes en las aguas se determinaron en el laboratorio Fares Taie, de la ciudad de Mar del Plata¹. La concentración de sustancias fenólicas se determinó por el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina (método standard 5530 para fenoles) [114].

¹ Laboratorios Fares Taie. (0223) 4104820 Sede central: Rivadavia 3343, Mar del Plata, Provincia Bs. As.

La determinación de polifenoles (ácido indolacético, ácido cumárico, catequinas, epicatequinas, ácido gálico, quercetina y kampferol) se realizó mediante la técnica de HPLC DAD con un límite de detección de 0,010 mg/L.

2.2 Pirólisis de biomasa

La pirólisis de residuos de poda provenientes del Vivero Municipal de la localidad de Coronel Dorrego fue realizada en la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI)² por el grupo de investigación dirigido por la Dra. María A. Volpe. La reacción de pirólisis se llevó a cabo en un reactor de vidrio de flujo descendente equipado con un horno, a 400 °C, bajo una corriente constante de N₂ (Figura 2.2). Se fijó un disco de vidrio poroso en el extremo del reactor para evitar contaminar el producto líquido (bio-oil) con el residuo sólido (BC). En el fondo, se conectó al reactor un baño de agua/hielo para condensar los vapores [115,116]

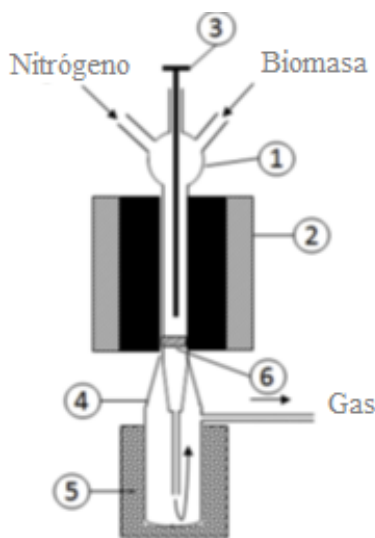


Figura 2.2: Equipo de pirólisis a escala de laboratorio. 1) reactor de vidrio de flujo descendente; 2) horno; 3) termocupla; 4) condensador; 5) baño de agua/hielo; 6) disco poroso de vidrio. Imagen sacada de Casoni y colaboradores. [116]

2.2.1. Prelavado del BC crudo

El BC crudo, tal como fue recibido, presenta un alto contenido de OH⁻, por lo que su contacto en agua provoca un aumento significativo en el pH de la suspensión resultante. Es por esta razón que el material carbonoso se lavó exhaustivamente hasta obtener valores de conductividad en las aguas provenientes del lavado similares a la del agua destilada utilizada. El BC lavado se utilizó posteriormente como soporte para la preparación de los diferentes catalizadores metálicos.

² Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI (CONICET-CCTBB), Camino La Carrindanga Km 7, 8000, Bahía Blanca, Argentina

2.3 Preparación de los catalizadores soportados sobre BC lavado

A continuación, se detallan las diferentes metodologías de preparación de los catalizadores empleadas en esta tesis, teniendo en cuenta el objetivo de obtener catalizadores metálicos activos y estables (en términos de lixiviado metálico) hacia la degradación de los contaminantes de interés.

Método 1 – Impregnación directa - Este método consistió en colocar BC lavado en contacto con soluciones acuosas de MSO_4 (M es el metal de interés en estado de oxidación +2) en una relación en masa M:BC = 1:1. Para esta relación, se partió de 1,00 g de BC, y 4,97 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, bajo agitación mecánica constante, a 90 °C, en reflujo durante 6 horas. Los materiales preparados se filtraron, se lavaron con agua destilada y se secaron a temperatura ambiente. Los catalizadores preparados por este método se nombraron BC1M.

Método 2 – Hidrotermal alcalino - Este método se basó en una modificación de la síntesis de Vinayagam y colaboradores [¹¹⁷]. Consistió en agregar a una suspensión de BC en agua destilada la masa correspondiente del sulfato del metal seleccionado (MSO_4), en una relación en masa, M:BC = 1:1, bajo agitación mecánica constante. Posteriormente, se ajustó el pH a 10, mediante el agregado de una solución de NaOH 3M, con agitación constante. La suspensión resultante se colocó en estufa, en un reactor autoclave a 150 °C durante 8 horas. El reactor utilizado (Parr Instrument Company[®]) consiste en un recipiente de teflón removible de 125 mL, con cuerpo de acero inoxidable. Posee tapa a rosca con seis tornillos (Figura 2.3). Un resorte de onda expandible mantiene una presión continua dentro del recipiente durante el ciclo de enfriamiento, ya que las partes de teflón de otro modo podrían relajarse y producir fugas. Luego el sólido obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se dejó secar a temperatura ambiente. Los catalizadores preparados con este método se denominaron BC2M.

Método 3 – Hidrotermal - Este método es similar al *Método 2*, pero se desarrolló sin ajuste de pH. El único catalizador preparado mediante este método está conformado por especies de Ni y el material se nombró como BC3Ni.

Método 4 – Pretratamiento ácido - Este método implicó una etapa de activación previa del BC mediante tratamiento con HNO_3 concentrado, a 160 °C durante 4 horas, y posterior impregnación con una solución metálica, en las mismas condiciones descritas en el *método 1*. El único catalizador preparado mediante este método está conformado por especies de Co y el material se nombró como BC4Co.



Figura 2.3: Reactor Parr® de 125 mL

2.4 Caracterización de los materiales obtenidos

Tanto el BC utilizado como soporte como los catalizadores preparados se caracterizaron a través de diferentes técnicas:

- *Espectroscopía de absorción atómica (EAA)*

Mediante esta técnica se cuantificó el contenido metálico real de los catalizadores preparados. Las muestras se obtuvieron realizando una digestión de aproximadamente 50 mg de sólido con una mezcla de HNO₃ (63% m/m) / HCl (37% m/m) / H₂O₂ (30%). Para ello se utilizó un recipiente para disgregación ácida de teflón de alta resistencia de 23 mL en un cuerpo exterior sólido de acero. La mezcla se colocó en una estufa a 160 °C durante 6 horas. El contenido metálico sobre las muestras disgregadas se determinó en un Espectrómetro GBC Avanta B-932, empleando una llama aire:acetileno en una relación 8:2. Se realizaron curvas de calibrado a partir de soluciones standard de 100 ppm para cada metal en un intervalo de concentraciones: Co²⁺ 2-9 ppm; Cu²⁺ 1-5 ppm; Fe²⁺ 0,5-9 ppm; Mn²⁺ 1-5 ppm, Ni²⁺ 1,5-8 ppm.

- *Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)*

Se registraron los espectros de infrarrojo para identificar cualitativamente los grupos funcionales presentes en las muestras de BC y en los catalizadores preparados mediante FTIR-NIR (Thermo Scientific Nicolet iS50) en la región 400–4000 cm⁻¹. Las muestras se dispersaron junto con KBr de calidad espectroscópica en una relación 1:100.

- *Difracción de rayos X (DRX)*

Las propiedades estructurales de los materiales se analizaron por difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro X'Pert Pro Panalytica con radiación de Cu K α (λ 1,54 Å; 40 mA; 45 kV). Las muestras se tomaron usando un portamuestra de vidrio y sin monocromador. Los datos se colectaron en un rango de 2 θ de 10-80° con un tamaño de paso de 0.01313°, con un detector PIXcel3D. Los perfiles DRX fueron registrados por el Dr. Fernando Prado en el IFISUR.

- *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

Las mediciones XPS se realizaron en un espectrómetro PHI 548 utilizando una radiación de Mg K α a 250 W y 20 mA. Los espectros se tomaron a una energía de paso de 50 eV, con una resolución global de 0,5 eV. La presión en la cámara principal fue superior a 1×10^{-9} Torr. La energía de enlace de C1s se tomó como referencia de carga fijada en 284,8 eV. El registro XPS de las muestras fueron realizados por el Dr. Miguel Sánchez en el IFISUR.

- *Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)*

La topografía superficial de los catalizadores y del BC lavado se observó utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB) con un microscopio Zeiss Evo 10. Las muestras se metalizaron previamente con Au. La recolección de las imágenes fue llevada a cabo por el Dr. German Prieto en el IFISUR.

Los espectros del análisis EDS también se realizaron con el microscopio Zeiss Evo 10.

- *Análisis elemental (AE)*

El análisis elemental de C, N, H se realizó con un analizador elemental CE440 en el laboratorio instrumental de uso compartido (LIUC) del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur (UNS). El equipo consta de un horno donde se combustiona la muestra durante 90 segundos. Para la determinación se pesaron aproximadamente 1,5 mg de muestra. La incertidumbre en la determinación fue $\pm 0,40$ % y el límite de detección (LD) de 1 μ g para cada uno de los elementos determinados.

- *Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR)*

Mediante EPR se evaluó la presencia de radicales libres persistentes (RLPs) tanto en BC como en algunos catalizadores. Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker EMX equipado con un modo de cavidad dual (modelo ER 4116DM) y un criostato Oxford Instruments de flujo continuo. La frecuencia de microondas fue de 9,3 GHz, con una amplitud de modulación de 0,2 G y una potencia de 15 dB. La recolección de los espectros se llevó a cabo por el Dr. Carlos Brondino, en el Departamento de Física de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional del Litoral (UNL).

- *Isotermas de adsorción de N₂*

Esta técnica se utilizó con el fin de determinar el área BET, el volumen y el diámetro de poro del BC lavado y de los catalizadores preparados. Para ello se empleó un equipo analizador de superficies Quantacrome modelo Autosorb iQ. A las muestras se les realizó un pretratamiento térmico y de vacío sometiénolas a 150 °C y 1×10^{-2} Torr durante 12 horas en una celda de análisis de vidrio. Se cubrió el rango de datos de volumen de N₂ adsorbido en el rango de presiones relativas $P/P_0 = 1 \times 10^{-4}$ a 1. El área BET se calculó aplicando el método

Brunauer–Emmett–Teller (BET). Para encontrar la distribución de tamaños de poro, se ajustaron los datos de la isoterma de adsorción y desorción con el modelo BJH (Barrett-Joyner-Halenda). La caracterización de las muestras mediante esta técnica fue llevada a cabo en la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) por el Dr. Martín Piqueras.

- *Potencial Z y radio hidrodinámico medio*

Se empleó un equipo Malvern Zetasizer para medir el potencial Z (ξ) y el diámetro hidrodinámico medio de las partículas por dispersión dinámica de la luz a pH ácido y neutro. Para ello, se prepararon suspensiones con agua miliQ a pH 7,6-8,0 (1 mg de material en 10 ml), seguidas de 30 minutos dentro de un baño de ultrasonido Testlab. Esta técnica se realizó en el LIUC del Departamento de Química de la UNS.

2.5 Ensayos de estabilidad de los catalizadores preparados

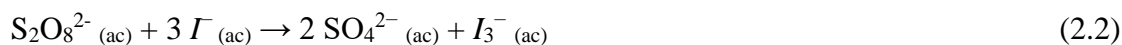
Se realizaron ensayos de estabilidad de los catalizadores a valores de pH 2,5 y 7, a través de medidas del lixiviado de los iones metálicos, determinadas por EEA sobre los líquidos residuales de las reacciones. En un ensayo tipo se colocó una masa determinada de catalizador en un reactor con agua, manteniendo las mismas condiciones que se utilizaron en las experiencias de degradación. El reactor se termostató a 30 °C y el pH se ajustó a los valores deseados con soluciones de H₂SO₄ o NaOH 1 M. A intervalos de tiempo prefijados se tomaron alícuotas, sobre las que se determinó el contenido metálico por EEA.

2.6 Evaluación catalítica de los catalizadores preparados

La actividad catalítica de los materiales obtenidos se evaluó en la degradación oxidativa de tres contaminantes orgánicos modelo: AB, AC y C. Se eligieron los dos primeros como representativos de compuestos fenólicos no flavonoides, mientras que se optó por el C como representativo de moléculas más complejas como las catequinas. Como agentes oxidantes, se emplearon Oxone® (fuente de PMS) y K₂S₂O₈ (fuente de PS).

Se prepararon soluciones acuosas de AB (30 ppm), AC (20 ppm) y C (50 ppm). La elección de las concentraciones de las soluciones se ajustó a partir de los espectros UV-Visible en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 600 nm cuando las bandas de los contaminantes en $\lambda_{\text{máx}}$ se observaron de forma clara. También se consideraron reportes bibliográficos donde se utilizaron concentraciones similares para estudiar la degradación de dichos contaminantes a través de POA [118–128]. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio conteniendo 75 mL de la solución a tratar a 30 °C (para la degradación del C, el rango de pH fue de 2,9-3,1; para la degradación del AB, el rango de pH fue de 2,3-2,9; y para la degradación del AC, el rango de pH fue de 2,5-2,9). El oxidante y el catalizador se añadieron a la solución inicial, bajo agitación mecánica constante, con un agitador magnético. Para los catalizadores de Fe soportados sobre BC, las experiencias se realizaron en un agitador orbital ya que presentaron un comportamiento magnético evidente. Se tomaron alícuotas de la suspensión (3 mL) con jeringa, y se filtraron inmediatamente a través de filtros de membrana de acetato de celulosa

(tamaño de poro 0,22 μm) durante intervalos de tiempo prefijados, y hasta 240 minutos de reacción. En algunos casos, se obtuvieron alícuotas a las 24 horas de reacción. Se monitoreó el avance de las reacciones por espectroscopia UV-Visible, en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 600 nm. Se controló la presencia de los contaminantes observando las bandas de absorción principales de AB ($\lambda_{\text{máx}} = 228 \text{ nm}$), C ($\lambda_{\text{máx}} = 275,5 \text{ nm}$) y AC ($\lambda_{\text{máx}} = 274,5$). Se midió el pH y el contenido de oxidante remanente en cada experiencia a través de medidas colorimétricas durante y al finalizar la reacción. Estas medidas colorimétricas están basadas en la reacción de los aniones PMS (HSO_5^-) y PS ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) con el anión I^- (Ec. 2.1 y Ec. 2.2). El complejo de color formado presenta una banda de absorción con un máximo a 352 y 395 nm. para PS y PMS, respectivamente, por lo que puede medirse por espectrometría UV-Visible [^{129,130}].



Asimismo, se realizaron experiencias control para evaluar el poder de degradación de los oxidantes estudiados (contaminante + oxidante sin catalizador), la potencial actividad catalítica del soporte BC (contaminante + oxidante + soporte libre de metal) así como también la capacidad de adsorción de soporte y catalizadores preparados (contaminante + catalizador, contaminante + soporte, en ausencia de oxidante). Se ajustaron los parámetros óptimos para la reacción de degradación (dosificación de catalizador, relación catalizador: oxidante: contaminante, temperatura de reacción).

2.7 Cuantificación del carbono orgánico total

Se cuantificó el carbono orgánico total (COT) sobre los líquidos residuales de reacción, con el fin de determinar la eficiencia catalítica en términos del grado de mineralización de los contaminantes (esto es, la transformación a CO_2 y H_2O) utilizando un analizador TOC-LCPH/ NPC (Shimadzu). En este equipo, la muestra líquida es aspirada y arrastrada por aire hasta un horno en donde se quema en presencia de un catalizador de Pt, de modo que todo el carbono orgánico se convierte en CO_2 . La concentración de COT se determina a partir de una curva de calibrado de disoluciones standard de hidrogenoftalato de potasio.

El grado de mineralización de los contaminantes fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de mineralización} = \left(\frac{\text{COT}_0 - \text{COT}_t}{\text{COT}_0} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

donde COT_0 (ppm) es el carbono orgánico total inicial y COT_t (ppm) es la concentración de carbono orgánico de carbono orgánico al tiempo de reacción t.

2.8 Reúso de los catalizadores

Los catalizadores que resultaron estables en términos de lixiviado metálico y eficaces en la mineralización del/de los contaminante/s se evaluaron en ciclos de uso sucesivos. Para ello, en una experiencia típica el sólido se separó del líquido residual de la reacción, se lavó con agua destilada y se dejó secar al aire antes de ser utilizado en el próximo ciclo. Cada experiencia se desarrolló manteniendo constante la relación en masa oxidante: catalizador: contaminante y bajo las mismas condiciones de temperatura y pH.

2.9 Identificación de las especies reactivas de oxígeno (ERO)

2.9.1. Identificación de especies radicalarias $\bullet\text{OH}$ y $\text{SO}_4\bullet$

Para identificar las principales especies radicalarias responsables de las degradaciones de los compuestos orgánicos, se llevaron a cabo reacciones de degradación empleando el catalizador más estable, en las mismas condiciones descriptas anteriormente, con la adición de alcohol terbutílico (t-BuOH) o etanol (EtOH), en una relación molar alcohol: oxidante = 600:1. La cantidad del alcohol elegida se agregó al reactor antes de la adición del catalizador y el oxidante. Los alcoholes t-BuOH y EtOH son los agentes atrapadores de radicales más usados, en base a las diferentes constantes de velocidad de reacción con los radicales $\text{SO}_4\bullet$ y $\bullet\text{OH}$ respectivamente (t-BuOH: $k\bullet\text{OH} = 6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k\text{SO}_4\bullet = 4.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; EtOH: $k\bullet\text{OH} = 1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k\text{SO}_4\bullet = 1.6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ya que el t-BuOH reacciona de forma más rápida con los radicales $\bullet\text{OH}$ que con $\text{SO}_4\bullet$, mientras que el EtOH reacciona de forma similar con ambas especies radicalarias [63].

2.9.2. Identificación de $^1\text{O}_2$

Además de la oxidación mediante los radicales libres $\bullet\text{OH}$ y $\text{SO}_4\bullet$, también se ha comprobado la formación de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) en determinados materiales, para verificar si la degradación de los contaminantes podía ocurrir a través de un mecanismo no radicalario [75,76,83]. El $^1\text{O}_2$ es un oxidante suave y selectivo y es resistente a los alcoholes saturados (metanol, MeOH o t-BuOH) [131]. El $^1\text{O}_2$ presenta un efecto isotópico cinético con el solvente ya que el tiempo de vida del $^1\text{O}_2$ en el D_2O ³ es mayor que en el H_2O [132], de esta forma, si la degradación de determinado compuesto en D_2O es mayor que en H_2O se puede afirmar que se genera $^1\text{O}_2$ en el medio de reacción [133].

³ El reactivo D_2O fue provisto por la Empresa Neuquina de Servicios de Ingeniería Sociedad del Estado (ENSI SE) Ruta 237 – km. 1278. Provincia de Neuquén. www.ensi.com.ar

Capítulo 3 - Catalizadores de hierro soportados sobre BC

3.1 Introducción

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre [134]. Puede presentar varios estados de oxidación (0, +2 y +3) y forma parte de diferentes compuestos, tanto naturales como sintéticos. Cuando está combinado, el Fe se encuentra en su estado trivalente en la mayoría de los casos (Fe^{3+} (ac), FeOOH (s), Fe_2O_3 (s)). En compuestos como FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y FeS_2 se encuentra en estado de oxidación +2, y eventualmente existe formando parte de compuestos con estados de oxidación mixtos (Fe_3O_4). La utilización de compuestos de Fe como catalizadores permite trabajar dentro de los límites de una química sostenible y respetuosa con el medio ambiente. Es por esto que la búsqueda en general se orienta al desarrollo de materiales en donde el Fe reemplace a otros metales, más tóxicos y menos económicos, que son utilizados como catalizadores para diferentes reacciones.

Los catalizadores a base de hierro han sido muy utilizados para la conversión de energía [135], para la reducción de metales pesados [136], para la eliminación de compuestos clorados [137] y para la oxidación y reducción catalítica de distintos contaminantes orgánicos [138-140], entre otros. Luo y colaboradores presentaron una revisión completa sobre la aplicación de distintos materiales de Fe, tanto naturales como sintéticos, como catalizadores en diferentes tipos de POA para el tratamiento de aguas residuales [141]. En particular, las investigaciones centradas en catalizadores a base de Fe empleados en POA se orientan a su aplicación en procesos de tipo Fenton (ya mencionado en el Capítulo 1, Sección 1.2), como la activación de peróxidos y la ozonización para el tratamiento de aguas residuales [142-145]. En lo que respecta a la activación de otros oxidantes para generar ERO, Karim y colaboradores han presentado una exhaustiva revisión sobre el sistema PS/catalizadores de Fe, tanto en fase homogénea como heterogénea, para la eliminación de contaminantes orgánicos, haciendo énfasis en el mecanismo de activación del oxidante [146]. Asimismo, se ha reportado que el Fe(II) tiene un gran potencial en la activación del PMS y PS para la degradación de bifenilos policlorados, como también de colorantes azoicos, presentes en sistemas acuosos y sedimentarios [70,147]. Shen y colaboradores utilizaron lodos de Fe compuestos mayoritariamente de Fe_2O_3 para la activación del PMS en la degradación de tetraciclina y reportaron una mineralización casi del 90 % del contaminante a las 24 horas de reacción [148]. También se ha informado el uso de distintos tipos de BCs como soportes de catalizadores de Fe para la degradación de diferentes contaminantes. Por ejemplo, Li y colaboradores obtuvieron catalizadores a partir de la pirólisis de aserrín junto con limaduras de hierro y los utilizaron para la activación de PS en la degradación de bisfenol A [101]. Zhu y colaboradores reportaron la síntesis de un material compuesto por distintos sulfuros de hierro (FeS_2 , FeS y Fe_3S_4) soportados en un BC y lo utilizaron en la activación de PS para la remoción de benceno presente en suelos y en aguas subterráneas [149]. Zeng y colaboradores reportaron la preparación de un material magnético a partir de la pirolisis de hojas de plátano junto con lodos contenedores de Fe y lo utilizaron para activación catalítica del PS en la degradación de tetraciclina donde obtuvieron

un porcentaje de remoción del 80 % del contaminante, incluso hasta en un tercer ciclo de uso del catalizador [150]. Por otro lado, Zhang y colaboradores reportaron la preparación de un catalizador de Fe⁰ soportado sobre un BC obtenido de la pirolisis de bagazo, y su aplicación exitosa en la remediación de aguas contaminadas con hidrocarburos totales del petróleo utilizando PS [96].

Todos los trabajos descritos han sido reportados en los años 2022 y 2023, lo que demuestra el creciente interés que ha tomado este tema de investigación. Es por esto que en este capítulo se reporta la preparación de catalizadores de Fe soportado sobre BC para su uso en la degradación de AB, AC y C mediante POA en fase heterogénea.

3.2 Síntesis, caracterización y actividad catalítica de BC1Fe

3.2.1 Síntesis

La carga del metal sobre el BC se realizó por el método 1 (Capítulo 2, apartado 2.3).

3.2.2 Caracterización

En la Tabla 3.1 se resumen las propiedades fisicoquímicas tanto del catalizador BC1Fe como del BC empleado como soporte.

La relación H/C es un indicador de la estructura carbonosa del BC, y brinda información sobre su estabilidad [151]. Los materiales con bajos valores de H/C (menores a 0,7) se caracterizan por tener estructuras de tipo gráficas (hollín, carbón negro, carbón activado, etc.). Estos materiales presentan una mayor estabilidad en comparación con la biomasa sin pirolizar, que tienen valores altos de H/C y tienden a degradarse con el paso del tiempo. Es por esto que se espera que el BC y el catalizador BC1Fe presenten valores bajos de H/C y que sean estables, lo cual se condice con los valores obtenidos en los materiales preparados en esta etapa [152]. El contenido total de nitrógeno en un BC depende de dos factores: el tipo de biomasa y la temperatura de la pirólisis. Los valores obtenidos concuerdan con los reportados en bibliografía [153].

En general, el potencial Z de un BC puede variar mucho dependiendo de la temperatura y atmósfera en la que fue realizada la pirólisis, también al variar el pH y si, además, su superficie se modifica por impregnación con sustancias inorgánicas [154]. Esto se ve reflejado en los valores presentados en la Tabla 3.1, donde se observa una disminución en los valores de potencial Z del catalizador con respecto al soporte lavado. Se reportan valores negativos de potencial Z, en coincidencia con otros trabajos reportados sobre diferentes BCs, tanto crudos como impregnados con diferentes metales [155–157]. Según Xu y colaboradores, los valores negativos de potencial Z en los BCs se atribuyen a los grupos funcionales superficiales -COOH y -OH [155].

El radio hidrodinámico de BC1Fe aumenta ligeramente si se compara con el BC lavado. A su vez, ambos valores presentan un ligero aumento con respecto a aquellos reportados en la

bibliografía, en particular los correspondientes a un BC proveniente de la pirolisis de bagazo de la caña de azúcar (133-333 nm) [158].

Con respecto a la conductividad, el aumento observado en el catalizador BC1Fe respecto al BC lavado se atribuye al desprendimiento de iones que no se encontraban fuertemente coordinados a la superficie del material.

El área del catalizador BC1Fe (aprox. 12 m²/g) y del BC (aprox. 7 m²/g) son del mismo orden de magnitud. Estos valores son bajos especialmente si se comparan con otros trabajos reportados en bibliografía, donde se pueden encontrar valores de entre 100 y 550 m²/g para BCs obtenidos mediante la pirolisis de cañas de azúcar, fibras de coco y/o de sedimentos conteniendo minerales de hierro [113,159-161]. Tran y colaboradores [162], por otra parte, describen la preparación de un BC derivado de glucosa, sacarosa y xilosa mediante dos pasos: carbonización hidrotérmica a 190 °C y calcinación a bajas temperaturas (200-325 °C). Estos autores reportan valores de área superficial del mismo orden de magnitud (entre 15 y 22 m²/g) de los obtenidos para BC1Fe.

Tabla 3.1: Propiedades fisicoquímicas de BC y de BC1Fe.

	BC	BC1Fe
Contenido metálico (% m/m)	-----	6,650
C (%)	66,61	63,73
N (%)	1,490	1,102
H (%)	2,780	2,422
Relación molar H/C	0,501	0,461
Potencial Z [mV]	-33,21	-25,03
Radio hidrodinámico [nm]	405,1	416,4
Conductividad [mS/cm]	0,018	0,031
Área [m ² /g]	7,131	11,91
Volumen de poro [cm ³ /g]	0,021	0,028
Radio medio de poro [nm]	0,468	0,519

Los patrones de DRX del soporte BC y del catalizador BC1Fe se muestran en la Figura 3.1. El BC presenta picos característicos en 14,9° y 24,3° relacionados con la celulosa en su forma cristalina [163,164]. El pico agudo en 26,6° se debe a la presencia de SiO₂ [164]. En 29,4° se

observó un pico característico de CaCO_3 atribuible al tratamiento de la biomasa previo a la pirólisis [115].

El perfil de DRX de BC1Fe, además de los picos correspondientes al BC, presenta picos a $11,7^\circ$, $15,1^\circ$ y $20,7^\circ$; los dos primeros son atribuibles a la formación de especies de tipo ferricopiapita (JCPDS 28-497) [165], mientras que el último es indicativo de la presencia de un oxohidróxido de hierro de tipo goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (JCPDS 29-713).

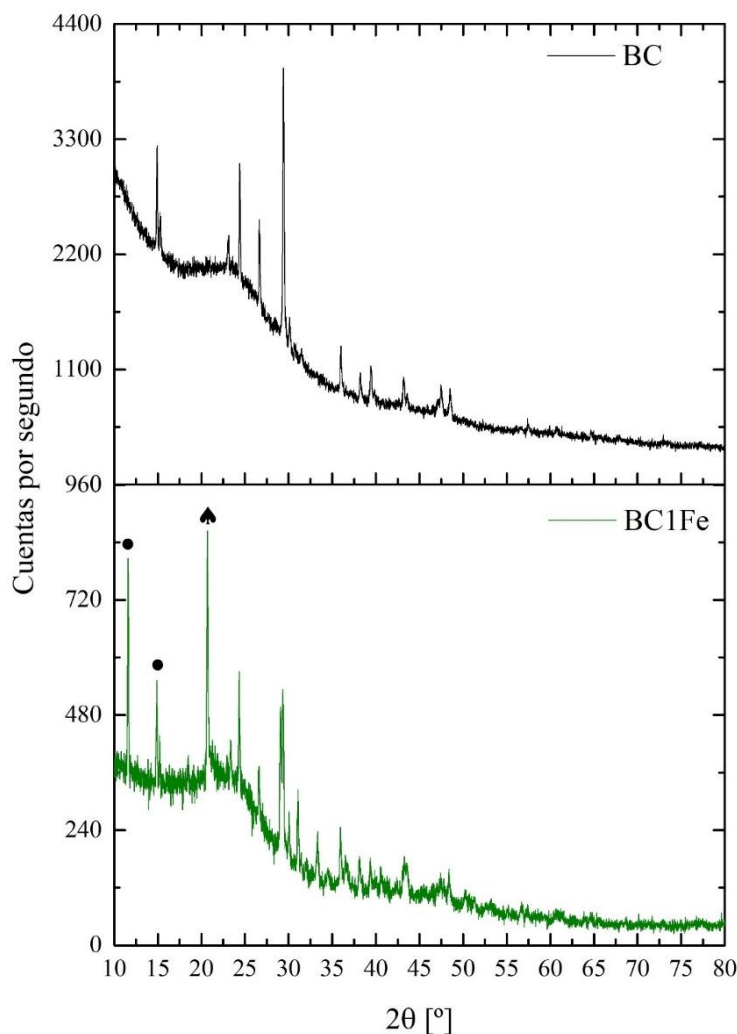


Figura 3.1: DRX de BC y BC1Fe. Los símbolos se atribuyen a: \blacktriangle ferricopiapita. \bullet $\alpha\text{-FeOOH}$

Los espectros FTIR del BC y del BC1Fe se muestran en la Figura 3.2. En ambas muestras están presentes las bandas típicas atribuidas a carbonos aromáticos. En el soporte BC y en el BC1Fe (con menor intensidad) se observa la banda a 780 cm^{-1} , debida al estiramiento del enlace C-H. También aparece la banda alrededor de 1440 cm^{-1} (estiramiento C-C) que puede atribuirse a compuestos aromáticos y en 1580 cm^{-1} con un pequeño hombro cercano a los 1700 cm^{-1} respectivamente debido al estiramiento C=C y C=O [166]. La banda que aparece alrededor de 1380 cm^{-1} puede asignarse a la vibración simétrica de estiramiento del enlace

C-O. Las bandas en 882 cm^{-1} (BC), 877 cm^{-1} (BC1Fe), 800 cm^{-1} (BC) y 794 cm^{-1} (BC1Fe) representan la deformación fuera del plano de los enlaces aromáticos C-H y también, pueden asignarse a los enlaces aromáticos C=C o C=N. En BC1Fe se observa una banda en 1120 cm^{-1} atribuibles a las vibraciones O-S del anión SO_4^{2-} . La banda en 1143 cm^{-1} puede atribuirse a las vibraciones de flexión en el plano de los enlaces O-H y las dos bandas en 595 y 669 cm^{-1} debido a las vibraciones fuera del plano de los enlaces O-H que pueden deberse a la presencia de FeOOH [167]. Las bandas situadas en 604 , 669 y en 1040 cm^{-1} presentes en el BC1Fe pueden atribuirse a vibraciones de estiramiento del enlace O-Fe [168,169].

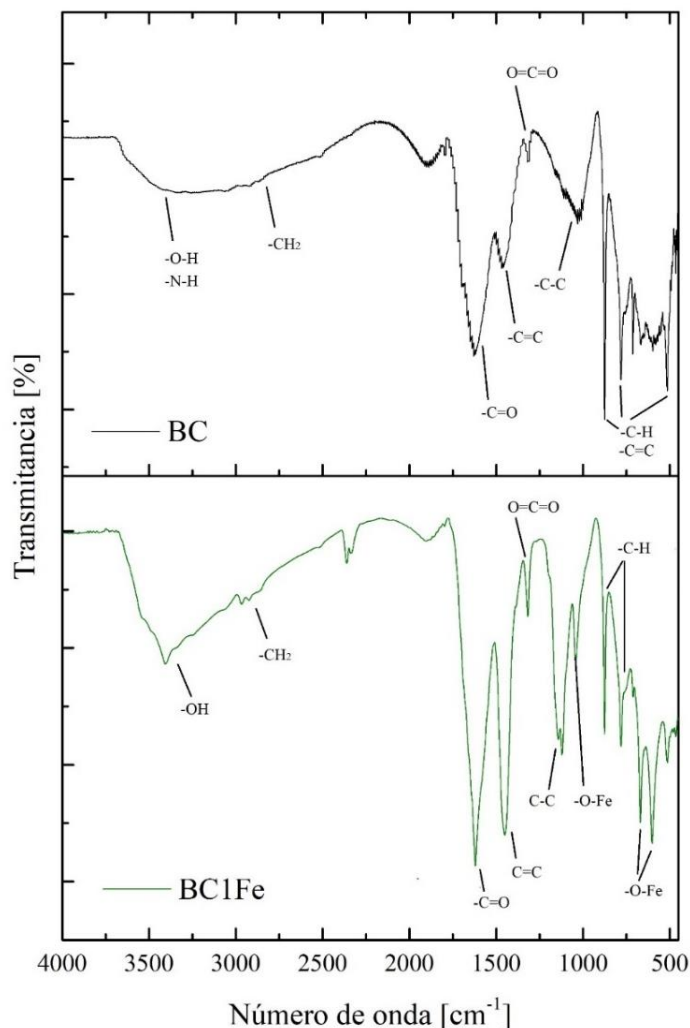


Figura 3.2: FTIR de BC y BC1Fe

En la Figura 3.3 se presenta el espectro XPS completo del BC1Fe. El análisis detallado de la señal espectral en la región de Fe 2p se muestra en la Figura 3.4. Se observan señales que corresponden a contribuciones de especies de Fe^{2+} y Fe^{3+} , como la ferricopiapita ($\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6\text{O}(\text{OH})\cdot 20\text{H}_2\text{O}$) y oxohidróxidos de Fe^{3+} (FeOOH) [170,171]. Estos resultados confirman la presencia de especies tipo goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) ya identificadas por DRX (Figura 3.1). Se observa una señal en $284,9\text{ eV}$ característica del C1s, correspondiente a los enlaces

C-C/C-H. Del análisis pormenorizado de esta región (Figura 3.5), se desprende la presencia de contribuciones de menor intensidad, indicativas de la presencia de C formando parte de enlaces C=C (283,8 eV), C-C (284,6 eV), C-O/C=O (285,6 eV) y -COO (288,4 eV) [172,173]. Adicionalmente, del análisis de los espectros XPS en la zona de energías de enlace atribuibles al oxígeno (Figura 3.6) se observaron señales indicativas de la presencia de las especies FeO (530,2 eV), C=O/C-O (531,7 eV) y O-H (532,6 eV) [173]. Por último, también se observó un pico en 347,0 eV atribuible a la presencia de CaO en la superficie del catalizador [174].

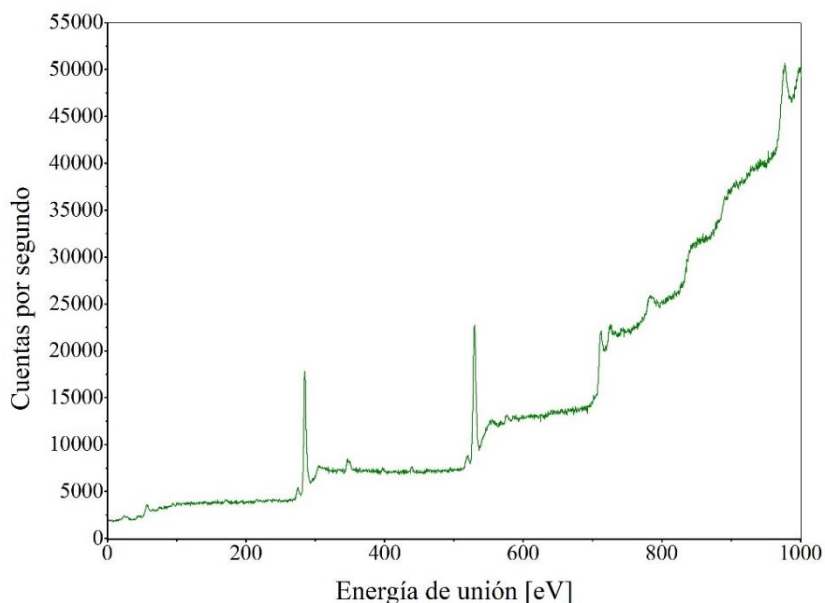


Figura 3.3: XPS completo de BC1Fe

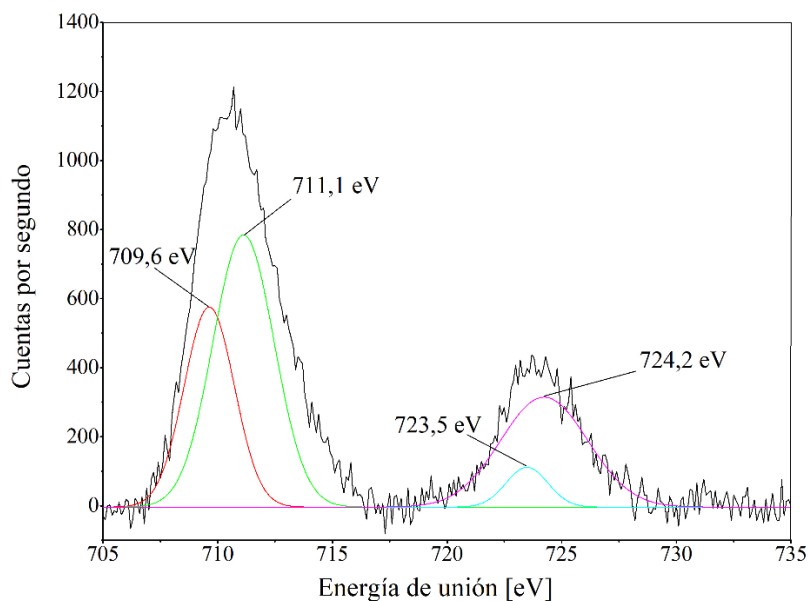


Figura 3.4: XPS de BC1Fe ampliado en la zona de las energías de unión del metal

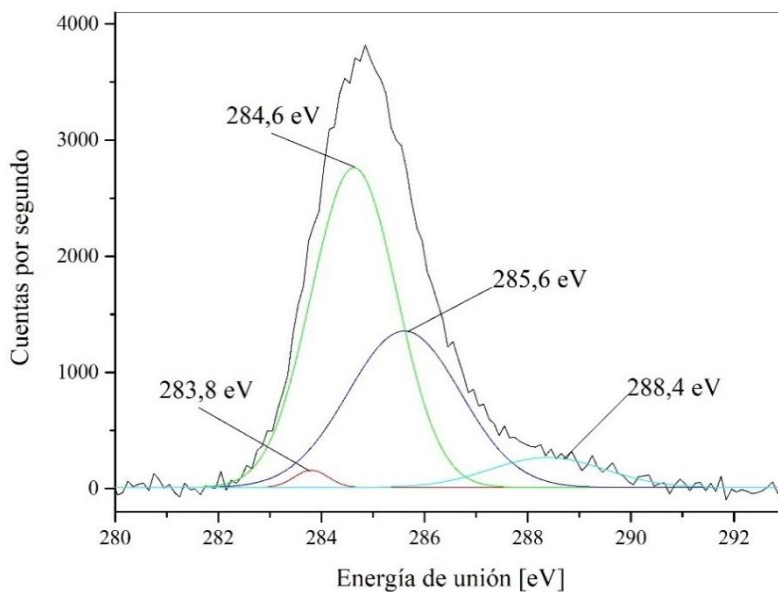


Figura 3.5: XPS de BC1Fe ampliado en la zona de las energías de unión del Cls

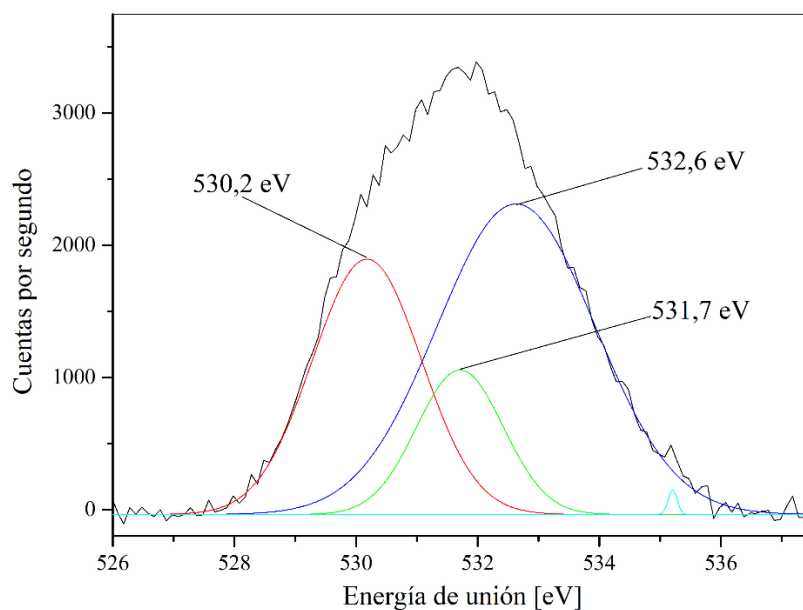


Figura 3.6: XPS de BC1Fe ampliado en la zona de las energías de unión del O1s

En las micrografías MEB (Figura 3.7) se puede ver que las estructuras tanto del soporte BC como del catalizador BC1Fe son microporosas [175].

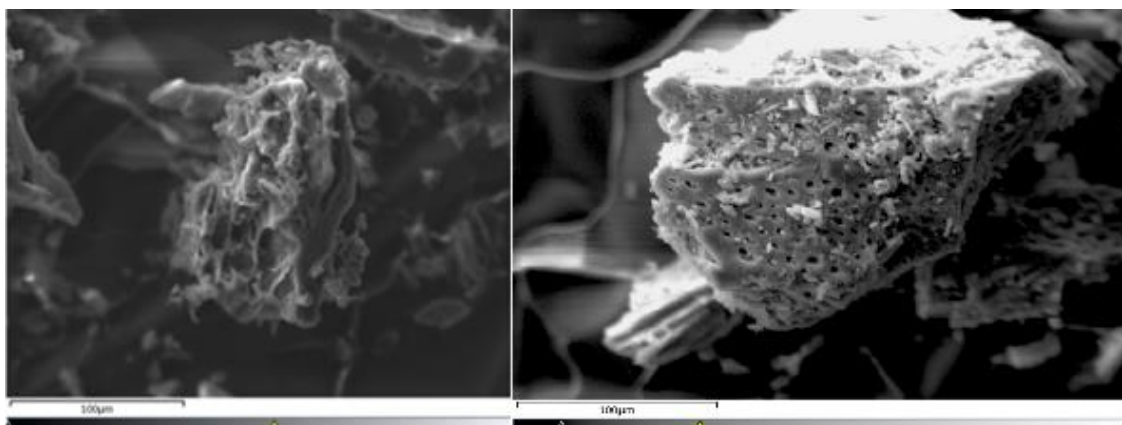


Figura 3.7: Micrografías SEM de BC lavado (izq.) y BC1Fe (der.). Magnificación 1,00 KX

Los espectros EDS del BC y BC1Fe se presentan en el anexo A. Las imágenes muestran que, en el campo analizado, el Fe está disperso de manera no uniforme sobre la superficie, y el porcentaje atómico (5,4%) es coincidente con el contenido metálico determinado por EAA.

3.2.3 Análisis de estabilidad y actividad catalítica del BC1Fe

Se llevaron a cabo ensayos de estabilidad, en términos del lixiviado de metal, del catalizador BC1Fe a pH 2,5 y 7,0. Estas condiciones se eligieron debido a que el agregado de Oxone[®] (fuente de PMS) disminuye el pH del medio de reacción, mientras que el agregado del oxidante PS no modifica la acidez de la solución inicial. En Tabla 3.2 se observan los valores de lixiviado metálico obtenidos. Estos valores reflejan que el material preparado es muy estable a los pHs estudiados, por ende, presenta potencial para ser aplicado como catalizador para la degradación de contaminantes orgánicos potencialmente recalcitrantes mediante POA.

Tabla 3.2: Lixiviado (% mg metal lixiviado / mg metal total) de BC1Fe

Lixiviado metálico a pH ácido (2,5)	0,10
Lixiviado metálico a pH neutro (7,0)	0,03

Se realizaron experimentos de control donde se pusieron en contacto soluciones de AC, C y AB con cantidades adecuadas de PMS y PS, en ausencia de catalizador. Se corroboró que ambos oxidantes no son capaces de degradar eficientemente a ninguno de los tres contaminantes en el período de tiempo estudiado. En todos los casos el % de mineralización fue < 10 %. Por otra parte, se realizaron sendas reacciones poniendo en contacto BC1Fe con disoluciones de los tres contaminantes en ausencia de los oxidantes, cuyos resultados evidenciaron la escasa capacidad de adsorción del catalizador (anexo A).

Las reacciones de degradación de AB con BC1Fe, en presencia de PMS y PS se muestran en las Figura 3.8 y Figura 3.9, respectivamente.

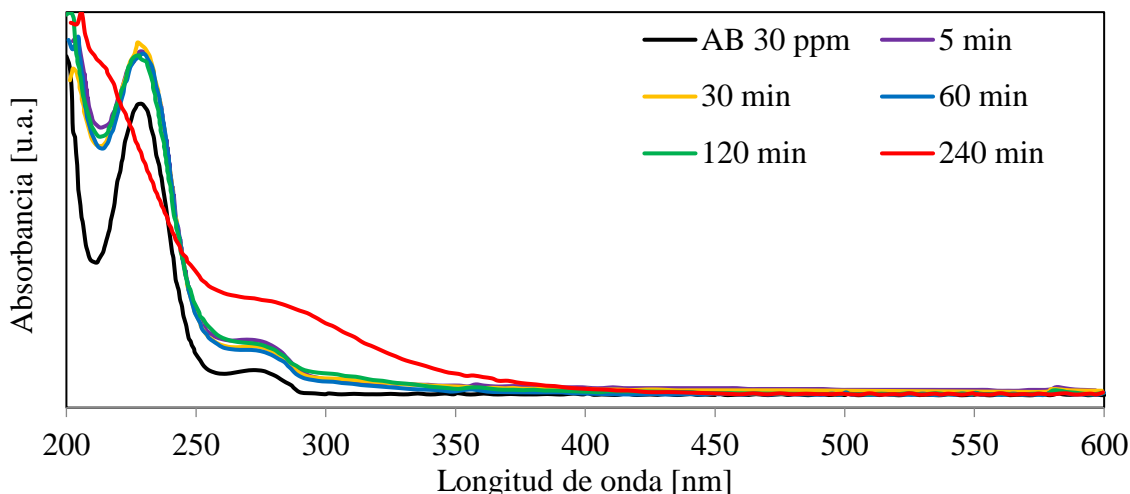


Figura 3.8: Degradación de AB (10 ml; 30 ppm) con BC1Fe (55,6 mg) y KPMS (10,25 mg). Relación molar Fe:PMS = 1:1

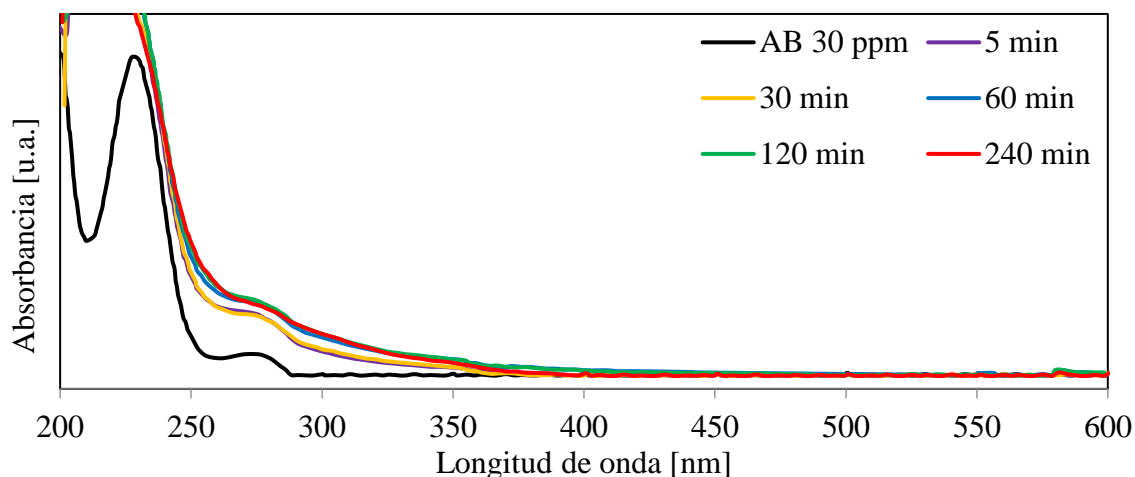


Figura 3.9: Degradación de AB (10 ml; 30 ppm) con BC1Fe (55,6 mg) y KPS (18,0 mg). Relación molar Fe:PS = 1:1

Se utilizó una relación molar Fe:oxidante = 1:1. Esta dosificación se estableció en base a lo reportado por Rastogi y colaboradores [147], quienes evaluaron la degradación de un bisfenol policlorado mediante un sistema PMS/Fe²⁺ en fase homogénea y obtuvieron una mineralización casi total del contaminante a los 30 minutos de reacción, a pH ácido.

El espectro UV-Visible de la solución de AB muestra dos bandas principales, situadas en 228 y 272 nm, atribuidas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos aromáticos [176]. En las reacciones de degradación del AB, catalizadas con BC1Fe, no se logró obtener un espectro totalmente libre de estas bandas, aún luego de 240 min de reacción, si bien cuando se emplea la combinación PMS/BC1Fe se observa una leve disminución de la intensidad de la banda situada a 228 nm. Es por este motivo que la degradación de C y AC sólo se realizó empleando PMS/BC1Fe.

En las Figuras Figura 3.10 y Figura 3.11 se presentan los perfiles UV-Visible de la reacción de degradación de C y AC con PMS y BC1Fe. Los espectros UV-Visible del C y del AC mostraron bandas con máximos situados en $\lambda = 275$ nm y $\lambda = 279$ nm, respectivamente, también característicos de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos aromáticos de estos compuestos [177,178]. Luego de 240 min de reacción aún se observan las bandas correspondientes a especies aromáticas en ambos casos, lo que daría indicios de un escaso nivel de mineralización. Asimismo, el contenido de PMS en la solución, a ese tiempo es significativamente alto, por lo que se infiere que este catalizador metálico no resultaría activo.

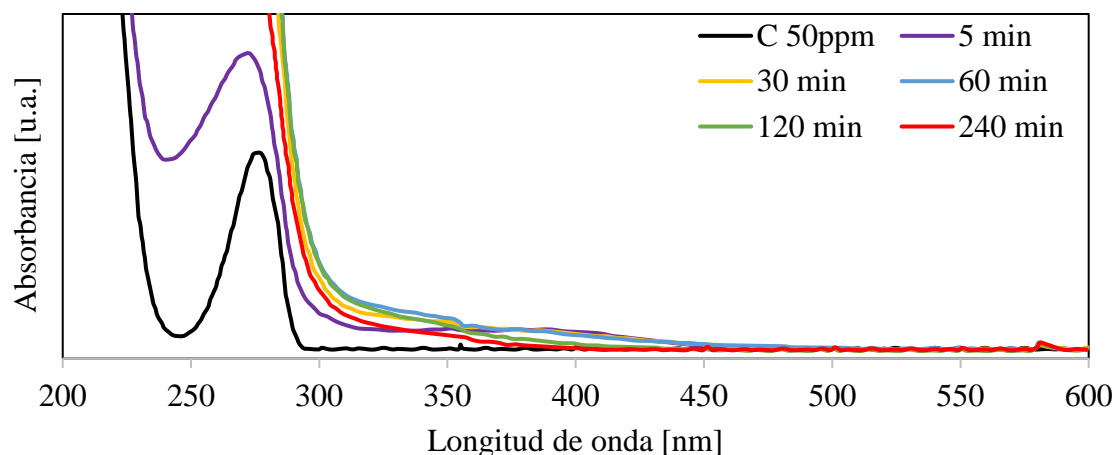


Figura 3.10: Degradación de C (10 ml; 50ppm) con BC1Fe (55,6 mg) y KPMS (10,25 mg). Relación molar Fe:PMS = 1:1

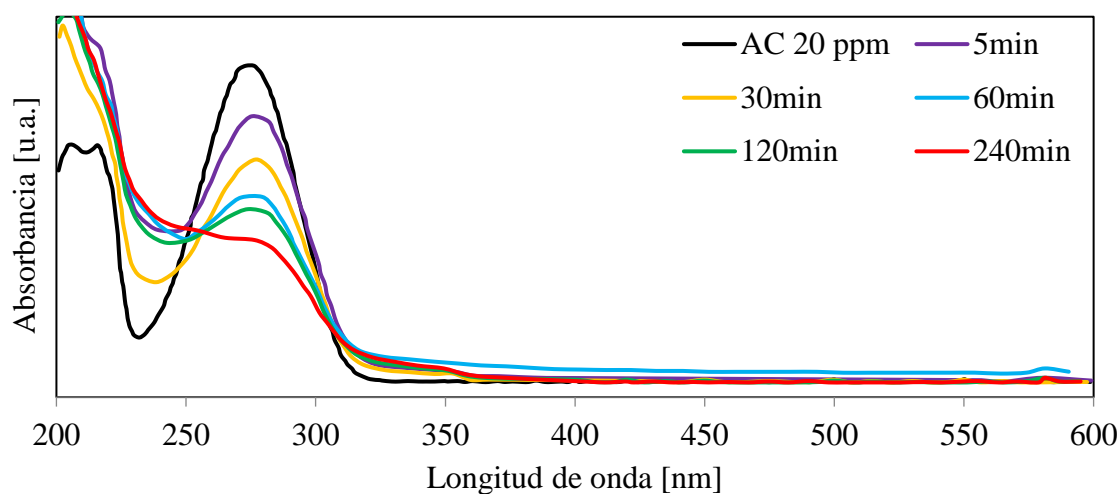


Figura 3.11: Degradación de AC (10 ml; 20ppm) con BC1Fe (55,6 mg) y KPMS (10,25 mg). Relación molar Fe:PMS = 1:1

Debido a que el catalizador BC1Fe no fue eficiente en las reacciones estudiadas, se realizó una re-impregnación del catalizador con el fin de aumentar la carga metálica, sin embargo, no se logró dicho aumento. Por este motivo se preparó un nuevo mediante un método de síntesis diferente.

3.3 Síntesis, caracterización y actividad catalítica de BC2Fe

3.3.1 Síntesis

Este catalizador se preparó método 2 descrito en el apartado 2.3 del capítulo 2.

3.3.2 Contenido y lixiviado metálico

En la Tabla 3.3 se muestran los valores de contenido y lixiviado metálico del catalizador BC2Fe. El contenido metálico alcanzado por el BC2Fe es significativamente mayor que en el material BC1Fe, también con un valor muy bajo de metal lixiviado.

Tabla 3.3: Contenido metálico (% m/m) y lixiviado (% mg metal lixiviado / mg metal total) de BC2Fe

Contenido metálico	52,32
Lixiviado metálico a pH ácido (2,5)	0,880
Lixiviado metálico a pH neutro (7,0)	0,003

3.3.3 Caracterización del BC2Fe

El perfil de DRX de BC2Fe (Figura 3.12) presenta picos que indican la presencia mayoritaria de la fase magnetita (Fe_3O_4 , JCPDS:19-0629), y no se observan picos atribuibles a la estructura del soporte BC. Esto puede deberse al método de síntesis, en el que las fuertes condiciones de presión, temperatura y alcalinidad afectaron la estructura del BC.

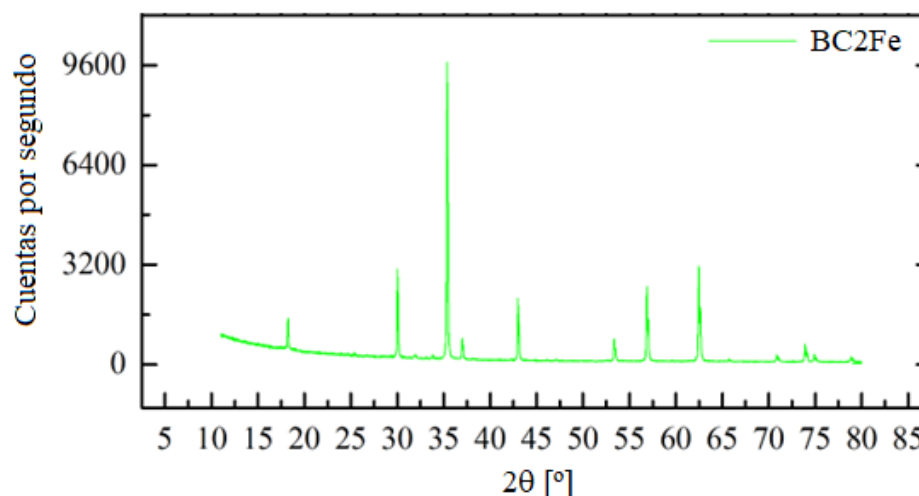


Figura 3.12: DRX de BC2Fe

El espectro FTIR de BC2Fe junto a los correspondientes espectros del soporte BC y el catalizador BC1Fe se muestran en la Figura 3.13. De manera coincidente con el BC y BC1Fe, en el espectro del material BC2Fe también están presentes las bandas típicas atribuidas a carbonos aromáticos, pero de menor intensidad, lo cual también puede atribuirse a las condiciones de síntesis del catalizador. También se observa una banda intensa a 574 cm^{-1} que puede asignarse a las vibraciones de estiramiento del enlace O-Fe [^{168,169}].

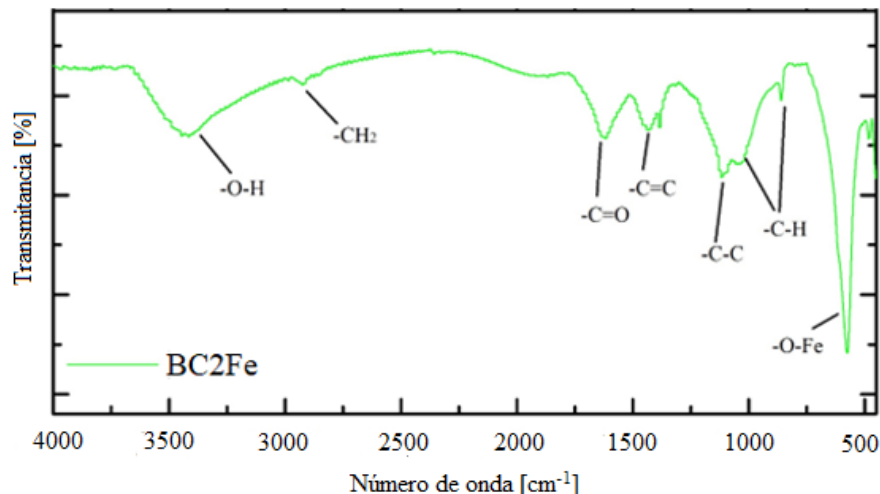


Figura 3.13: FTIR de BC2Fe

En la Figura 3.14 se muestra el espectro XPS completo y en la Figura 3.15 el espectro XPS del catalizador BC2Fe en la región de energías de enlace de Fe2p. Se puede apreciar una mayor intensidad de esta señal en BC2Fe comparada con BC1Fe, lo que es coherente con su mayor contenido metálico, como se corroboró por EAA. Esto puede deberse al método de síntesis hidrotérmal y el pH alcalino. La señal de XPS Fe2p presenta contribuciones a 709,7 eV y 711,9 eV debidas al Fe²⁺ y Fe³⁺ respectivamente, lo que se condice con la presencia de la fase magnetita. Con respecto a la señal característica del C1s se observaron picos en 283,0 eV, 284,7 eV, 286,2 eV y 287,5 eV atribuibles a los enlaces C=C, C-C, C-O/C=O y -COO (Figura 3.16) [172,173]. Estas señales correspondientes a las energías de unión del C1s se encuentran en todos los catalizadores sintetizados con BC. Adicionalmente, del análisis del espectro XPS en la zona de energías de enlace atribuibles al oxígeno (Figura 3.17) se observaron señales indicativas de la presencia de las especies Fe-O (530,0 eV), C=O/C-O (531,6 eV) y O-H (533,0 eV) [173].

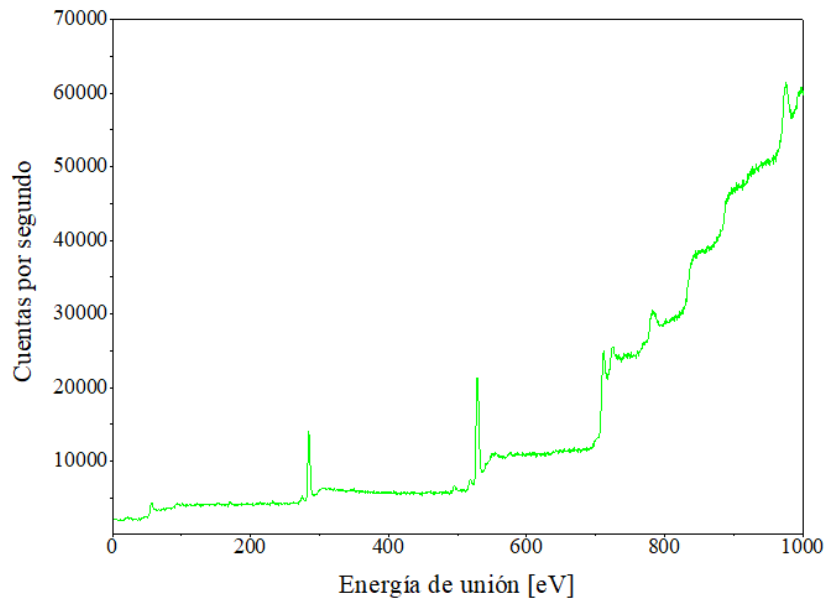


Figura 3.14: XPS completo de BC2Fe

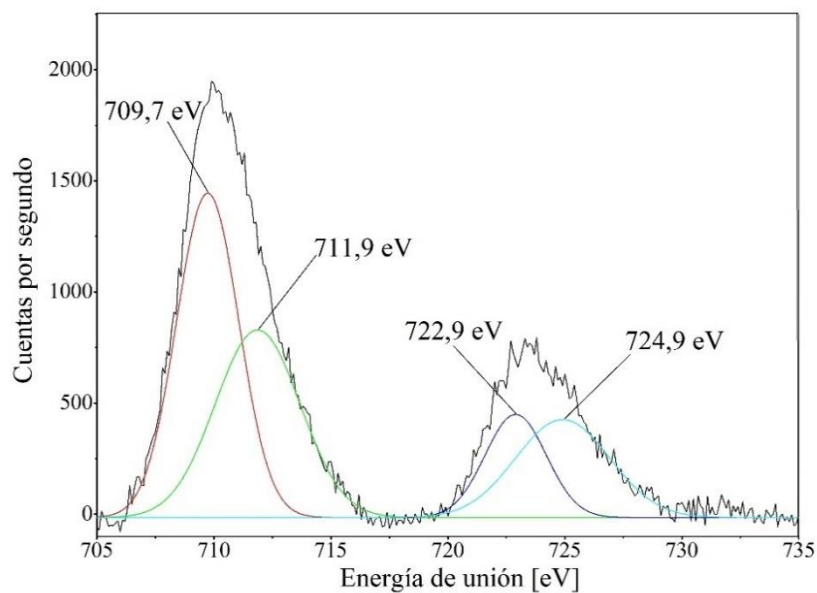


Figura 3.15: XPS de BC2Fe en la región de las energías de unión de Fe2p

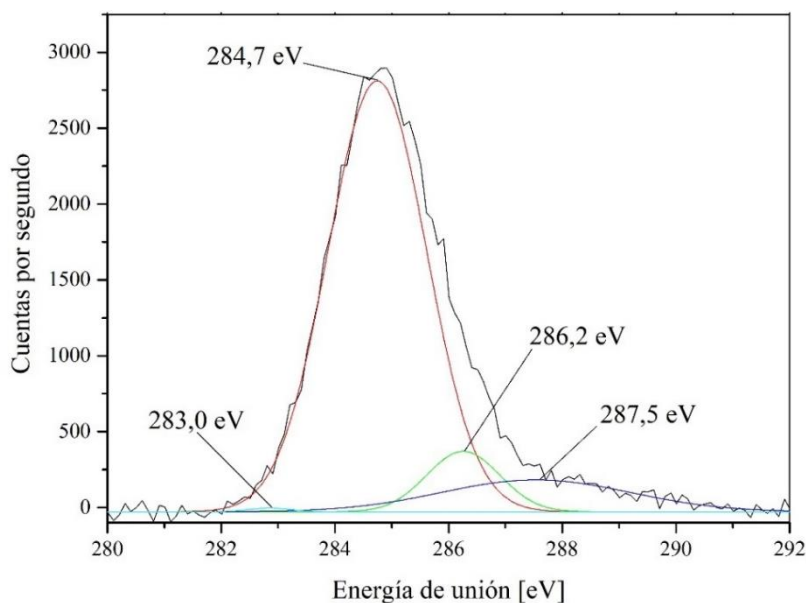


Figura 3.16: XPS de BC2Fe ampliado en la zona de las energías de unión del C1s

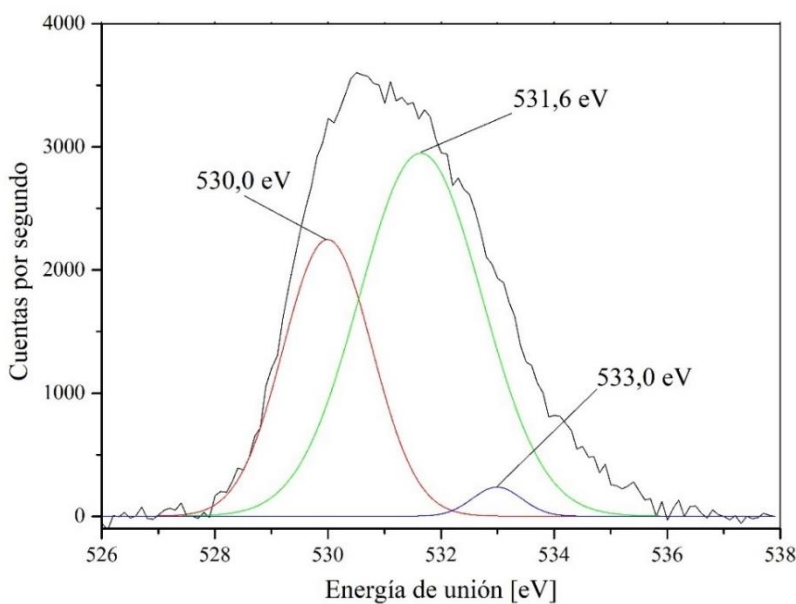


Figura 3.17: XPS de BC2Fe ampliado en la zona de las energías de unión del O1s

3.3.4 Análisis de la actividad catalítica

Se llevaron a cabo experiencias de control de BC2Fe con los contaminantes en ausencia de oxidante, que demostraron que en el tiempo estudiado no hubo reacción ni adsorción de los contaminantes.

Para las degradaciones empleando BC2Fe como catalizador, se ajustó la dosis Fe:PMS en relación molar 3:1. Los perfiles espectrales de las reacciones con AB, C y AC se presentan en las Figura 3.18, Figura 3.19 y Figura 3.20.

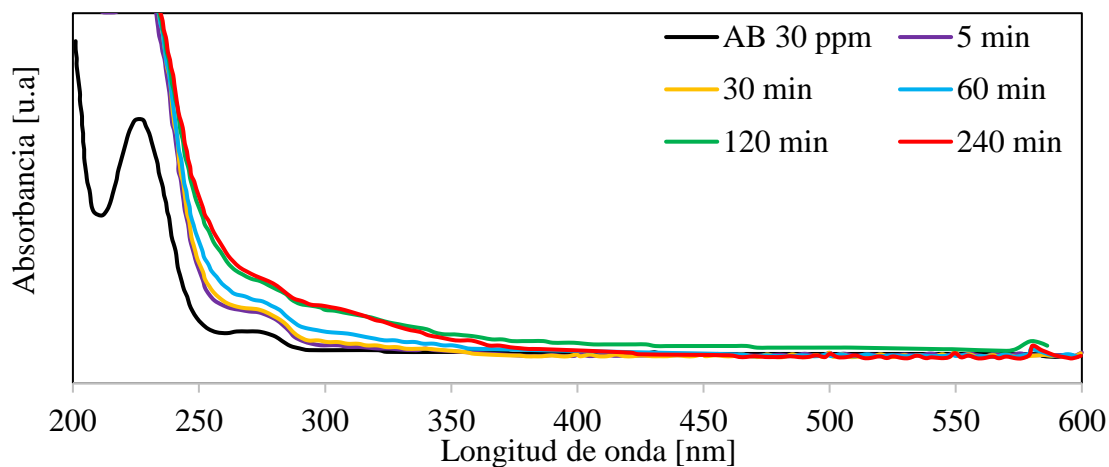


Figura 3.18: Degradación de AB (10 ml; 30 ppm) con BC₂Fe (21,3 mg) y KPMS (10,25 mg). Relación molar Fe:PMS = 3:1

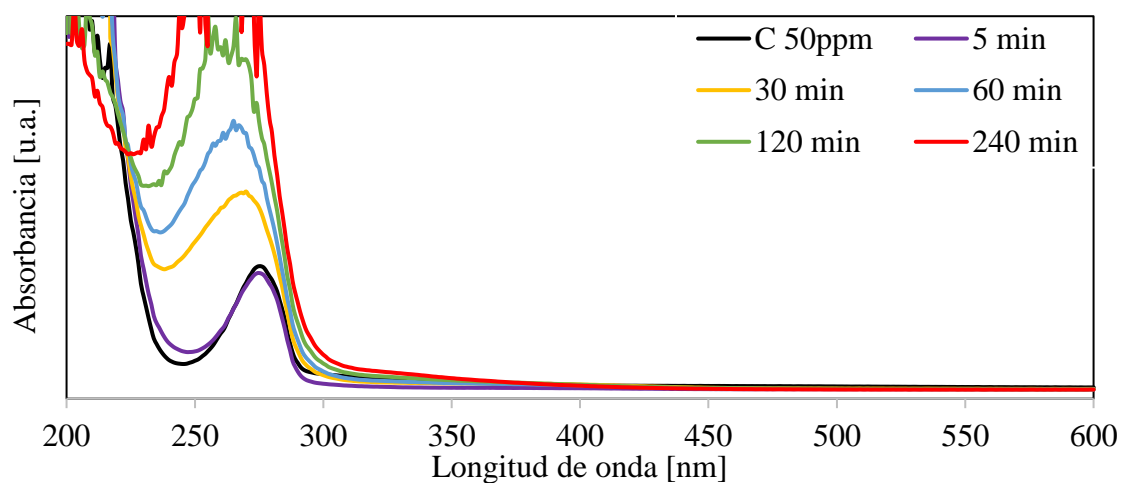


Figura 3.19: Degradación de C (10 ml; 50 ppm) con BC₂Fe (21,3 mg) y KPMS (10,25 mg). Relación molar Fe:PMS = 3:1

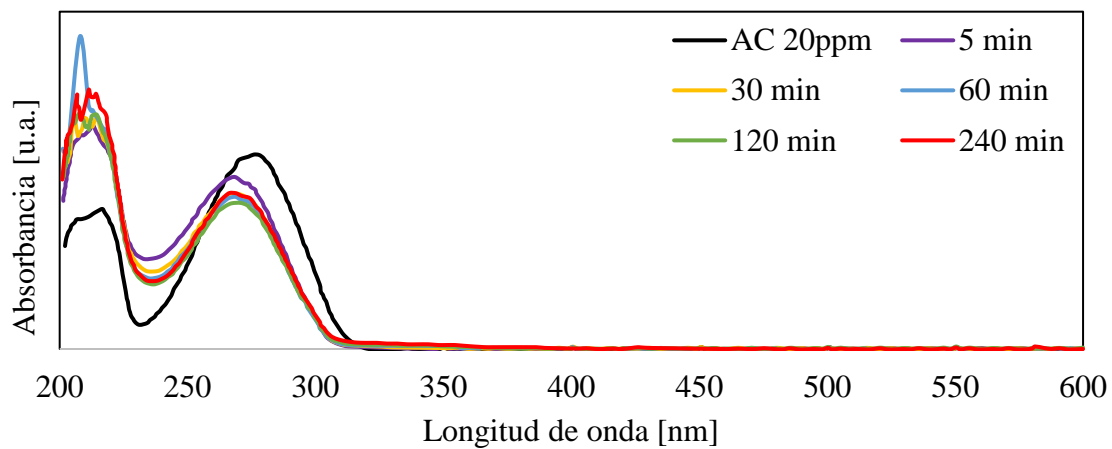


Figura 3.20: Degradación de AC (10 ml; 20 ppm) con BC₂Fe (21,3 mg) y KPMS (10,25 mg). Relación molar Fe:PMS = 3:1

No se alcanzó una degradación significativa en ninguna de las tres reacciones, ya que se detectan bandas intensas atribuibles a compuestos aromáticos en los líquidos residuales luego de 240 min de reacción.

3.3 Resumen y conclusiones parciales

Se realizó la caracterización fisicoquímica del BC1Fe y de BC2Fe. Para BC1Fe, mediante FTIR se comprobó la presencia de grupos $-\text{CH}_2$, $-\text{COO}$, $-\text{C}=\text{O}$, que favorecen el anclaje del Fe al BC. Mediante DRX se observó que el BC1Fe presentó un perfil similar al BC y también se determinó la presencia de especies de tipo ferricopiapita y de un oxohidróxido de hierro de tipo goetita, en concordancia con el análisis XPS.

El material BC2Fe preparado corresponde a cristales de magnetita dispersos sobre el BC.

Los catalizadores obtenidos resultaron ser materiales muy estables en cuanto a lixiviado de metal en solución acuosa y con un contenido metálico apreciable.

Ambos catalizadores resultaron poco efectivos en la activación de los oxidantes PMS y PS en las condiciones experimentales estudiadas.

Capítulo 4 - Catalizadores de manganeso y de cobre soportados sobre BC

4.1 Introducción

El manganeso es un metal amigable con el ecosistema gracias a su baja toxicidad [179,180]. Los óxidos de manganeso pueden emplearse como catalizadores y han sido estudiados en la activación del PMS/PS. Huang y colaboradores [83] realizaron una exhaustiva revisión sobre la actividad de catalizadores de óxidos de manganeso para la activación de PMS, tanto puros como formando parte de materiales compuestos, en la eliminación de distintos contaminantes, tales como fenol, bisfenol A, ibuprofeno y tintes orgánicos, entre otros [181–183]. En dicha revisión se destaca que las diferentes estructuras del catalizador, el estado de oxidación del metal, las condiciones experimentales de reacción, la presencia de especies iónicas, etc., influyen significativamente en la activación del PMS y en el mecanismo de la reacción (que puede ser radicalario o no radicalario). Por otra parte, Wang y colaboradores [184] prepararon MnO₂ con tres nanoestructuras diferentes (nanovarillas, nanotubos y nanohilos) y evaluaron su capacidad catalítica en la activación de PMS para la degradación del fenol. Demostraron la relación entre la estructura del material y su actividad ya que los nanohilos, con mayor área superficial, presentaron la mejor actividad catalítica. Liu y colaboradores investigaron la actividad de una serie de materiales de MnO₂ con diferentes tamaños de partículas (200 - 500 nm) en la activación del PMS para la degradación de fenol. Informaron que el MnO₂ con menor tamaño de partícula tuvo la mejor eficiencia en la degradación del fenol, sufriendo sin embargo una desactivación por el alto lixiviado metálico presentado luego del primer ciclo de uso [73]. G. Wang y colaboradores emplearon óxidos de manganeso en suspensión para activar el PMS y al probarlos en reacción obtuvieron eliminaciones mayores al 80 % en tiempos de reacción relativamente cortos (20 min), para 14 contaminantes seleccionados, en particular contaminantes refractarios como la carbamazepina (98 %), el diclofenac (100 %) y el metoprolol (81 %) [185]. Zhou y colaboradores presentaron la síntesis de un catalizador de Mn anclado en un BC proveniente de la pirolisis de espirulina, dopado con nitrógeno. Este material fue empleado en la activación de PMS para degradación de contaminantes emergentes como la enrofloxacin [186]. Shaheen y colaboradores publicaron una revisión completa que proporciona información sobre la síntesis y el uso de BCs modificados con óxidos de Mn como materiales eficaces para la remediación de ambientes acuosos contaminados con especies orgánicas e inorgánicas [187].

Por otro lado, el empleo de especies de Cu como catalizadores para este tipo de reacciones también ha ganado atención en los últimos años debido a la gran efectividad que tiene en la activación tanto de PS como de PMS. Este tipo de catalizadores pueden inducir la formación de •OH y SO₄•⁻ y oxígeno singlete (¹O₂) [72,74,188–193]. Ding y colaboradores presentaron una extensa revisión de los trabajos reportados en los últimos 10 años en los que se utilizaron especies metálicas, mono y divalentes, tanto en fase acuosa como sólida y diferentes tipos de materiales compuestos de Cu para la remoción de una gran cantidad de contaminantes

orgánicos mediante la activación de PMS y PS [194]. En este trabajo también se mencionan los distintos mecanismos de reacción involucrados, según el tipo de catalizador y oxidante utilizado. Trabajos más recientes destacan la importancia del desarrollo de catalizadores con cobre, como el publicado por Wang y colaboradores, en el que se describe la preparación de CuS y su estudio como catalizador para la activación de PMS para la degradación de contaminantes fenólicos [69].

Estos trabajos demuestran que los compuestos de Mn y de Cu, como por ejemplo los óxidos, revisten un gran interés a la hora de utilizarlos como catalizadores en la activación del PMS y del PS para la degradación de contaminantes orgánicos provenientes de diferentes tipos de procesos e industrias. Sin embargo, hasta el momento no se han reportado trabajos sobre catalizadores de Mn y de Cu basados en BC para la degradación de AC, AB y C. Es por eso que este capítulo se centra en la síntesis, caracterización y evaluación catalítica en reacción de este tipo de materiales.

4.2 Catalizadores de Mn soportados sobre BC

4.2.1 Síntesis, contenido metálico y lixiviado de los catalizadores preparados

Se sintetizaron catalizadores de Mn soportados sobre BC a través de los métodos 1, 2 y 3 (capítulo 2) y se los denominó BC1Mn, BC2Mn y BC3Mn, respectivamente. En la Tabla 4.1 se muestran los valores de carga metálica y de lixiviado a diferentes valores de pH de los materiales preparados.

Tabla 4.1: Contenido metálico (% m/m) y lixiviado metálico (% mg metal lixiviado /mg metal total) de los catalizadores preparados.

	BC1Mn	BC2Mn	BC3Mn
Contenido metálico	0,35	4,5	1,5
Lixiviado metálico a pH ácido (2,5)	46	65	43
Lixiviado metálico a pH neutro (7,0)	33	1,7	8,3

Los tres catalizadores sintetizados mostraron alto lixiviado metálico a pH ácido, mientras que BC2Mn resultó el material más estable a pH neutro, por lo que a continuación se informa su caracterización completa y los resultados de ensayos catalíticos a pH 7.

4.2.2 Caracterización de BC2Mn

Los patrones de DRX del soporte BC y del catalizador BC2Mn se muestran en la Figura 4.1. Se observan varios picos en ambos perfiles atribuibles al soporte carbonoso, sin embargo, en el BC se presentan con mayor intensidad que en el BC2Mn. Esto se debe a que el método de síntesis utilizado afectó la estructura de BC tal como sucedió con el catalizador BC2Fe. Los

picos presentes a $28,5^\circ$, $36,6^\circ$ y $56,4^\circ$ son asignables a MnO , MnO_2 y $MnOOH$, respectivamente [181,195].

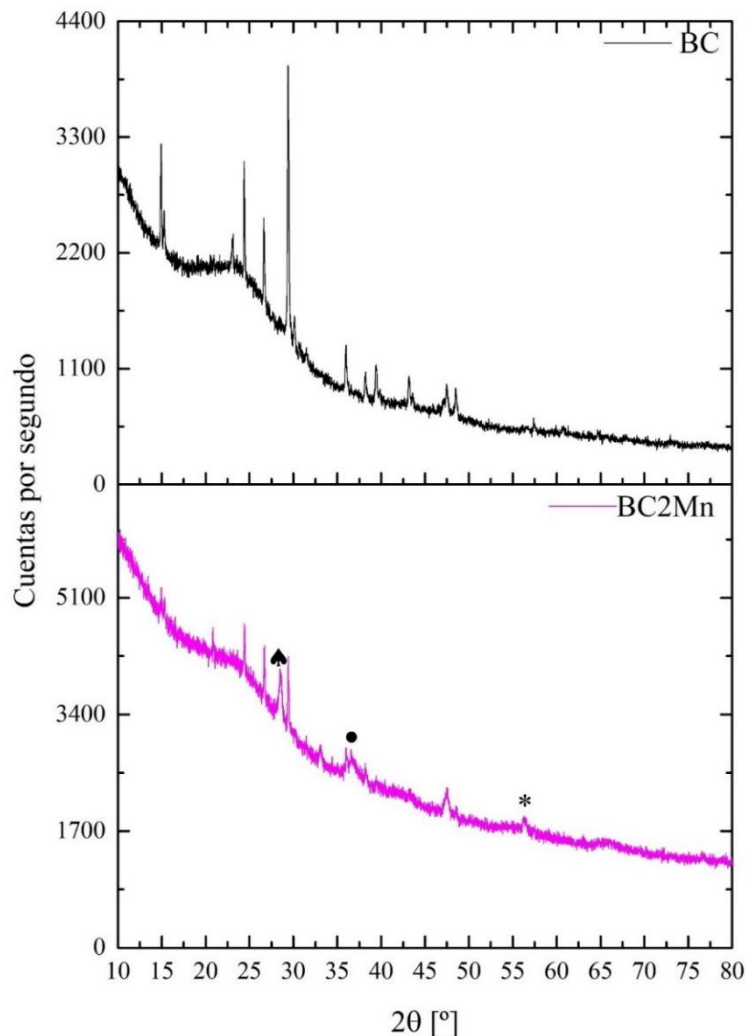


Figura 4.1: DRX de BC y de BC2Mn. Símbolos: \blacktriangle MnO ; \bullet MnO_2 ; $*$ $MnOOH$

En el espectro FTIR de BC2Mn (Figura 4.2) se pueden observar dos bandas muy intensas en $590,1\text{ cm}^{-1}$ y $1614,1\text{ cm}^{-1}$. La banda en $590,1\text{ cm}^{-1}$ se atribuye principalmente a las vibraciones de estiramiento del enlace O-Mn y la banda ancha entre $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H, lo que podría atribuirse a la formación de la especie $MnOOH$ [196,197]. En $1614,1\text{ cm}^{-1}$ se observó una banda atribuible a las vibraciones de estiramiento del enlace $-C=O$. También se observan bandas de baja intensidad asignables a los modos de vibración C-H, O-C=O y C=C a 875 cm^{-1} , 1162 cm^{-1} y 1462 cm^{-1} , respectivamente que corresponden al soporte.

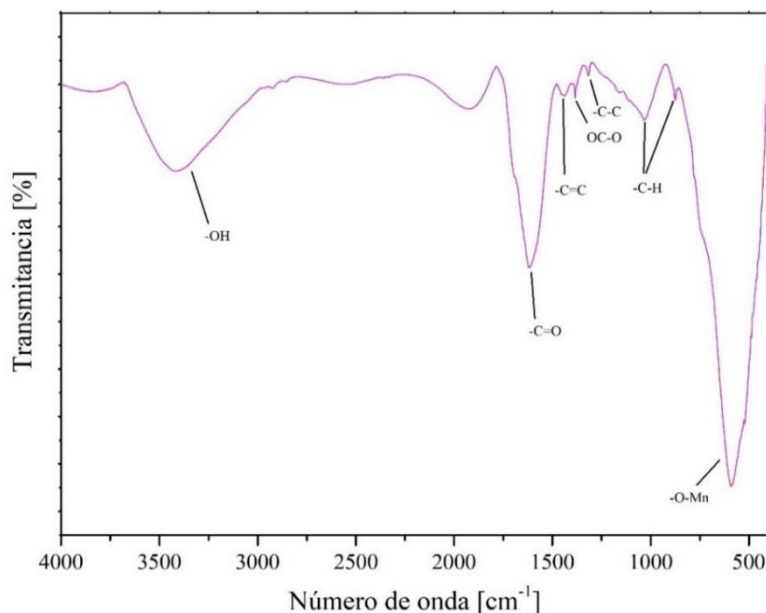


Figura 4.2: FTIR de BC2Mn

En la Figura 4.3 se presenta el espectro XPS completo del catalizador BC2Mn y en la Figura 4.4 se muestra la región de energías de enlace correspondientes al Mn. Los picos correspondientes a energías de enlace en la zona del $Mn2p_{3/2}$ en 640,4 eV, 641,9 eV y 644,2 eV son asignables a las especies MnO, MnOOH y MnO_2 , respectivamente [196,198,199]. En la región correspondiente a las energías de unión de C1s se observaron picos atribuibles a enlaces C=C (284,3 eV); C-C (285,4 eV); C-O/C=O (286,7 eV) (Figura 4.5). Este resultado es coincidente con el obtenido en los espectros de XPS de los catalizadores BC1Fe y BC2Fe [200]. La señal que se observó en la zona de energías de unión de O1s (Figura 4.6) se ajustó con tres curvas, cuyos máximos a 529,7 eV, 531,0 eV y 532,4 son atribuibles a Mn-O, -C-O/-C=O y O-H [198,201]. También se observó un pico en 347,0 eV atribuible a la presencia de CaO en la superficie del catalizador como en los catalizadores estudiados anteriormente [174].

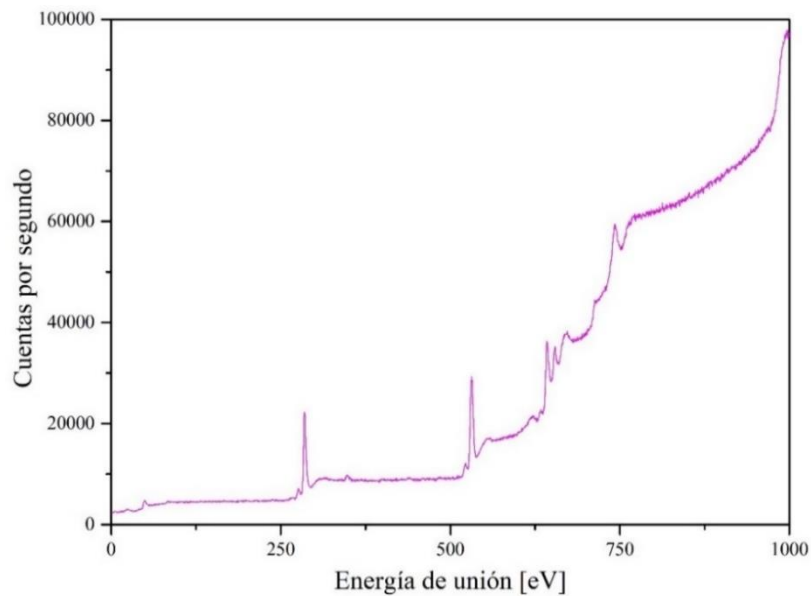


Figura 4.3: XPS completo de BC2Mn

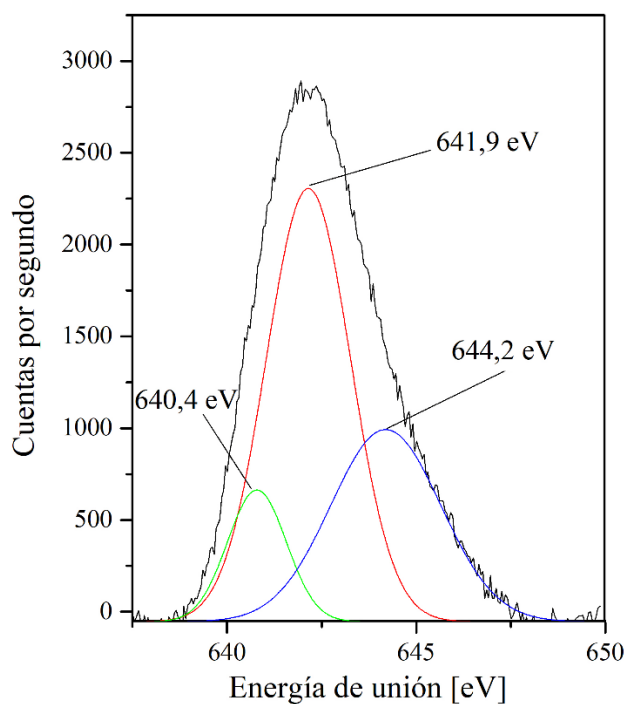


Figura 4.4: XPS de BC2Mn en la región de energías de unión del Mn $2p_{3/2}$

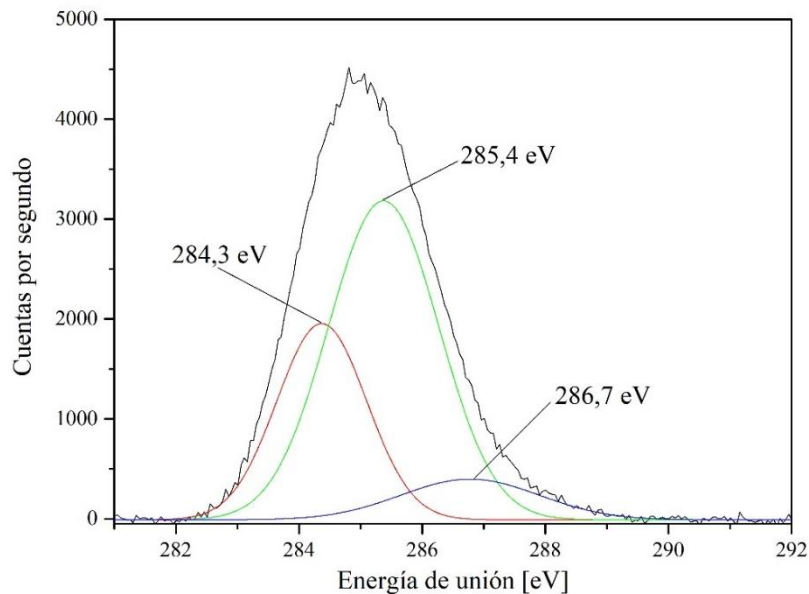


Figura 4.5: XPS de BC2Mn en la región de energías de unión C1s

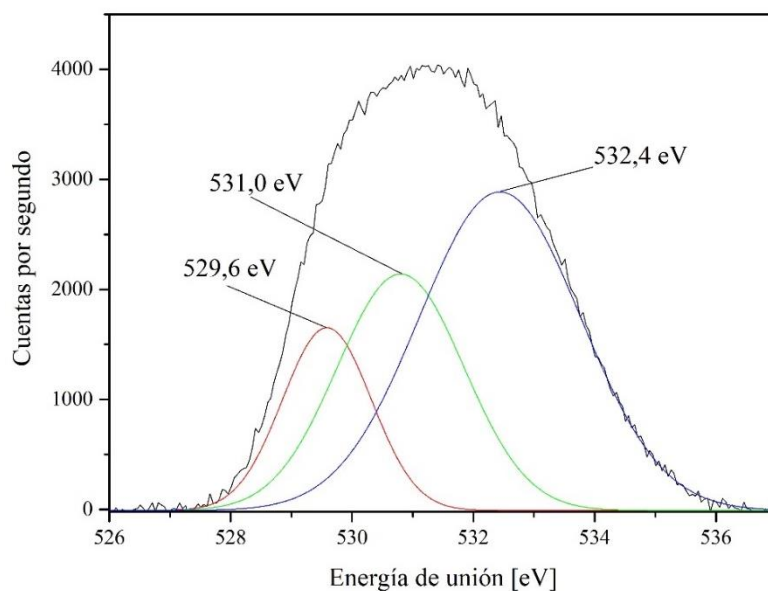


Figura 4.6: XPS de BC2Mn en la región de energías de unión O1s

4.2.3 Evaluación de la actividad catalítica de BC2Mn

Debido a que el agregado de PMS disminuye el pH del medio de reacción a valores en el rango de 2,5-3 y la adición de PS no lo altera, y que a pH ácido el lixiviado metálico es alto (Tabla 4.1), se fijaron las siguientes condiciones de reacción:

- con PMS como oxidante las soluciones de AB, C y AC se prepararon en una solución buffer de bórax/ácido bórico de pH 7,5. Se denominaron ABBF, CBF y ACBF, respectivamente.
- con PS como oxidante, se emplearon soluciones acuosas sin buffer.

Se ajustó la relación molar Mn:oxidante. Para ello se realizaron ensayos con Mn:PMS = 1:1, 1:3 y 1:6 (anexo B) para la degradación de AB, AC y C. El sistema PS/BC2Mn solamente se empleó para la degradación de AC utilizando tres dosis diferentes (relación molar Mn:PS = 1:1, 1:3 y 1:6) y se comprobó que la activación del PS con BC2Mn es menos eficiente que el sistema PMS/BC2Mn, en las condiciones de tiempo y temperatura empleadas.

Para el sistema PMS/BC2Mn, la relación molar 1:6 resultó la dosis óptima. Sin embargo, la degradación del AB es casi nula mientras que las de AC y de C fueron más eficientes (Figura 4.7, Figura 4.8 y Figura 4.9). Los resultados observados por espectroscopía UV-visible se conciden con los porcentajes de mineralización de AC y C determinados en los líquidos residuales de reacción que se muestran en la Tabla 4.2.

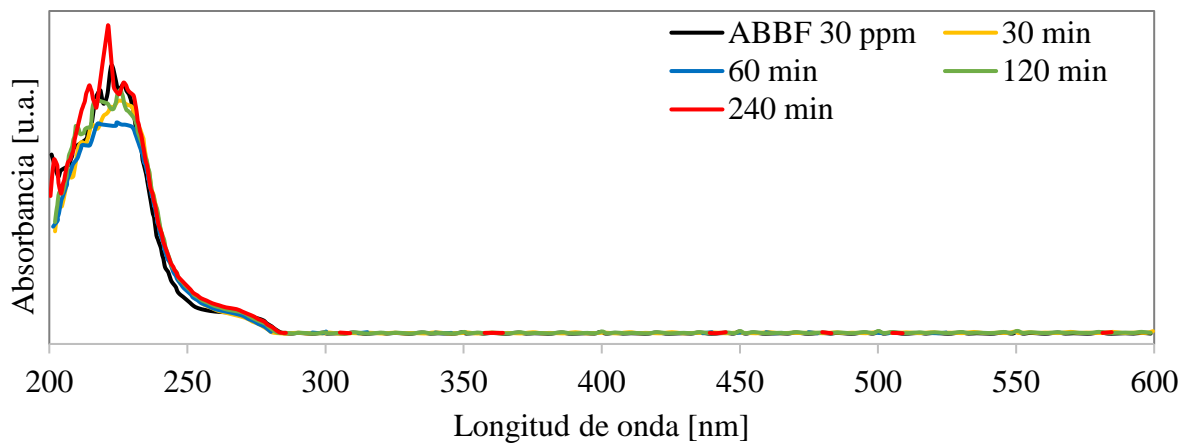


Figura 4.7: Degradación de ABBF (75ml; 30 ppm) con BC2Mn (101,6 mg) y KPMS (75,5 mg). Relación molar Mn:PMS = 1:6

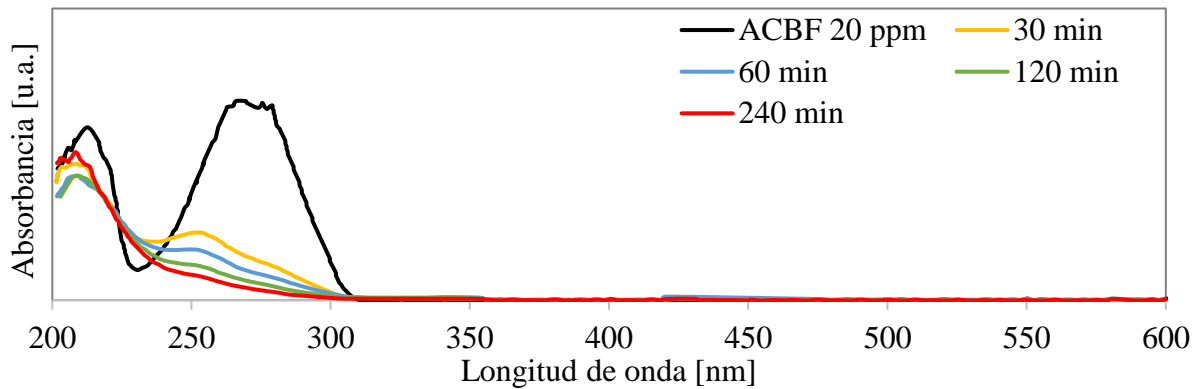


Figura 4.8: Degradación de ACBF (75 ml; 20 ppm) con BC2Mn (101,6 mg) y KPMS (75,5 mg). Relación molar Mn:PMS = 1:6

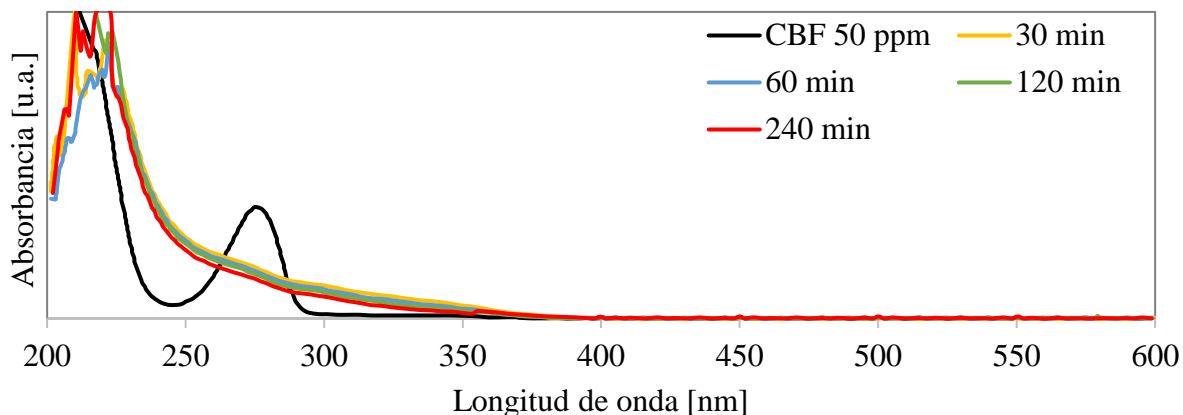


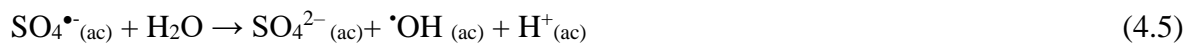
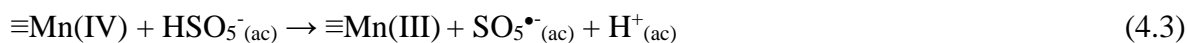
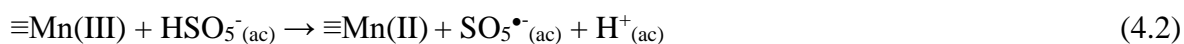
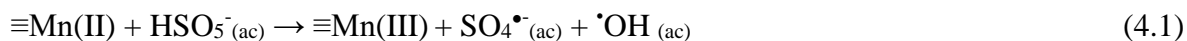
Figura 4.9: Degradación de CBF (75 ml; 50 ppm) con BC2Mn (101,6 mg) y KPMS (75,5 mg). Relación molar Mn:PMS = 1:6

Tabla 4.2: Porcentajes de mineralización obtenidos a las 4 horas de reacción de degradación de ACBF, CBF y ABBF con BC2Mn y PMS

Compuesto orgánico	Tiempo de reacción (h)	% mineralización
ACBF	4	71
CBF	4	62
ABBF	4	N/D

4.2.4 Mecanismo de activación de PMS empleando BC2Mn

En base a las referencias bibliográficas y a las especies de Mn(II), Mn(III) y Mn(IV) presentes en la superficie de BC2Mn se plantean los posibles mecanismos de activación [202]. Se postula que durante este proceso se generan las especies planteadas en las ecuaciones (4.1) a (4.7). Además de los mecanismos radicalarios ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ y $\cdot\text{OH}$), puede llevarse a cabo un mecanismo no radicalario ($^1\text{O}_2$), como se muestra en la Ec. (4.6) [183]. También, se ha mostrado que la reactividad catalítica de estos compuestos en la activación de PMS es dependiente del estado de oxidación del Mn, siendo la tendencia: $\text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{MnO} > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{MnO}_2$ [203].





La diferencia entre los resultados al utilizar PS en lugar de PMS podría deberse a las diferencias estructurales entre ambos aniones. El anión PS tiene una estructura simétrica, en contraposición con la asimetría del PMS (Figura 1.6). Esta última permite una mayor facilidad en la ruptura del enlace O-O, por lo que presentaría una mayor reactividad hacia la formación de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [45].

El comportamiento diferente que se observó en la degradación de los contaminantes estudiados, bajo las mismas condiciones experimentales podría explicarse en base al informe de Oh y colaboradores [204]. Dado el carácter electrofílico del $\text{SO}_4^{\bullet-}$, se espera que reaccione más fácilmente con grupos dadores de electrones como amino (NH_2), hidroxilo ($-\text{OH}$), alcoxi ($-\text{OR}$), electrones π de moléculas aromáticas y otros compuestos orgánicos que contengan enlaces insaturados. Con grupos sustituyentes atractores de electrones, como el nitro ($-\text{NO}_2$) y el carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), la reacción radical puede proceder de manera más lenta. Por esta razón, el C y el AC parecen ser más propensos a la degradación oxidativa que el AB.

Pese a que los porcentajes de mineralización alcanzados en las degradaciones de AC y de C son muy satisfactorios, el empleo de este catalizador presenta la complicación de tener que trabajar con un sistema con condiciones controladas de pH, debido al gran lixiviado metálico que presenta el catalizador a pH ácido.

4.3 Catalizadores de Cu soportados sobre BC

4.3.1 Síntesis, contenido y lixiviado metálico

Los catalizadores se sintetizaron por los métodos 1 (BC1Cu) y 2 (BC2Cu). En la Tabla 4.3 se muestran los valores de contenido metálico y de lixiviado obtenidos. Pese a que el contenido metálico en BC2Cu es mayor que el encontrado en BC1Cu, su estabilidad en términos de lixiviado metálico es mucho menor. Se realizó un segundo ensayo de lixiviado a BC2Cu a pH ácido, para verificar si la carga metálica era estable después del primer lavado. Para ello, el sólido filtrado luego del primer ensayo de estabilidad se mantuvo en agitación en una solución a pH 2,5 durante 4 horas y se cuantificó el contenido de Cu en la solución resultante.

Tabla 4.3: Contenido metálico (% m/m) y lixiviado metálico (% mg metal lixiviado /mg metal total) de los catalizadores preparados.

	BC1Cu	BC2Cu
Contenido metálico	4,7	32
Primer lixiviado metálico a pH ácido (2,5)	12	85
Segundo lixiviado metálico a pH ácido (2,5)	--	79
Lixiviado metálico a pH neutro (7,0)	5,8	30

Debido al alto lixiviado metálico mostrado por BC2Cu, solo se realizó la caracterización completa y el análisis de la actividad catalítica del BC1Cu.

4.3.2 Caracterización de BC1Cu

El perfil de DRX del BC1Cu (Figura 4.10) presenta señales características del BC. También se encuentran picos en 11,7° y en 26,2°, asignables a especies de cobre como el $\text{Cu}_{2.5}(\text{OH})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [205], así como también señales a 29,0°, 35,3° y 37,8° correspondientes a los planos (110), (111) y (202) del CuO y en 31,0° y 40,6° asignables a los planos (111) y (200) del Cu_2O [206].

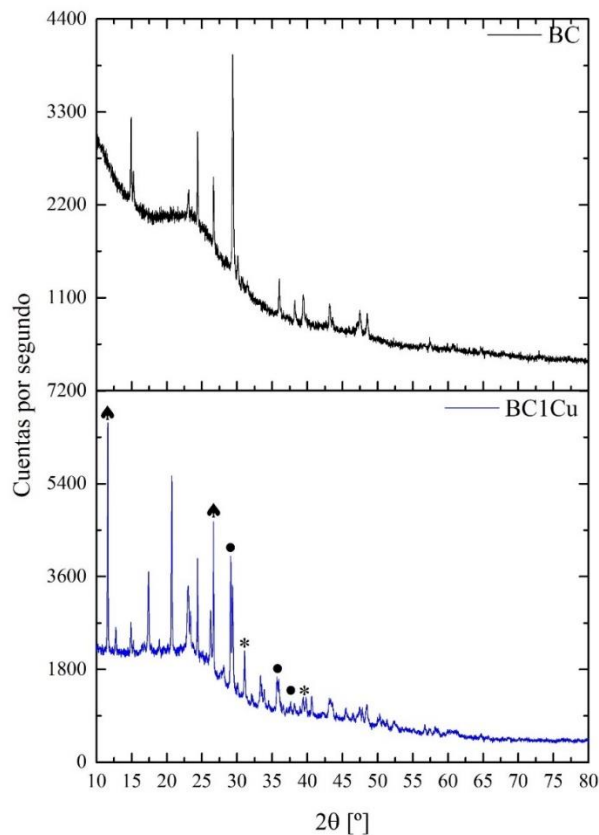


Figura 4.10: DRX del BC y BC1Cu. ▲ $\text{Cu}_{2.5}(\text{OH})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ● CuO; * Cu_2O

En el espectro FTIR del catalizador BC1Cu (Figura 4.11) se observaron bandas en 503 cm^{-1} y 604 cm^{-1} que son atribuibles a las vibraciones de estiramiento del enlace Cu-O corroborando la presencia de óxidos de cobre, determinada por DRX [207]. También se observa una banda ancha alrededor de 3400 cm^{-1} asignable a la vibración de estiramiento de los grupos -OH. La banda que aparece a 873 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones del enlace C-H [208] y la situada en 1146 cm^{-1} a las de los enlaces O-C=O. La banda alrededor de 1456 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento del enlace C=C presentes en el BC y en 1618 cm^{-1} (con un pequeño hombro cercano a los 1700 cm^{-1}) asignable a las vibraciones de estiramiento del enlace C=O respectivamente [166].

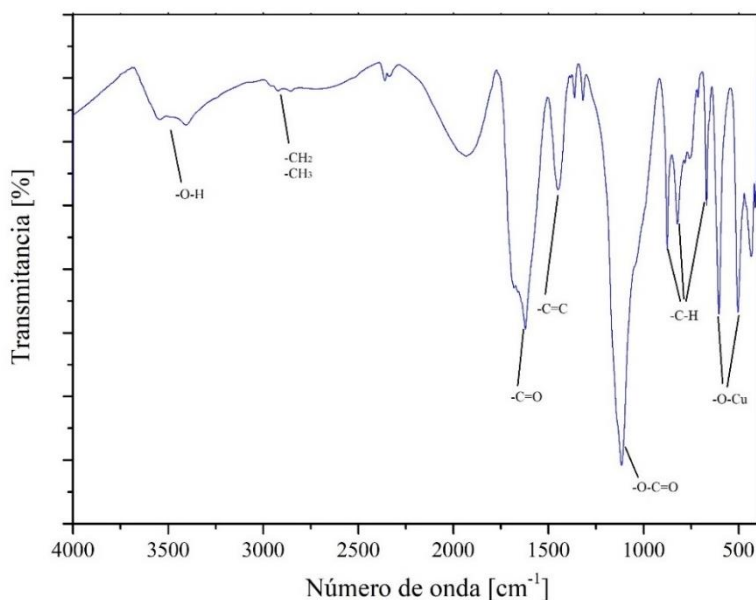


Figura 4.11: FTIR de BC1Cu

En la Figura 4.12 se muestra el espectro XPS completo de BC1Cu y en la Figura 4.13 el espectro XPS en la región de energías de enlace correspondientes al Cu. Se observaron picos correspondientes a Cu2p a $932,4\text{ eV}$ y $951,9\text{ eV}$ asignables al Cu(I) y picos en $934,5\text{ eV}$ y $953,8\text{ eV}$ debido al Cu(II) [170,209,210]. Para la zona del C1s (Figura 4.14) se pudo observar la presencia de las mismas señales que en los catalizadores analizados BC2Mn, BC1Fe y BC2Fe, atribuibles al BC [172,173]. En la región correspondiente a las energías de enlace de O1s (Figura 4.15) se determinó la presencia de las uniones Cu-O ($529,5\text{ eV}$), -C-O/-C=O ($531,6\text{ eV}$) y -O-H ($533,3\text{ eV}$). Por último, también se observó un pico en $347,0\text{ eV}$ atribuible a la presencia de CaO en la superficie del catalizador como en los catalizadores estudiados anteriormente [174].

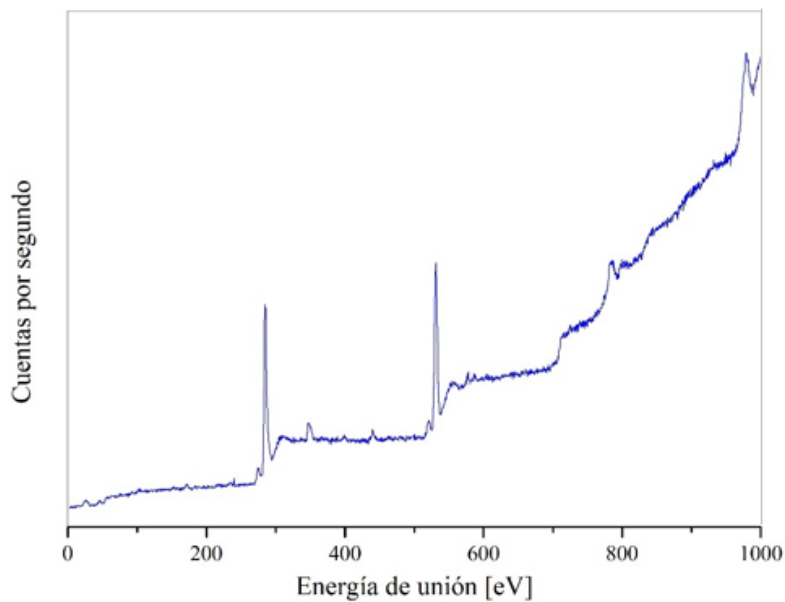


Figura 4.12: XPS completo de BC1Cu

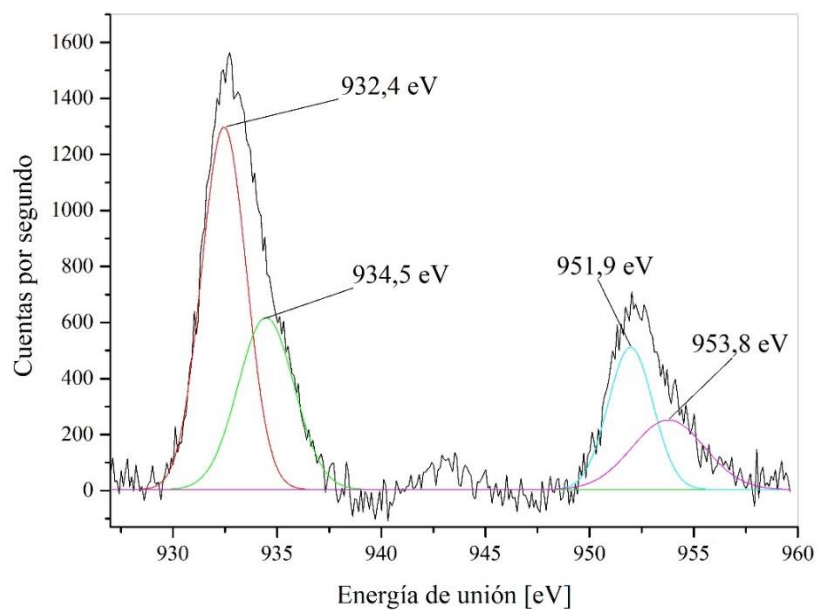


Figura 4.13: XPS de BC1Cu en la región de energías de unión del Cu₂p

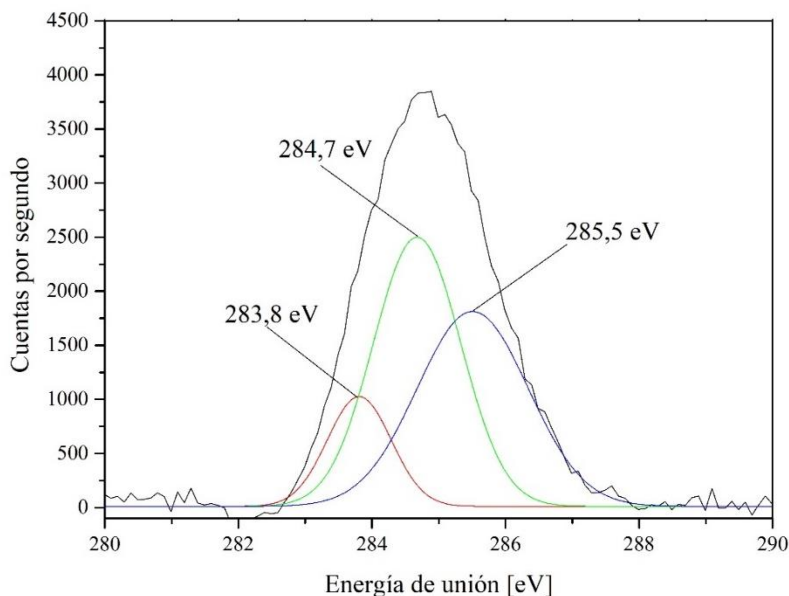


Figura 4.14: XPS de BC1Cu en la región de energías de unión del C1s

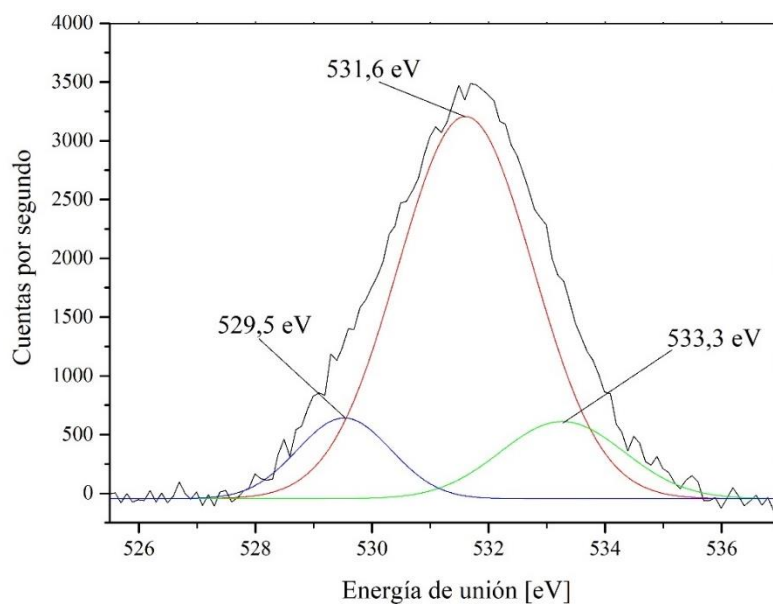


Figura 4.15: XPS de BC1Cu en la región de energías de unión del O1s

4.3.3 Evaluación de la actividad catalítica de BC1Cu

Se ajustaron las condiciones de reacción de AB evaluando las relaciones molares Cu:Oxidante (PMS o PS) = 1:1 y 1:2. Se logró la mayor eficiencia utilizando una relación molar Cu:PS = 1:2.

Los perfiles UV-Visible de las reacciones de degradación de AB con BC1Cu empleando PS y PMS se muestran en la Figura 4.16 y la Figura 4.17, respectivamente. La degradación de AB ocurre de forma muy lenta con ambos oxidantes. Cuando se emplea PS se observa mayor actividad que con PMS. Pese a ello, persiste la presencia de bandas en la región

correspondiente a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático después de 4 horas. Por otra parte, luego de ese tiempo aún se detectó oxidante remanente. Por ello la reacción se continuó hasta consumo completo del oxidante, alcanzado luego de 7 horas de reacción.

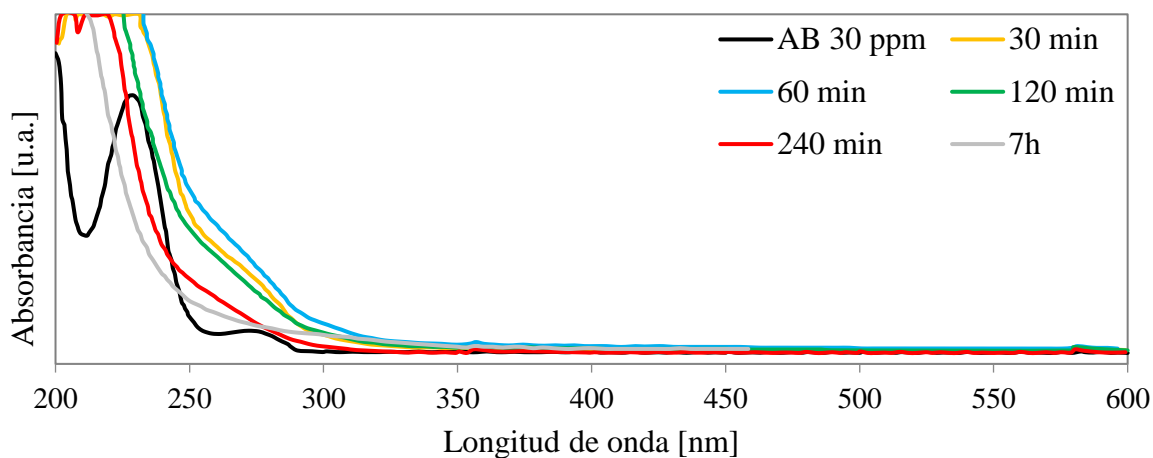


Figura 4.16: Degradación de AB (75 ml; 30 ppm) con BC1Cu (168,9 mg) y KPS (67,6 mg). Relación molar Cu:PS = 1:2

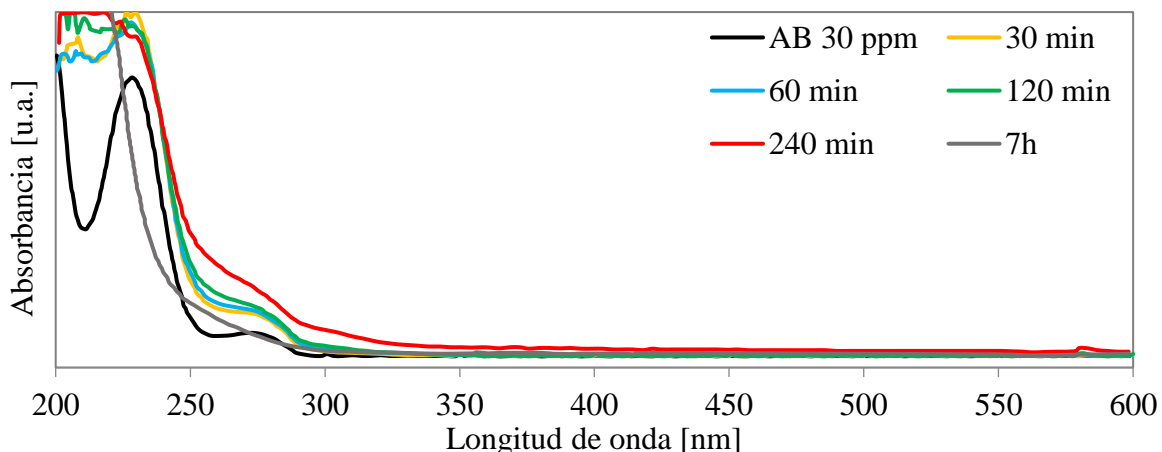


Figura 4.17: Degradación de AB (75 ml; 30 ppm) con BC1Cu (168,9 mg) y KPS (37,7 mg). Relación molar Cu:PMS = 1:2

Los perfiles UV-Visible de las degradaciones de AC y de C con BC1Cu y PS se presentan en la Figura 4.18 y en la Figura 4.19, respectivamente. En ambos casos se observó mayor actividad que en la reacción con AB. En la Tabla 4.4 se muestran los porcentajes de mineralización a las 4 y 7 horas de reacción.

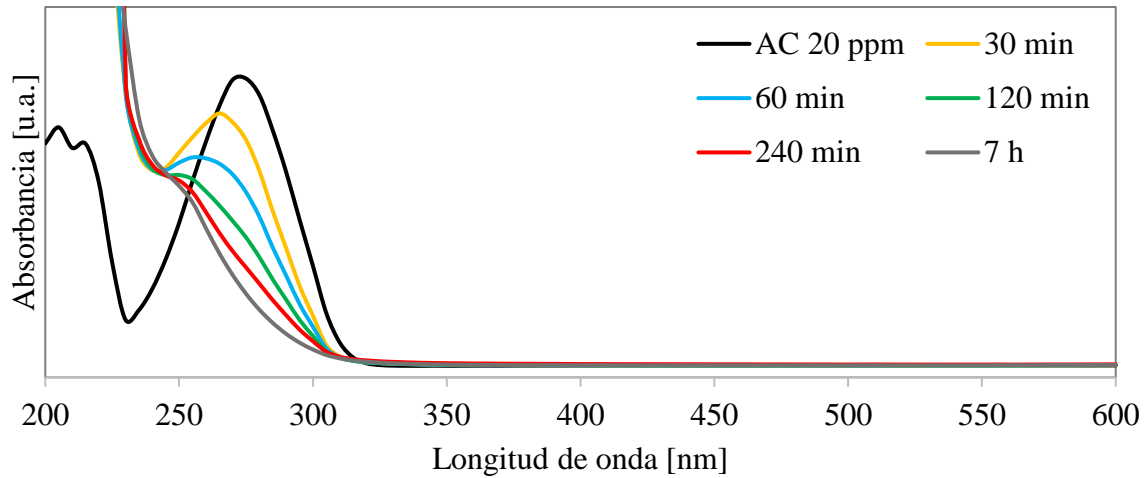


Figura 4.18: Degradación de AC (75 ml; 20 ppm) con BC1Cu (168,9 mg) y KPS (67,6 mg). Relación molar Cu:PS = 1:2

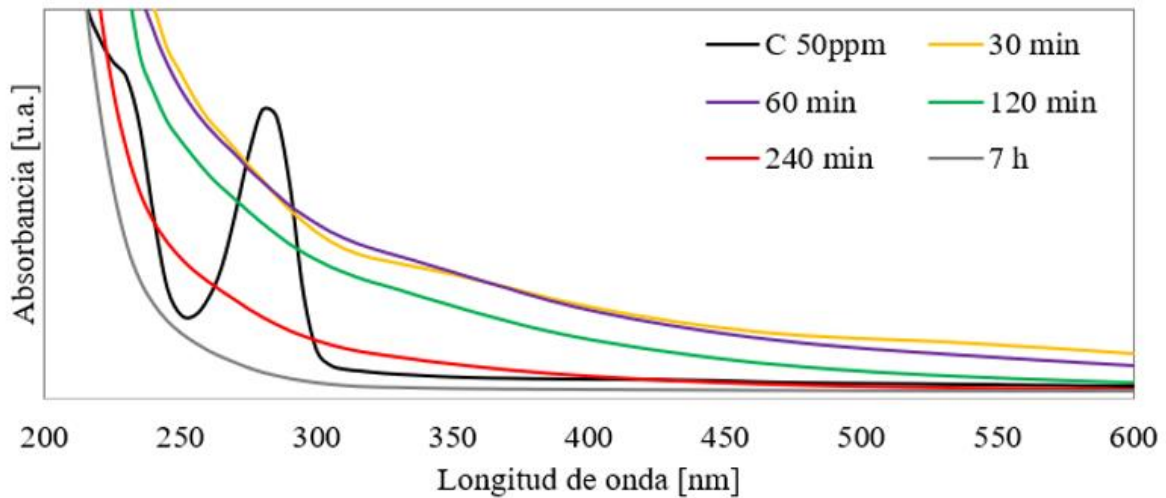


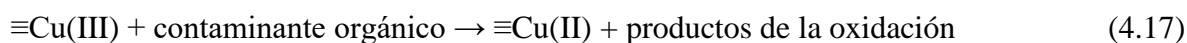
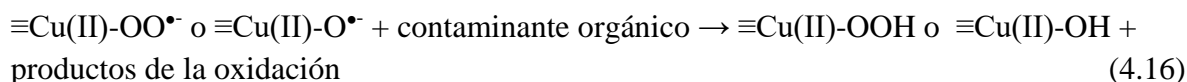
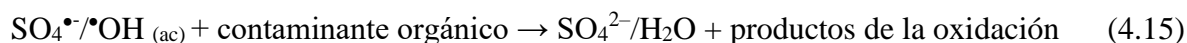
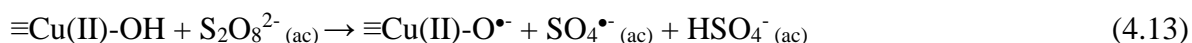
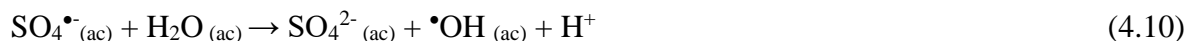
Figura 4.19: Degradación de C (75 ml; 50 ppm) con BC1Cu (168,9 mg) y KPS (67,6 mg). Relación molar Cu:PS = 1:2

Tabla 4.4: Porcentajes de mineralización obtenidos a las 4 y 7 h de reacción de degradación de AB, AC y C con BC1Cu y PS

Compuesto orgánico	Tiempo de reacción (h)	% mineralización
AB	4	31,4
	7	55,6
C	4	41,5
	7	79,7
AC	4	36,1
	7	63,6

4.3.4 Mecanismo de activación de PS empleando BC1Cu

Los catalizadores basados en Cu pueden inducir la formación de radicales libres ($\bullet\text{OH}$, $\text{SO}_4\bullet^-$ y $\bullet\text{O}_2$) en solución y radicales en la superficie del catalizador mediante la activación tanto de PMS como de PS. Se propone un posible mecanismo de activación del PS con BC1Cu debido que este oxidante resultó ser más efectivo que el PMS. Para la activación heterogénea del PS existen dos posibles vías que implican ciclos Cu(II)/Cu(III) y Cu(II)/Cu(I) [194]. También se ha reportado que el enlace Cu-O-C mejora la interacción entre el CuO y el PS, favoreciendo la generación de las especies mencionadas anteriormente, que son responsables de la degradación de los contaminantes orgánicos. Los grupos superficiales que contienen uniones de oxígeno con Cu(II) podrían promover la activación del PS generando las siguientes especies radicalarias [71].



El potencial redox de Cu(III)/Cu(II) (sólido) es de 2,3 V [211], superior al del PS (2,01 V) [212], lo que sugiere que la activación de PS por catálisis heterogénea con Cu(III) es termodinámicamente favorable. Si tenemos en cuenta que de la caracterización de este catalizador se evidenció la presencia de especies de Cu(I) y Cu(II) en la superficie del BC, podríamos inferir que durante la reacción se está produciendo la oxidación a Cu(III). De esta manera se facilitaría la activación del PS.

4.4 Resumen y conclusiones parciales

Se sintetizaron tres catalizadores de manganeso por diferentes vías. El catalizador preparado mediante el tratamiento hidrotermal alcalino (BC2Mn) presentó el mayor contenido metálico y un lixiviado bajo a pH neutro. Sin embargo, no se logró sintetizar un material estable a pH ácido. El material BC2Mn está compuesto de óxidos de Mn(II) y de Mn(III). Las reacciones de degradación se llevaron a cabo con soluciones acuosas reguladas a pH neutro. Se

obtuvieron porcentajes de mineralización para la degradación de AC (71%) y de C (62%) a las cuatro horas de reacción.

El catalizador BC1Cu presentó un contenido metálico bajo, pero una gran estabilidad en cuanto al lixiviado en soluciones acuosas, tanto a pH ácido como neutro. La degradación de los contaminantes no transcurrió a la velocidad y tiempo esperados, puesto que recién a las 7 horas de reacción se obtuvieron valores de mineralización por encima del 50 %.

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que los catalizadores de Mn y de Cu analizados en este capítulo han resultado ser más eficientes que BC1Fe y BC2Fe para la activación de PMS y/o PS. Sin embargo, en ambos casos no se ha podido obtener un catalizador que sea estable en cuanto al lixiviado metálico a pH ácido. La necesidad de usar una solución buffer en el caso de las reacciones donde se utilizó el BC2Mn como catalizador o la lentitud con la que transcurrieron las degradaciones empleando BC1Cu son motivos para plantear el uso de otro metal en la preparación de catalizadores basados en BC para la activación de los oxidantes estudiados.

Capítulo 5 - Catalizadores de níquel y de cobalto soportados sobre BC

5.1 Introducción

Diferentes compuestos de Ni se han empleado satisfactoriamente como catalizadores en POA basados en $\bullet\text{OH}$ y $\text{SO}_4\bullet^-$ [82,213–233]. Zhao y colaboradores reportaron el uso de sistemas compuestos por especies de Ni ($\text{Ni}(\text{OH})_3/\text{Ni}^{2+}$ o $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$) cuyo potencial redox (2,08 V) es adecuado para la activación de PMS [215,216], generando $\text{SO}_4\bullet^-$ para la degradación de compuestos fenólicos en agua. Wang y colaboradores informaron la obtención de nanopartículas de níquel soportadas sobre nanofibras de C dopadas con N para la activación de PS en la reacción de degradación de AB, alcanzando un porcentaje de degradación del 82,5 % en 60 minutos de reacción, manteniendo su eficiencia catalítica durante cuatro experimentos de reuso del catalizador [82]. Wan y colaboradores sintetizaron un fosfuro de níquel cristalino (Ni_2P) eficiente hacia la activación del PMS y lo aplicaron en la degradación de colorantes orgánicos en fase acuosa, tales como azul de metileno, rojo Congo, rodamina B, anaranjado de metilo y violeta de metilo. Recientemente, Yang y colaboradores reportaron la síntesis un catalizador formado por nanocristales de Ni^0 y NiO soportados sobre BC pirolítico. Este catalizador resultó apto para la activación de PS y PMS en la degradación de bisfenol A [221]. Entre los numerosos estudios presentados en la literatura sobre la degradación de diferentes compuestos orgánicos, tales como colorantes, medicamentos (analgésicos, antibióticos, etc.) mediante el sistema Ni/PMS, son escasos los reportes vinculados a la degradación de compuestos fenólicos de bajo peso molecular, particularmente el AB [82] y hasta donde sabemos no se han informado estudios relacionados a la degradación de C y AC.

Entre los metales de transición utilizados para la activación de PMS, el sistema $\text{Co}(\text{II})/\text{PMS}$ ha demostrado tener el mejor rendimiento hacia la generación de ERO, como lo demuestran los múltiples artículos publicados vinculados con la temática [234–240]. Aunque se afirma que el Co no es un producto químico peligroso, varias investigaciones han demostrado que la inhalación de polvillo con Co metálico o la ingesta de especies de Co en solución acuosa son tóxicos y provocan graves problemas de salud tales como asma, neumonía y miocardiopatía [241–243]. En Argentina la descarga de residuos peligrosos está regulada por la Ley 24.051. En el decreto 831/93 figura una lista de constituyentes peligrosos, que incluye los niveles de descarga permitidas para los diferentes usos de agua y del suelo, tanto para consumo humano como para su uso en la agricultura y ganadería. En particular, los niveles de Co no deben superar las 0,05 ppm en aguas para consumo humano, y 0,5 ppm en aguas para irrigación. Las reacciones catalíticas en fase homogénea con el sistema $\text{Co}(\text{II})/\text{PMS}$, en solución acuosa, aumentan los costos operativos, debido a la necesidad de recuperación de las especies presentes de dicho metal. Se han publicado numerosos estudios sobre sistemas heterogéneos a base de Co para la activación del PMS y de sus estrategias sintéticas. En ellos se describen los factores que influyen en las reacciones de descontaminación y las posibles aplicaciones medioambientales, destacando la problemática que tiene el lixiviado de Co en las matrices

acuosas y la necesidad de abordar un estudio más detallado con respecto al soporte adecuado que limite el desprendimiento del metal [244,245]. Hasta la fecha se han reportados catalizadores de Co soportados sobre diferentes soportes, tales como óxidos metálicos, ferritas, y compuestos de carbono como carbón activado y grafeno, entre otros [246–252]. Sin embargo, la cantidad de artículos publicados donde se utiliza BC proveniente de la pirólisis como soporte es escasa, generando un tema de estudio de sumo interés.

5.2 Catalizadores de Ni soportados sobre BC

5.2.1 Contenido metálico y lixiviado

En primera instancia, se preparó un catalizador metálico de Ni soportado sobre BC por el método 2. Este material presentó a simple vista dos fases marcadamente diferentes, con una composición que macroscópicamente evidenciaba la presencia de BC (negro) y una fase verdosa atribuida a Ni(OH)₂. Por este motivo se descartó el uso de este material y se evaluaron otras alternativas de síntesis, en condiciones más suaves, de manera de evitar esta segregación. Se llevó a cabo entonces una síntesis hidrotermal a pH neutro (método 3) y el material obtenido se lo denominó BC3Ni. En la Tabla 5.1 se muestran los valores de lixiviado y carga metálica de dicho catalizador.

Tabla 5.1 Contenido metálico (% m/m) y lixiviado (% mg metal lixiviado /mg metal total) del catalizador preparado

	BC3Ni
Contenido metálico	12,4
Lixiviado a pH ácido (2,5)	7,1
Lixiviado a pH neutro (7,0)	1,95

El BC3Ni presentó un bajo lixiviado a los pH operativos para la reacción de degradación.

5.2.2 Caracterización de BC3Ni

En la Figura 5.1 se presentan los perfiles de DRX de BC y de BC3Ni. Además de los picos característicos del BC, en el difractograma de BC3Ni, aparece un pico a 17,4° atribuible a NiOOH, y picos a 18,9°, 33,3° y 59,3°, característicos del Ni(OH)₂ [253–255].

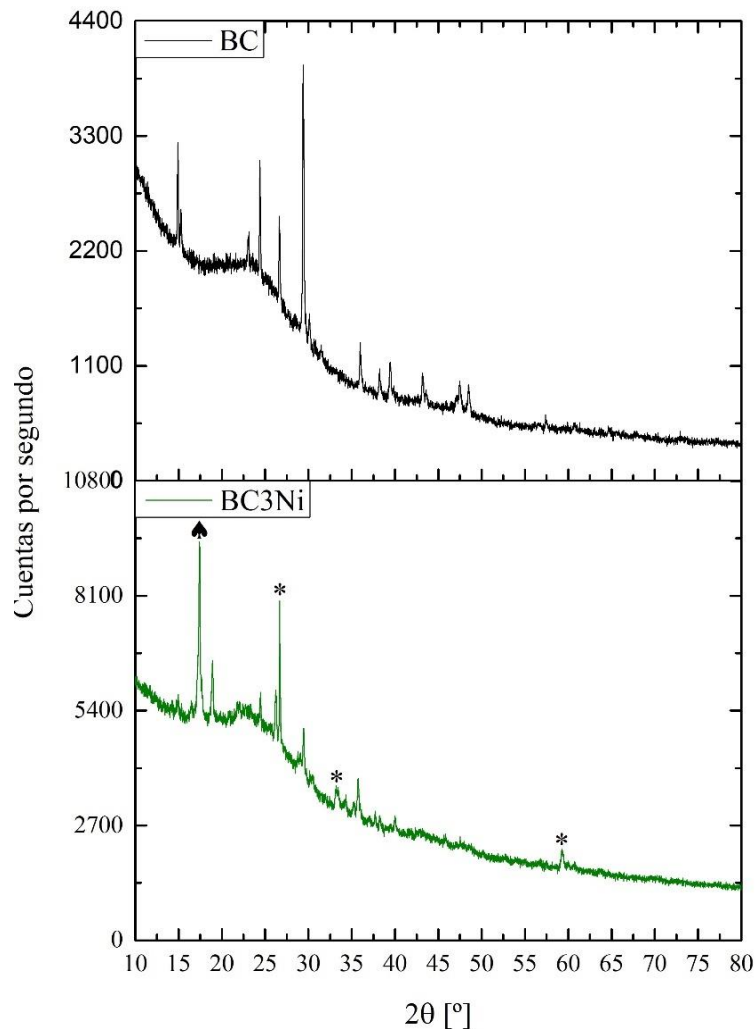


Figura 5.1: DRX de BC y BC3Ni. ♣ NiOOH * Ni(OH)₂

En el espectro FTIR de BC3Ni (Figura 5.2) se observa una banda ancha a 3370 cm⁻¹ atribuible a la vibración de estiramiento del enlace -OH, mientras que la banda a 1380 cm⁻¹ se asigna principalmente a la deformación del -OH en el plano. También están presentes las bandas típicas atribuidas a carbonos aromáticos de manera coincidente con el BC y los catalizadores analizados anteriormente. Las bandas en 610 cm⁻¹ y 527 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones de estiramiento del enlace Ni-O [256].

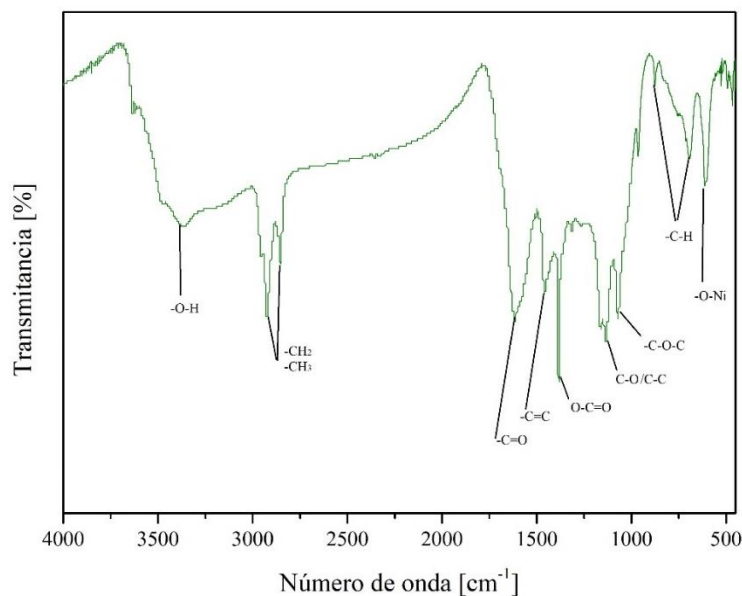


Figura 5.2: FTIR de BC3Ni

En la Figura 5.3 se muestra el espectro XPS completo del catalizador BC3Ni. Además de las claras señales correspondientes a las energías de unión del C1s, el O1s y el Ni2p, también se observa la señal atribuible al Ca2p. El espectro XPS ampliado en la región de las energías de unión Ni2p (Figura 5.4) mostró la presencia de señales en 857,7 eV y 862,6 eV que corresponden a compuestos de Ni(III) y Ni(II), respectivamente [199]. Estos resultados concuerdan con lo observado en los resultados de DRX y de FTIR. Como es esperable, se observaron las señales correspondientes a las energías de unión de C1s (Figura 5.5) debidas a la presencia de BC [257]. Con respecto al O1s (Figura 5.6), se observan señales en 531,9 eV, 533,2 eV y en 534,8 eV correspondientes a las energías de unión O-Ni, O-H y -COO [199,227].

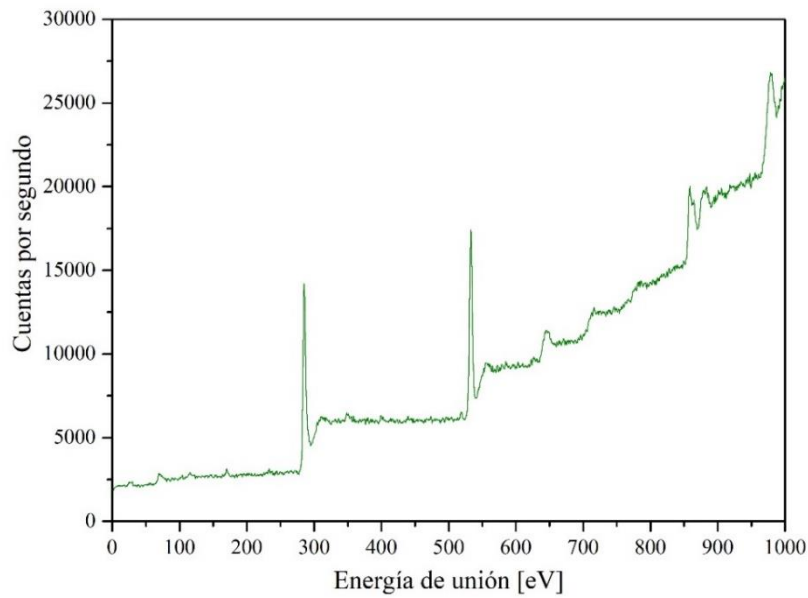


Figura 5.3: XPS completo de BC3Ni

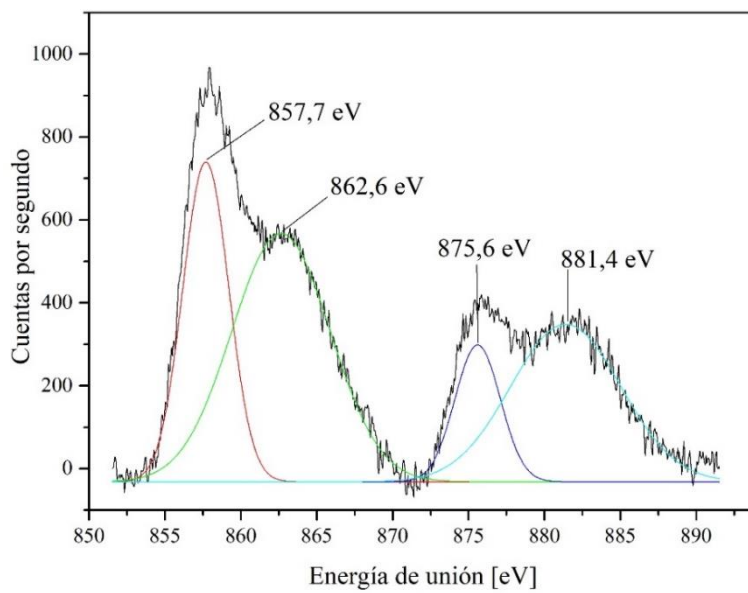


Figura 5.4: XPS en la región de energías de unión del Ni_{2p}

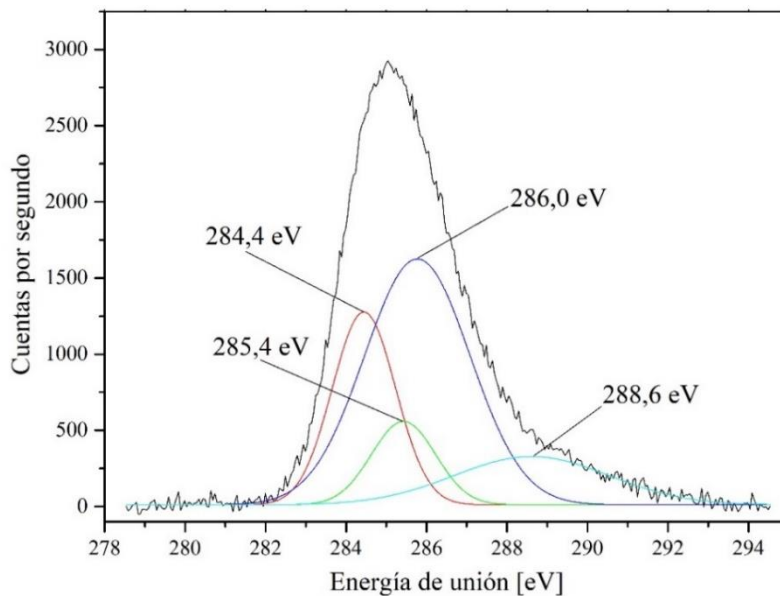


Figura 5.5: XPS de BC3Ni en la región de energías de unión C1s

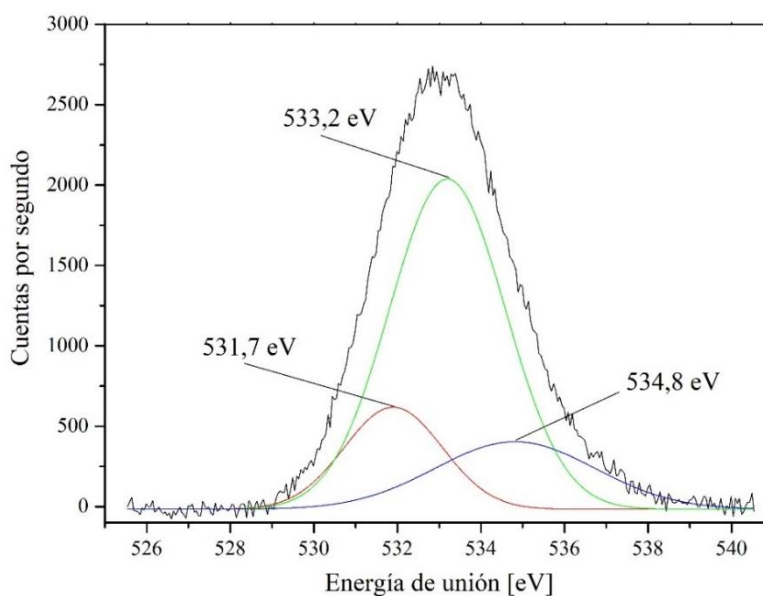


Figura 5.6: XPS de BC3Ni en la región de energías de unión O1s

5.2.3. Análisis de actividad catalítica de BC3Ni

Se estudió la degradación de AC, AB y C con los oxidantes PS y PMS. En una primera etapa se realizó un barrido de condiciones de reacción, usando las relaciones molares Ni:oxidante 1:1 y 1:3.

Luego de 240 min de reacción utilizando el sistema PS/Ni aún se observan bandas en el UV-Visible en ambas dosificaciones utilizadas.

El sistema PMS/Ni, sin embargo, demostró una mayor eficiencia en las degradaciones, de AC (Figura 5.7), AB (Figura 5.8) y C (Figura 5.9), en particular cuando se empleó la relación molar Ni:PMS 1:3.

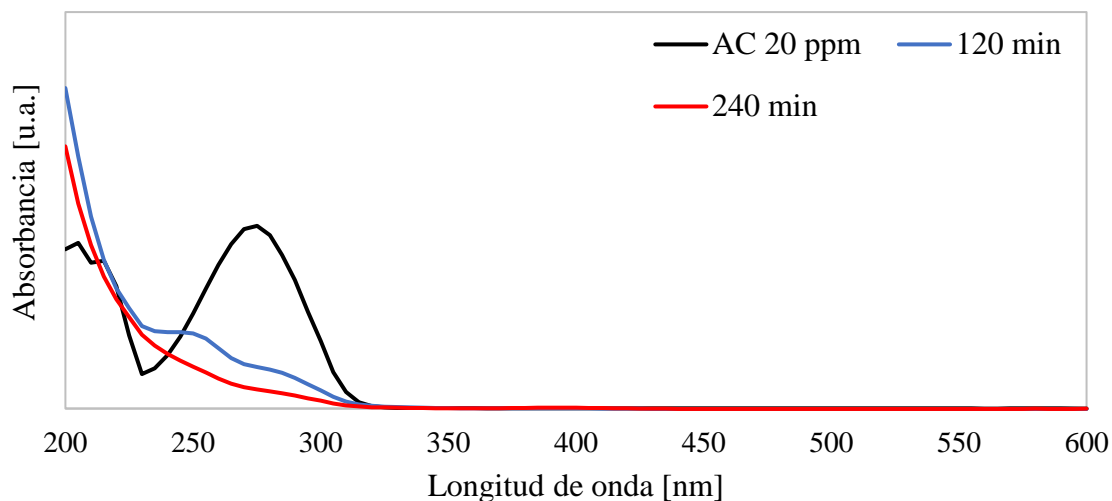


Figura 5.7: Degradación de AC (75 ml; 20 ppm) con BC₃Ni (76,2 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Ni:PMS = 1:3

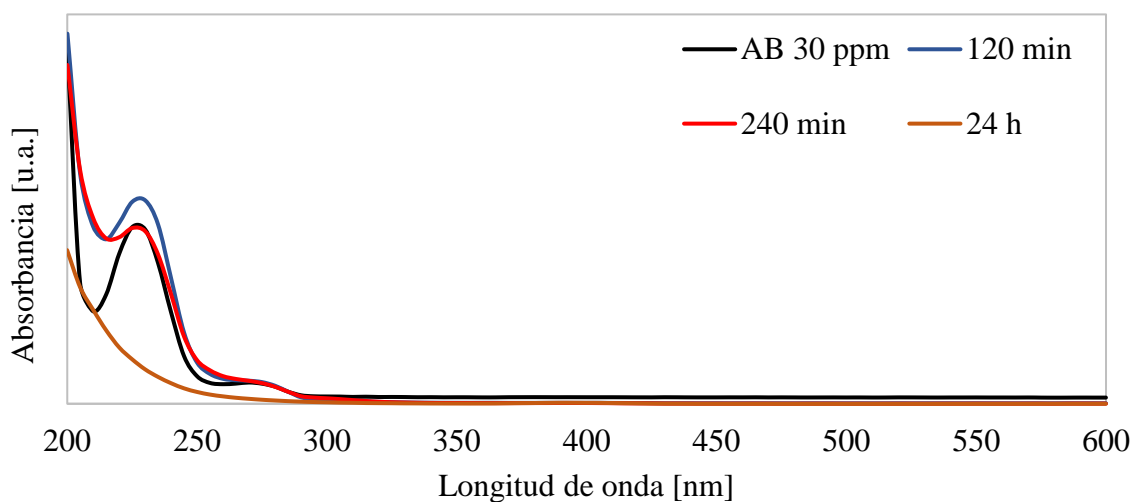


Figura 5.8: Degradación de AB (75 ml; 30 ppm) con BC₃Ni (76,2 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Ni:PMS = 1:3

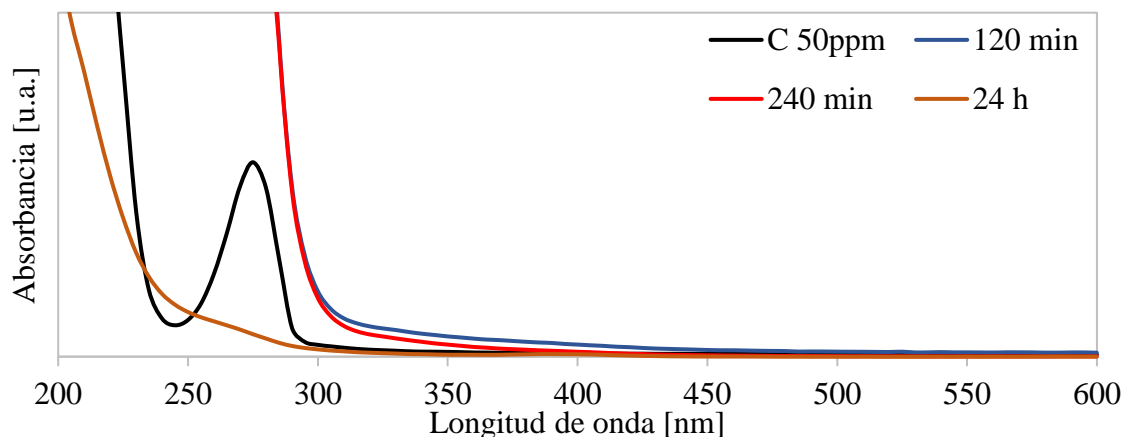


Figura 5.9: Degradación de C (75 ml; 50 ppm) con BC3Ni (76,2 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Ni:PMS = 1:3

En el caso de las degradaciones de AB y C, el tiempo de reacción se extendió hasta las 24 horas debido a la alta concentración de PMS remanente luego de 4 h. A las 24 horas de reacción se registraron espectros UV-Visible libres de bandas atribuibles a los contaminantes. Durante el transcurso de la reacción de degradación del C, se observó el desarrollo de un color parduzco en el líquido de reacción, que finalmente desaparece. Este desarrollo del color podría atribuirse a una mezcla de compuestos intermediarios que incluyen *p*-benzoquinona (amarillo) y *o*-benzoquinona (rojo). Estas observaciones concuerdan con las de Mijangos y colaboradores [258] y de Lin y colaboradores [259] sobre la oxidación de fenol mediante reacciones basadas en POA.

De los correspondientes valores de COT (Tabla 5.2) se destaca el alto grado de mineralización alcanzado, en todos los casos > 90 %.

Tabla 5.2: Porcentajes de mineralización obtenidos para AB, AC y C (BC3Ni/PMS, relación molar Ni:PMS de 1:3)

Compuesto orgánico	Tiempo de reacción (h)	% de mineralización
AC	4	91,4
AB	24	98,1
C	24	99,3

5.2.4. Identificación de las especies reactivas de oxígeno (ERO)

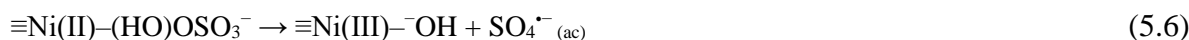
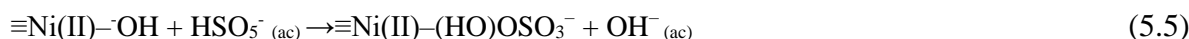
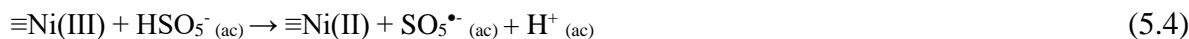
Los ensayos de identificación se llevaron a cabo con el AC, por ser el contaminante más reactivo hacia la degradación en las condiciones estudiadas. Las reacciones se realizaron agregando cantidades de alcohol (EtOH y t-BuOH) en sendas experiencias, en una relación molar alcohol:PMS = 10:1. La adición de EtOH inhibió totalmente la reacción, mientras que en presencia de t-BuOH la inhibición fue parcial (Figuras en el anexo C), lo que indicaría que ambas especies radicalarias, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y OH^{\bullet} , participan en el proceso de degradación.

Por otra parte, en los últimos años se ha informado que los radicales libres en la superficie de los catalizadores suelen desempeñar un papel en el proceso de activación heterogénea de los oxidantes [260–263]. Yang y colaboradores, reportaron que los radicales libres unidos a la superficie de un catalizador de Ni/BC juegan un rol importante en el proceso de activación heterogénea [263]. Mientras que el EtOH y el t-BuOH pueden inhibir efectivamente sólo a los radicales libres en solución, otras sustancias, tales como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, son aptas para actuar como atraparoras de radicales libres superficiales. Por esta razón, se llevó a cabo una experiencia adicional, en presencia de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 M. En base a los valores de COT se corroboró que la adición de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ inhibió significativamente la reacción de degradación del AC con BC3Ni y PMS. Este resultado sería indicativo de que la degradación de los contaminantes ocurre principalmente a través de especies radicalarias $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y OH^{\bullet} unidas a la superficie del BC3Ni.

Para evaluar la posible acción del $^1\text{O}_2$ se realizó una experiencia de degradación, partiendo de una solución de AC en D_2O . En la Figura 5.10 se presenta el espectro UV-Visible de las reacciones de degradación de AC- H_2O y de AC- D_2O usando el sistema PMS/BC3Ni. Los perfiles UV-Visible son muy diferentes, así como los valores de mineralización alcanzados. En H_2O se obtiene un espectro libre de bandas de AC y una mineralización del 90,3 %, mientras que el perfil UV-Visible de la reacción llevada a cabo en D_2O no presenta cambios significativos luego de 4 horas, con un porcentaje de mineralización muy bajo (9,6 %). Estos resultados se contraponen con los reportados por otros autores [133,264,265], que afirman que cuando el proceso de degradación transcurre por la vía no radicalaria a través de $^1\text{O}_2$, la eficiencia de degradación es mayor en el solvente deuterado.

En base a los resultados obtenidos se puede inferir que la reacción se lleva a cabo por un proceso radicalario, con efecto antagónico de la especie $^1\text{O}_2$. Sin embargo, esta hipótesis debería confirmarse a través de estudios de espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) para identificar fehacientemente las EROs generadas por la interacción PMS/BC3Ni.

En conclusión, y en base al mecanismo propuesto por Yang y colaboradores para un sistema similar [263], se propone la siguiente vía catalítica de activación del oxidante, resumida en las siguientes reacciones:



La adición del PMS inicia la reacción redox en el sistema PMS/BC3Ni y los electrones producidos por la oxidación del Ni(II) (Ec.5.1) se transfieren rápidamente al HSO_5^- , generando los radicales activos anclados a la superficie. Al mismo tiempo, estas ERO reaccionan con los contaminantes que se adsorben en la superficie del catalizador o que están cerca de ella. De esta manera el catalizador BC3Ni activaría al PMS mediante un proceso radicalario dominado mayoritariamente por la presencia de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y $\bullet\text{OH}$ unidos a la superficie del catalizador y en menor medida por la presencia de radicales libres en solución.

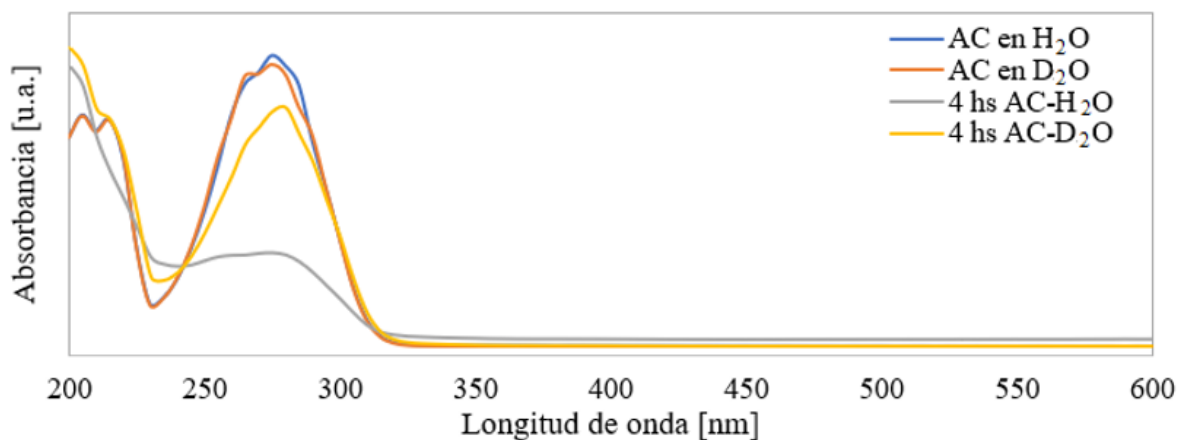


Figura 5.10: Degradaciones de AC- H_2O (75ml; 20 ppm) y de AC- D_2O (75 ml; 20 ppm) con BC3Ni (76,2 mg) y KPMS (76,9 mg)

Los altos porcentajes de mineralización de los 3 contaminantes estudiados, empleando BC3Ni como catalizador, lo postulan como un material prometedor para la activación del PMS en la degradación de este tipo de compuestos, sin embargo, la cinética de degradación del AB y C es más lenta que la observada para el AC, que a las 4 h se mineraliza casi completamente.

5.3 Catalizadores de Co soportados sobre BC

5.3.1 Síntesis, contenido metálico y lixiviado de los catalizadores preparados

Se prepararon catalizadores empleando los métodos 1 (BC1Co), 2 (BC2Co) y 4 (BC4Co). En la Tabla 5.3 se muestran los valores de carga metálica y de lixiviado de los catalizadores preparados.

Tabla 5.3: Contenido metálico (% m/m) y lixiviado (% mg metal lixiviado /mg metal total) de los catalizadores preparados

	BC1Co	BC2Co	BC4Co
Contenido metálico	1,25	14,7	4,4
Lixiviado metálico a pH ácido (2,5)	36,0	15,9	76,0
Lixiviado metálico a pH neutro (7)	22,0	11,5	35,0

El BC2Co resultó el catalizador con mayor contenido metálico, y más estable a los pH estudiados. Esto puede atribuirse a que las condiciones de temperatura y pH de la síntesis contribuyeron a la generación de grupos oxigenados, como el carboxilo (-COOH), el hidroxilo (-OH) y el carbonilo (C=O), en la superficie del carbón, favoreciendo el anclaje del catión metálico a la superficie [163,266]. El catalizador preparado a partir del método 4 tuvo un contenido metálico mayor que BC1Co, sin embargo, resultó menos estable desde el punto de vista del lixiviado metálico. Es por esto que sólo se caracterizaron y se evaluaron en reacción los catalizadores BC1Co y BC2Co.

5.3.2 Caracterización de BC1Co y BC2Co

En la Tabla 5.4 se resumen las propiedades fisicoquímicas del soporte BC y de los catalizadores BC1Co y BC2Co.

El AE muestra diferencias significativas en el valor de % de carbono entre BC y BC1Co comparados con BC2Co. La disminución en este último caso puede atribuirse al mayor porcentaje metálico y a la eliminación de carbono después del tratamiento alcalino, propio del método de preparación. Este resultado es coherente con otros estudios [163,267], en donde se reporta la eliminación de cenizas de los materiales carbonosos por el tratamiento alcalino, con la consecuente reducción del contenido de carbono, y aumento de grupos funcionales oxigenados superficiales. Por ende, además, se observa un aumento en la proporción H/C del BC2Co en comparación con BC y BC1Co.

Como se mencionó en el capítulo 3, el ζ de un BC puede variar mucho dependiendo de la temperatura y atmósfera en la que fue realizada la pirólisis, también al variar el pH y si, además, su superficie se modifica por impregnación con sustancias inorgánicas, como cationes metálicos [154]. Esto se ve reflejado en los valores presentados en la Tabla 5.4, donde

se observa una disminución en los valores de ζ del catalizador con respecto al soporte lavado. Se reportan valores negativos de ζ , que también están en coincidencia con los valores del BC1Fe y con otros valores informados sobre diferentes BCs, tanto crudos como impregnados con diferentes metales [155–157]. El ζ de BC1Co y BC2Co es menos negativo, lo que indicaría un menor desarrollo de cargas superficiales negativas, en consistencia con la mayor carga metálica. La misma tendencia se observa con el radio hidrodinámico. El radio hidrodinámico representa el tamaño de partícula hidratada y solvatada, y esa doble capa eléctrica aumenta con el contenido metálico.

El área superficial BET de ambos catalizadores (BC1Co y BC2Co) presenta un aumento respecto a la del soporte. Tanto la temperatura de preparación de BC1Co, como el medio alcalino en la síntesis del catalizador BC2Co favorecen el aumento del área superficial contribuyendo, posiblemente, a una mayor dispersión metálica [95,163,267–269]. Las condiciones alcalinas del método 2, asimismo, generan un aumento de un orden de magnitud del volumen de poro en BC2Co, con respecto al del soporte y a de BC1Co. Se ha reportado que los metales pueden intercalarse en la matriz del BC, generando un aumento del volumen de los poros, y el álcali podría catalizar este proceso [270].

Tabla 5.4: Propiedades fisicoquímicas de BC, BC1Co y BC2Co.

	BC	BC1Co	BC2Co
C (%)	66,61	64,45	34,95
N (%)	1,49	1,15	0,650
H (%)	2,78	2,94	2,30
Relación molar H/C	0,50	0,55	0,79
ζ [mV]	-33,2	-25,3	-12,6
Radio hidrodinámico [nm]	405,1	459,3	487,1
Conductividad [mS/cm]	0,018	0,024	0,028
Área superficial [m ² /g]	7,131	36,85	26,65
Volumen de poro [cm ³ /g]	0,021	0,023	0,26
Radio medio de poro [nm]	0,468	0,504	0,448

Los diagramas de DRX de los catalizadores BC1Co y BC2Co se muestran en la Figura 5.11. En el caso de BC1Co, el pico de 11,7° se atribuye a la formación de $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [271], y los picos adicionales en 18,8° y 21,0° se asignan a diferentes especies de Co (CoOOH y Co_3O_4) [272]. El material BC2Co muestra un perfil de difracción muy diferente, observándose un ensanchamiento y desplazamiento de los picos atribuidos al oxohidróxido

de Co (CoOOH). Las condiciones de síntesis de BC2Co serían las responsables de estos cambios estructurales, debido a la descomposición de la celulosa cristalina, y la generación de un material sólido amorfo carbonoso con pequeños cristales de CoOOH [163,268].

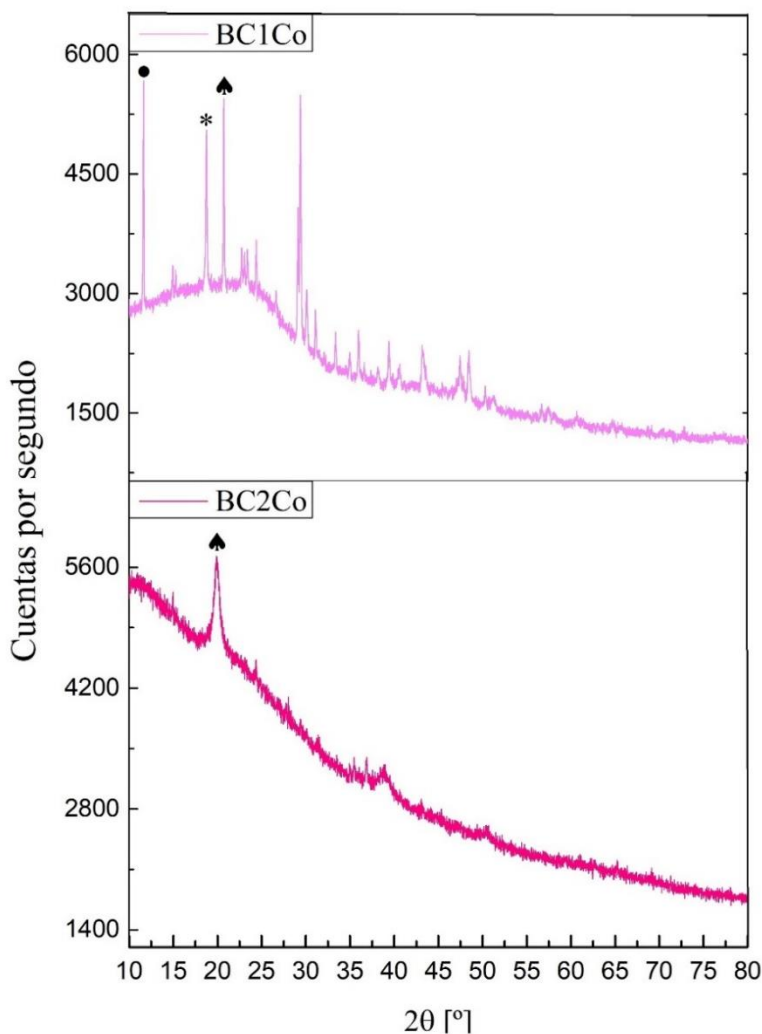


Figura 5.11: DRX de BC1Co y BC2Co. • $Co_3(OH)_2(SO_4)_2(H_2O)_2$; * Co_3O_4 ; ▲ $CoOOH$

En la Figura 5.12 se muestran los espectros FTIR de BC1Co y BC2Co. Están presentes las bandas típicas atribuidas a carbonos aromáticos de manera coincidente con el BC y los catalizadores analizados anteriormente. En el espectro FTIR del BC2Co, se observa una banda estrecha y pronunciada en 3630 cm^{-1} atribuible a vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H y una banda situada en 500 cm^{-1} que correspondería a las vibraciones de estiramiento Co-O [273].

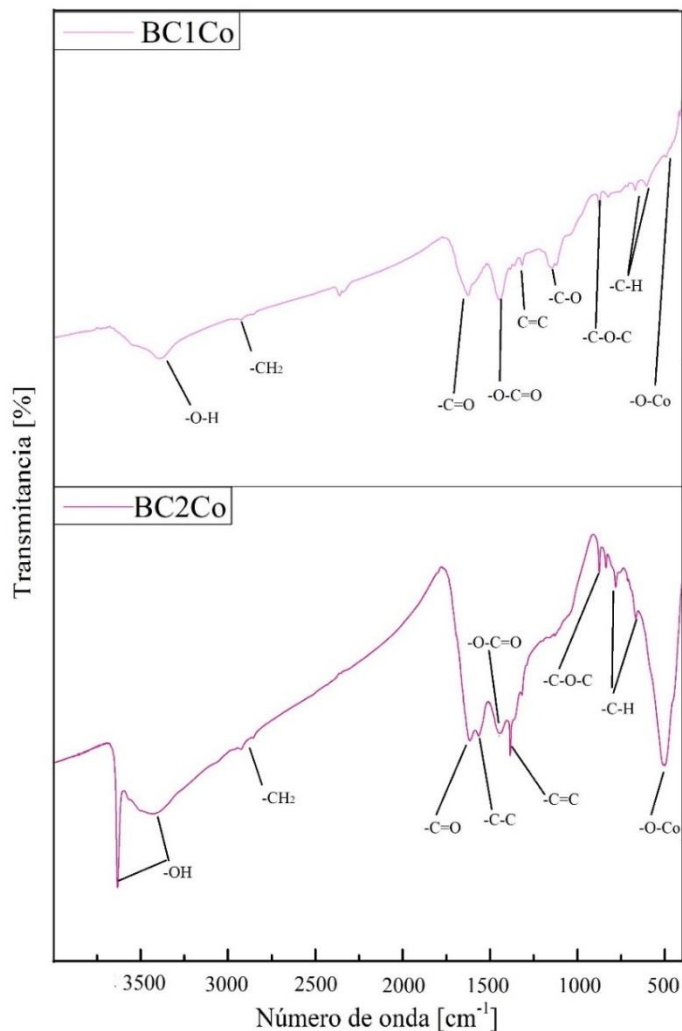


Figura 5.12: FTIR de BC1Co y BC2Co

En la Figura 5.13 se presentan los espectros completos de XPS de BC1Co y BC2Co. Los espectros XPS ampliados en la zona del metal para las muestras BC1Co y BC2Co se presentan en la Figura 5.14 y la Figura 5.17, respectivamente. En BC1Co se determinó la existencia de especies de Co^{3+} por la presencia de picos en 781,7 eV y 797,4 eV, mientras que los que aparecen a 786,2 eV y 802,6 eV pueden atribuirse a especies de Co^{2+} o a señales satélites [254,274]. En BC2Co se encontraron los picos predominantes de $\text{Co}2p_{3/2}$ a 779,9 eV y 781,6 eV y los de $\text{Co}2p_{1/2}$ en 796,1 eV y 798,0 eV, que confirman la presencia de especies de Co^{2+} y Co^{3+} [273]. Se puede apreciar que la intensidad de la señal $\text{Co}2p$ de la muestra BC2Co es mayor que la de BC1Co, coherente con el mayor contenido metálico en la superficie del catalizador. Se analizaron los espectros en las zonas de energía de enlace C1s y O1s en ambos catalizadores (Figura 5.15, Figura 5.16, Figura 5.18 y Figura 5.19). Como en los materiales preparados y reportados en capítulos anteriores, se observaron las señales características de las energías de unión de C1s correspondientes a los enlaces C=C, C-C, C-O y -COO [257]. Con respecto al análisis de los espectros en la zona de energías de unión del

O1s, en BC1Co se observó la presencia de O-Co (529,2 eV), O-C/O=C (530,7 eV), O-H (532,3 eV) y -COO (535,1 eV). En BC2Co los picos correspondientes a la zona de unión del O1s se situaron en 529,0 eV (O-Co), 530,4 eV (O=C), 531,3 eV (O-C) y 532,3 eV (O-H) [254]. Al comparar con detalle los espectros XPS correspondientes a BC1Co y BC2Co se notó que la señal O1s de este último presenta una mayor intensidad con respecto a BC1Co, confirmando la presencia de un mayor contenido de especies oxigenadas superficiales, que facilitarían el anclaje del metal.

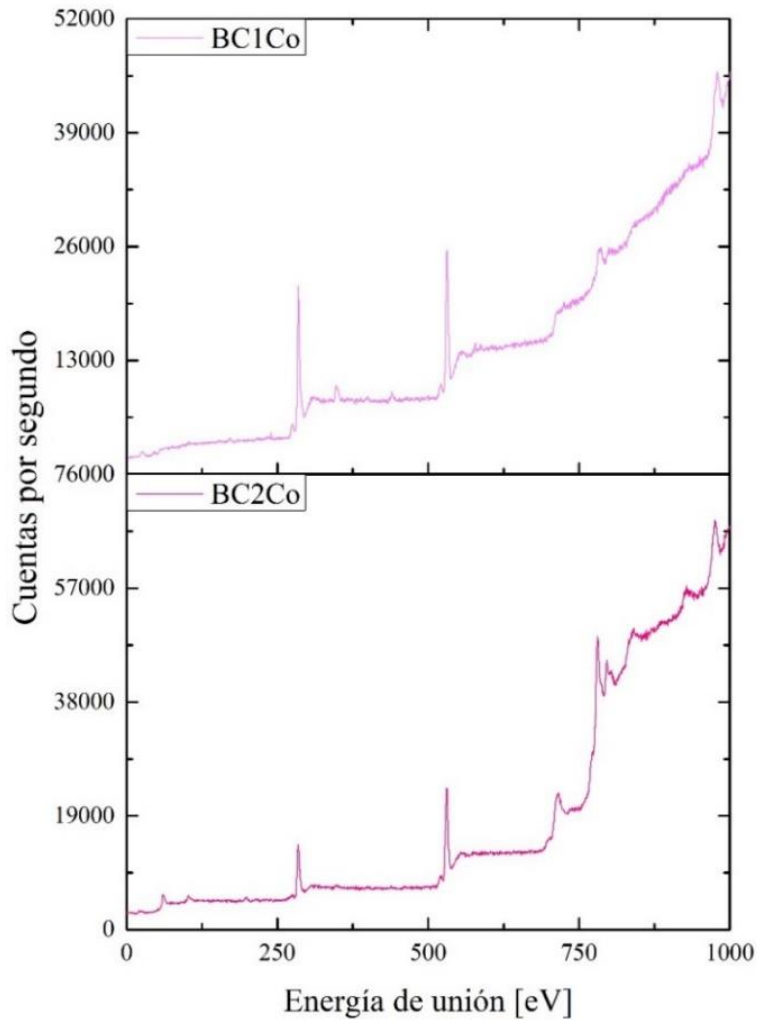


Figura 5.13: XPS de BC1Co y BC2Co

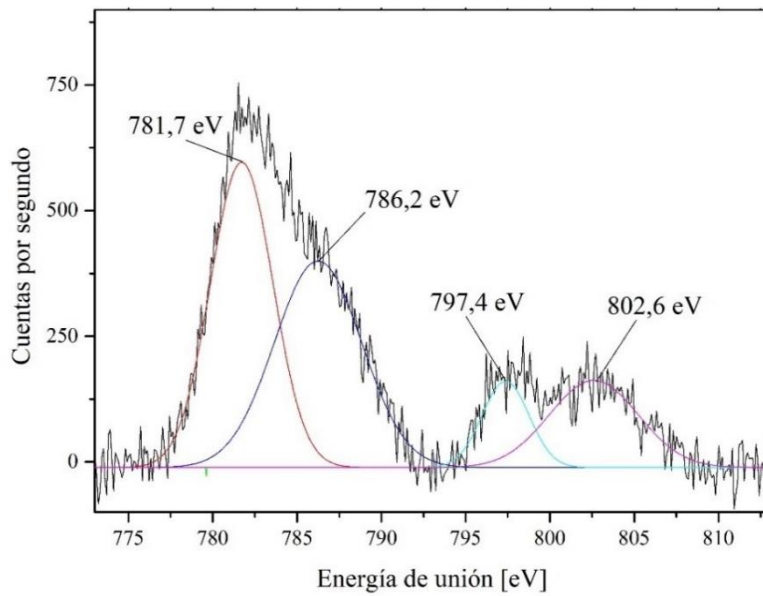


Figura 5.14: XPS de BC1Co en la zona de las energías de unión del Co2p

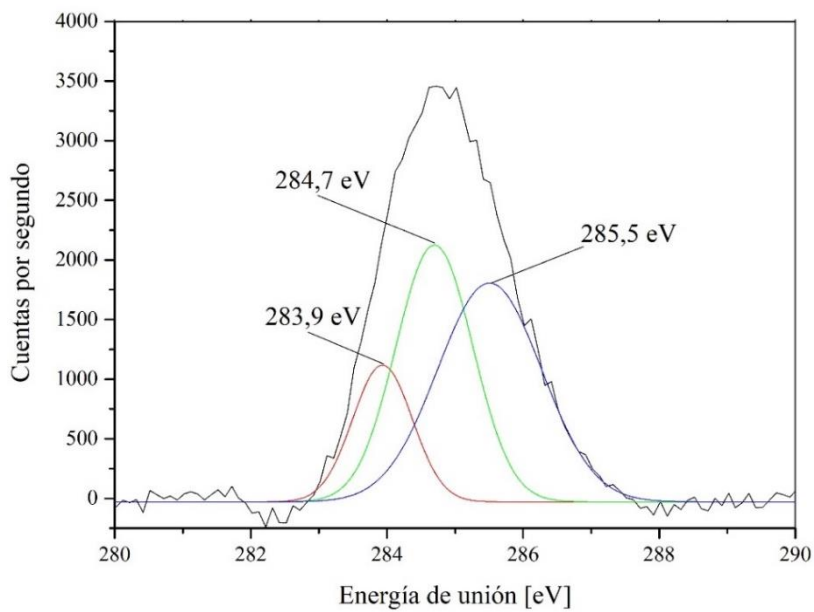


Figura 5.15: XPS de BC1Co en la zona de las energías de unión del C1s

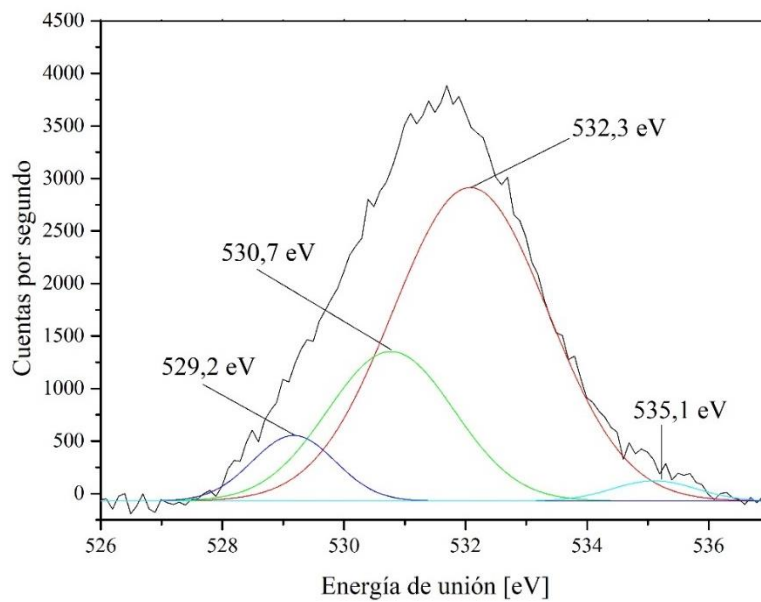


Figura 5.16: XPS de BC1Co en la zona de las energías de unión del O1s

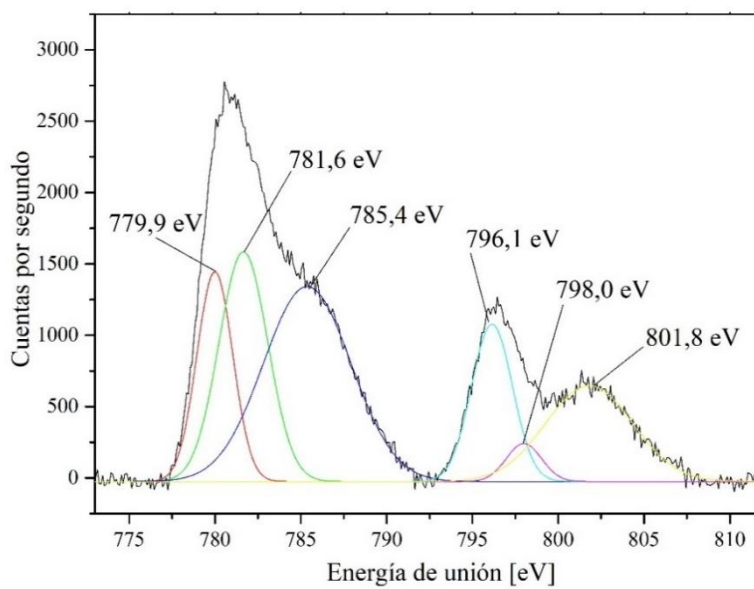


Figura 5.17: XPS de BC2Co en la zona de las energías de unión del Co2p

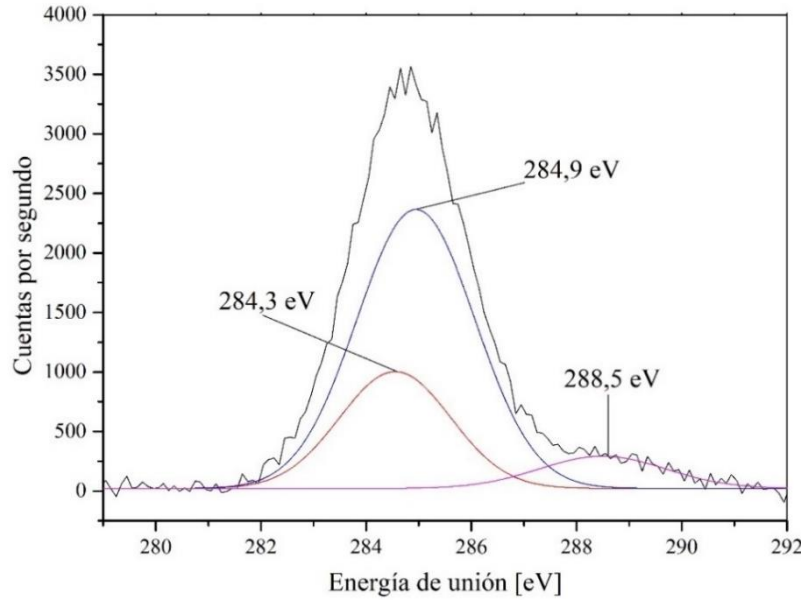


Figura 5.18: XPS de BC2Co en la zona de las energías de unión del C1s

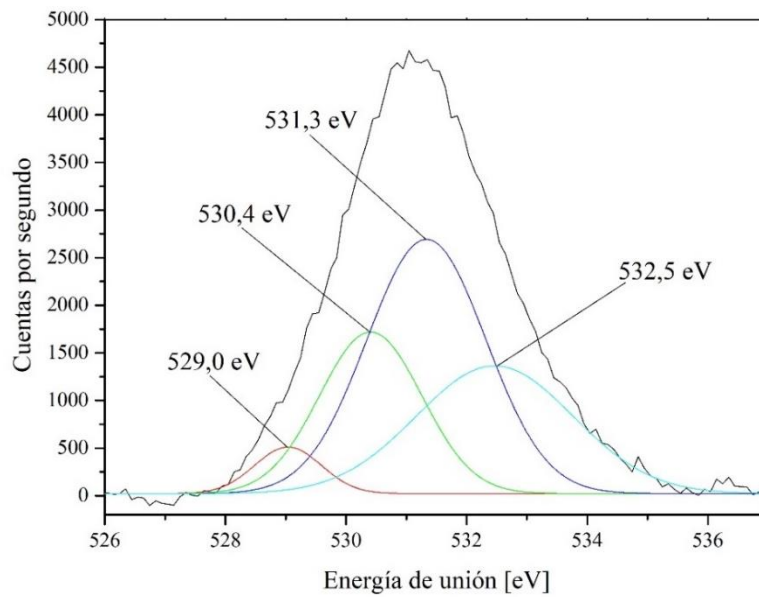


Figura 5.19: XPS de BC2Co en la zona de las energías de unión del O1s

Las micrografías MEB (Figura 5.20) muestran las diferencias en la estructura porosa de BC1Co y BC2Co.

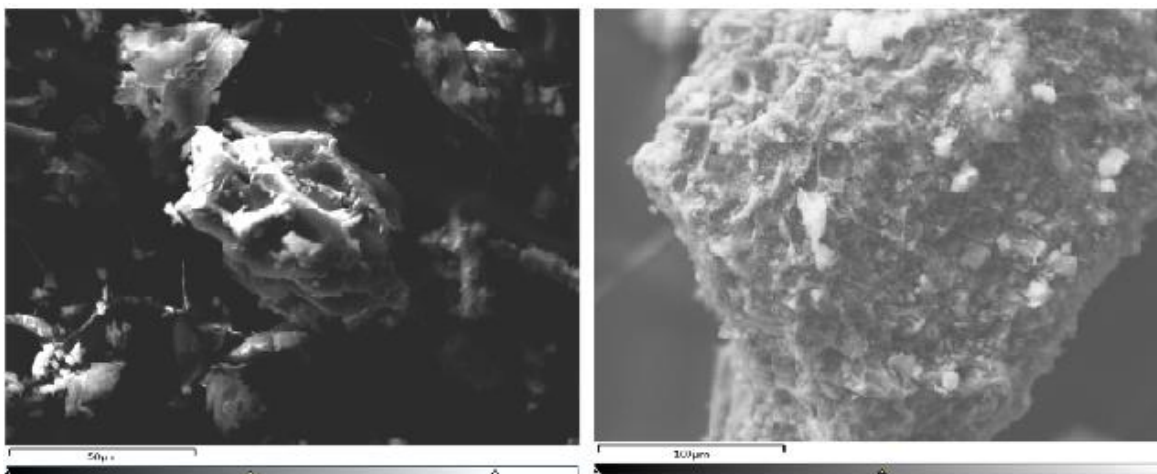


Figura 5.20: Micrografías SEM de BC1Co (izq.) y BC2Co (der.). Magnificación 1,00 KX

El análisis EDS realizado en el campo de las micrografías (anexo C) muestran valores de C y Co, coherentes con los valores obtenidos por AE y EAA.

5.3.3 Análisis de actividad catalítica de BC1Co

En las Figura 5.21 y Figura 5.22 se presentan los resultados de los experimentos de control llevados a cabo con BC1Co con AB y AC en ausencia de oxidante. No hay cambios significativos en los perfiles espectrales luego de 24 horas de contacto, lo que pone en evidencia la baja capacidad de adsorción de estos compuestos orgánicos sobre el catalizador. Contrariamente, se observó una leve modificación de las bandas espectrales características del C después de 24 horas de contacto, lo que podría atribuirse a efectos de oxidación, con la consecuente formación parcial de quinonas (Figura 5.23) [275,276].

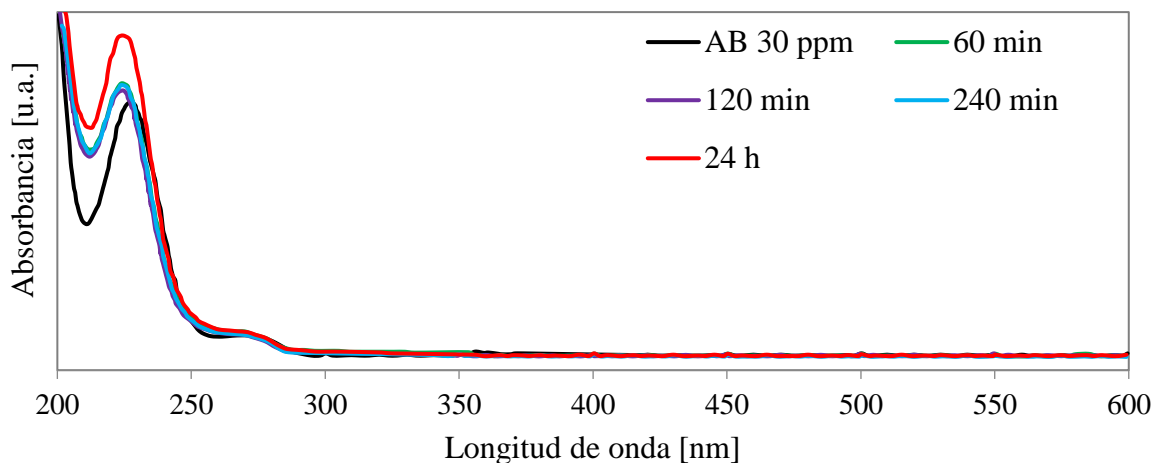


Figura 5.21: Experiencia control de BC1Co (471,7 mg) con AB (75 ml; 30 ppm).

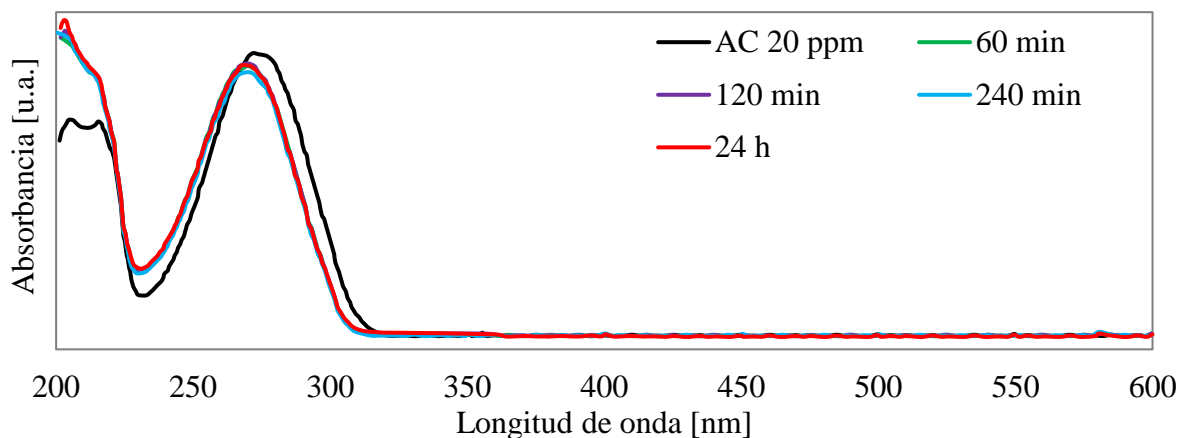


Figura 5.22: Experiencia control de BC1Co (471,7 mg) con AC (75ml; 20 ppm).

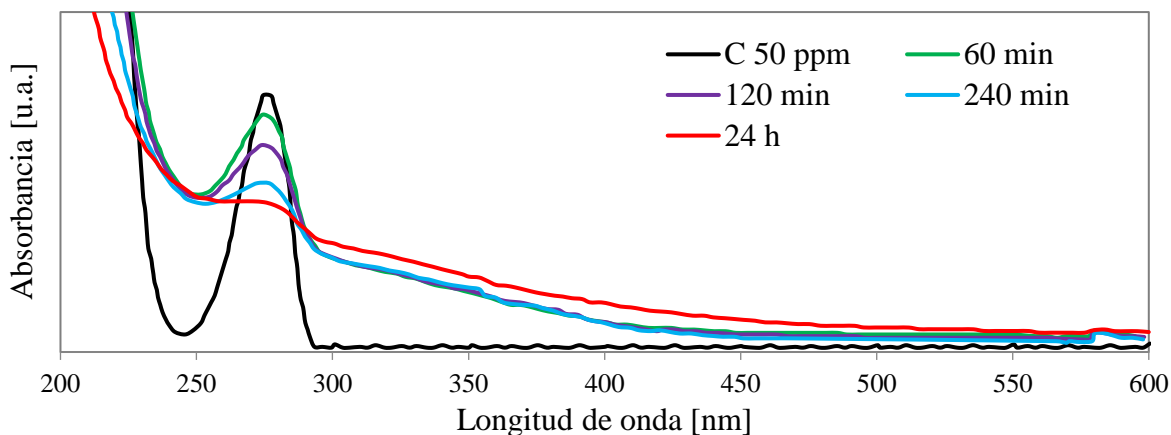


Figura 5.23: Experiencia control de BC1Co (471,7 mg) con C (75ml; 50 ppm).

Se determinó la relación molar óptima Co:oxidante en la degradación de AB. Cuando se empleó PS la reacción fue extremadamente lenta (anexo C). Por esta razón se presentarán a continuación sólo los resultados utilizando PMS. La Figura 5.24 presenta los espectros UV-Visible de la solución de AB y de las reacciones de degradación utilizando diferentes masas de BC1Co, luego de 4 horas de reacción a pH 2,5 y 30 °C. Al utilizar las relaciones molares Co:oxidante 1:10 y 1:20 (0,05 y 0,025 mmol de Co respectivamente), se obtuvieron perfiles espectrales libres de bandas aromáticas. Sin embargo, el espectro UV-Visible de la reacción que se llevó a cabo con una relación molar 1:5 (0,1 mmol de contenido de Co) mostró una banda ancha a 250 nm al finalizar la reacción. Esto podría atribuirse a que el exceso de catalizador condujo a reacciones de finalización entre radicales, ineficientes hacia la degradación del AB [277].

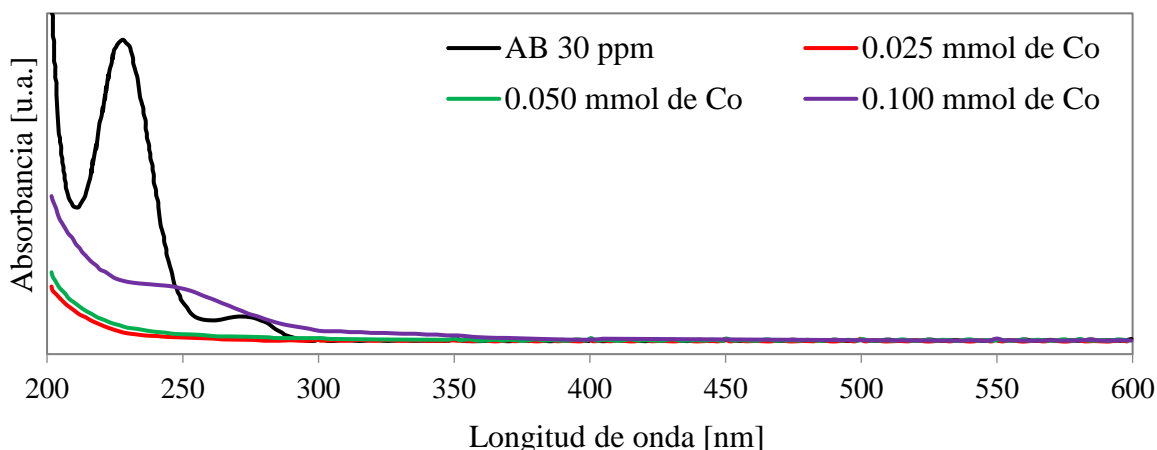


Figura 5.24: Degradación de AB (75 ml; 30 ppm) con diferentes cantidades de BC1Co (117,9 mg, 235,8 mg y 471,7 mg, respectivamente) y KPMS (76,9 mg) a las 4 horas de reacción.

El COT se midió sobre alícuotas tomadas a las 4 horas de reacción (Tabla 5.5). La máxima mineralización de AB se alcanzó empleando una masa de catalizador con un contenido metálico de 0,05 mmol. Es por eso que se decidió utilizar la relación molar Co:PMS 1:10, para las subsecuentes degradaciones de C y de AC.

Los perfiles UV-Visible de las cinéticas de reacción de AB, C y AC se presentan en las Figura 5.25, Figura 5.26 y Figura 5.27, respectivamente.

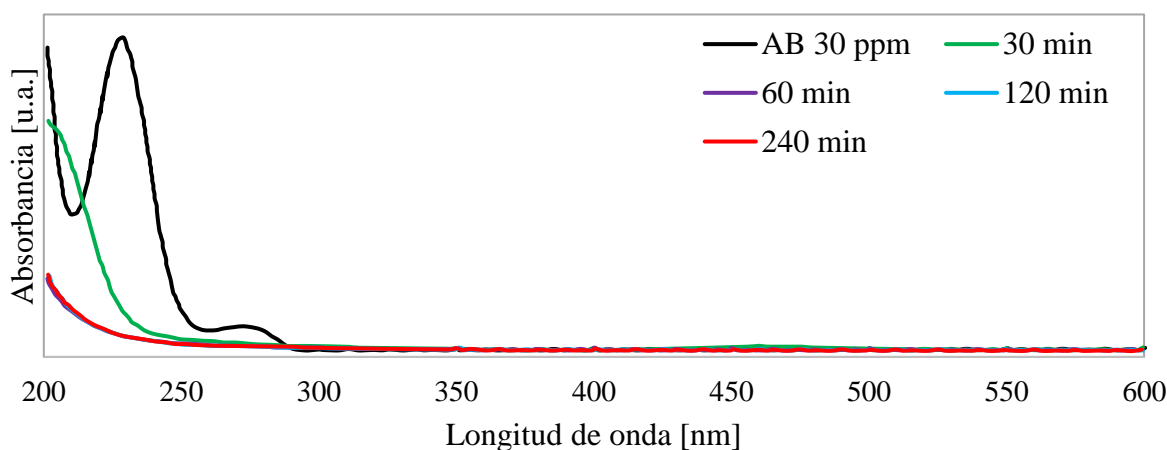


Figura 5.25: Degradación de AB (75 ml; 30 ppm) con BC1Co (235,8 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:10

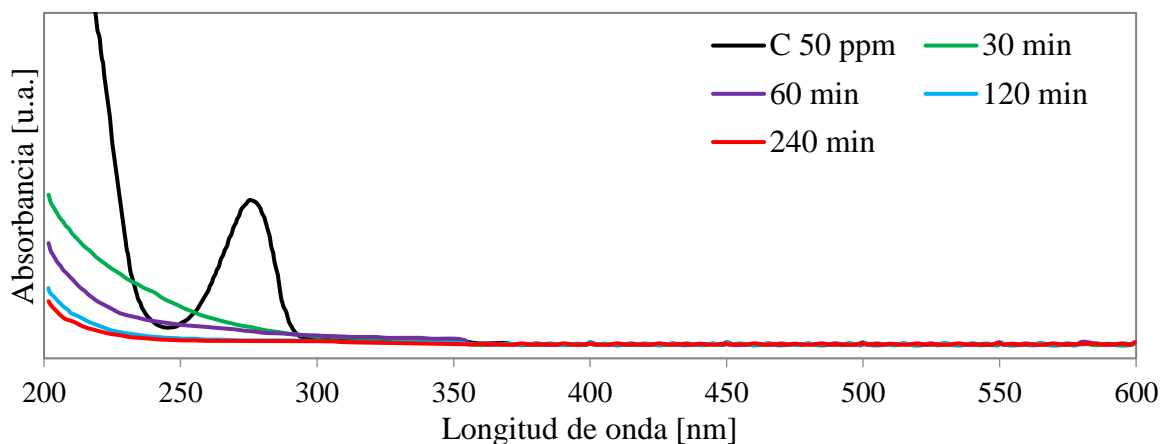


Figura 5.26: Degradación de C (75 ml; 50 ppm) con BC1Co (235,8 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:10

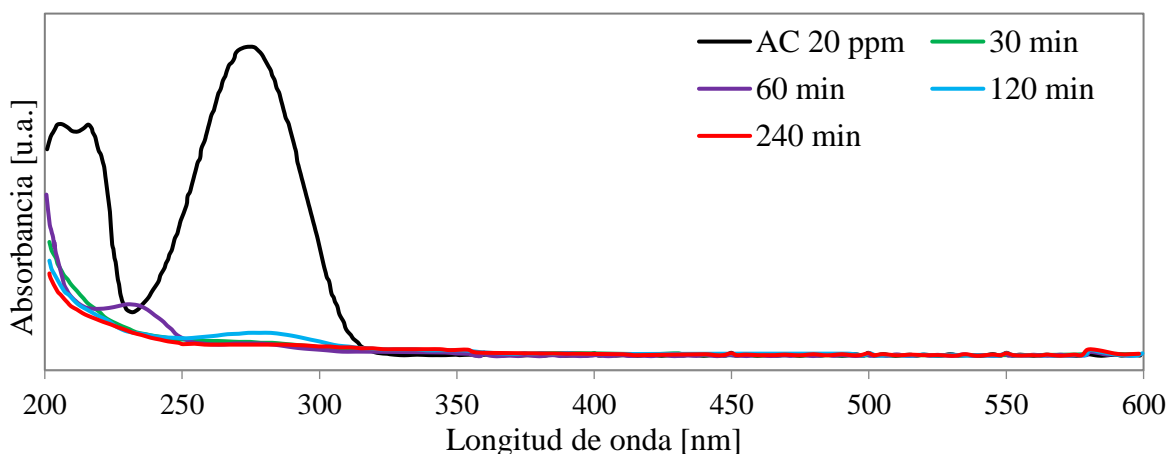


Figura 5.27: Degradación de AC (75 ml; 20 ppm) con BC1Co (235,8 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:10

En los tres casos, los espectros obtenidos luego de 4 horas se encuentran libres de bandas correspondientes a especies aromáticas. El alto porcentaje de mineralización alcanzado pone en evidencia la eficiencia de BC1Co hacia la activación del PMS (Tabla 5.5).

Tabla 5.5: Porcentajes de mineralización obtenidos para AB, AC y C con PMS y BC1Co

Compuesto orgánico	Tiempo de reacción (h)	% de mineralización
AB (0,025 mmol Co)	4	80,0
AB (0,05 mmol Co)	4	80,6
C (0,05 mmol Co)	4	73,8
AC (0,05 mmol Co)	4	71,1

Sin embargo, este material no puede ser reutilizado debido al nivel de lixiviado metálico exhibido (Tabla 5.3).

5.3.4 Análisis de actividad catalítica de BC2Co

Para la evaluación catalítica de este material se realizó un nuevo barrido de condiciones experimentales y la relación molar óptima Co:PMS se fijó en 1:5 (figuras en el anexo C).

El BC2Co demostró una alta eficiencia hacia la activación del PMS ya que se obtuvieron excelentes porcentajes de mineralización (Tabla 5.6), con un nivel de lixiviado significativamente inferior al producido con el catalizador BC1Co.

Tabla 5.6: Porcentajes de mineralización obtenidos para AB, AC y C con PMS y BC2Co. Relación molar Co:PMS = 1:5

Contaminante	Tiempo de reacción (h)	% de mineralización
AB	4	97,0
C	4	98,1
AC	4	96,2

Adicionalmente, la estabilidad estructural del catalizador luego de la reacción con AC se confirmó por DRX, ya que el difractograma del material recuperado no mostró diferencias con respecto al patrón original.

La presencia de radicales libres persistentes (RLPs) en el BC puede influir en su reactividad, promoviendo la degradación de los contaminantes orgánicos [102,278]. Tanto en el soporte, como también en BC2Co, sin utilizar y luego de la reacción con AC, se analizó la presencia de radicales libres mediante EPR (Figura 5.28).

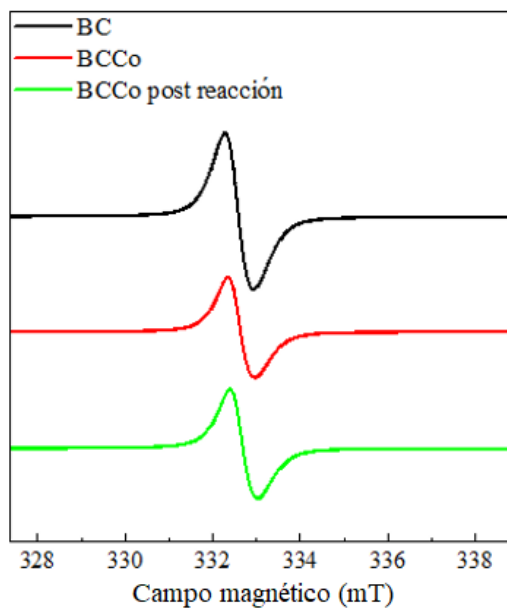


Figura 5.28: EPR de las muestras analizadas

Se realizó el cálculo del factor g (Tabla 5.7) ya que de esta manera se pueden clasificar a los RLPs en tres categorías [279]:

- Radicales centrados en carbono: factor $g < 2,003$.
- Radicales centrados en carbono con átomo de oxígeno adyacente: $2,003 < \text{factor } g < 2,004$.
- Radicales centrados en oxígeno: factor $g > 2,003$.

Tabla 5.7: Parámetros analizados mediante EPR de BC, BC2Co y muestra de BC2Co utilizada tras reacción de degradación de AC mediante POA

Muestra	BC	BC2Co	BC2Co post reacción
Factor g	1,999	1,999	1,999

De acuerdo con los valores calculados, no se observaron cambios en el tipo de RLPs presentes en el BC luego del anclaje del metal, siendo los mismos RLPs centrados en carbono. Estos valores son similares a los factores g reportados en un artículo sobre BC obtenidos por pirólisis de residuos municipales de biomasa de Brasil [280]. A su vez, no se evidenciaron cambios apreciables en los espectros del catalizador pre y post reacción, indicando la estabilidad de los RLPs.

Una vez comprobada la estabilidad tanto en términos estructurales como de lixiviado metálico, se analizó la capacidad de reutilización del catalizador luego de someterlo a varios ciclos sucesivos de reacción. En la Figura 5.29 se muestra que la banda UV correspondiente

al anillo aromático del AB desaparece hasta en el tercer ciclo consecutivo de uso del catalizador. Esto también ocurre en las reacciones de degradación del C y del AC (anexo C).

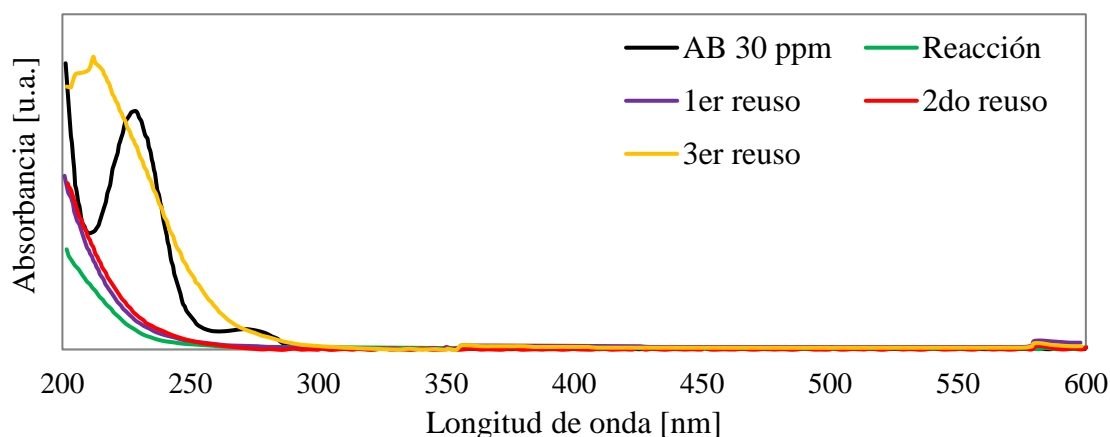


Figura 5.29: Degradación de AB y las experiencias de reuso con BC2Co y KPMS. Relación molar Co:PMS = 1:5

Los valores de COT en los líquidos residuales de estas reacciones mostraron que mineralización alcanzada fue mayor al 79 % hasta el tercer ciclo de uso (Tabla 5.8).

Se realizaron experiencias de degradación por catálisis homogénea utilizando masas de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, representativas de la cantidad de Co^{2+} lixiviado al utilizar 40 mg de BC2Co en medio ácido (6,4 mg de Co^{2+} en 75 mL de solución). Los porcentajes de mineralización no superaron el 40 % en todos los casos, por lo que se corroboraría que las degradaciones en presencia de BC2Co resultaron más eficientes frente a la catálisis homogénea.

Tabla 5.8: Porcentajes de mineralización en las degradaciones de AB, AC y C con PMS y BC2Co

Ciclos de uso	% mineralización (4 h)		
	AB 30 ppm	AC 20 ppm	C 50 ppm
1°	92,3	90,1	96,2
2°	82,6	87,5	92,3
3°	79,1	81,6	88,7

5.3.4.1 Análisis de la actividad de BC2Co con PMS en la degradación de una disolución de AB, AC y C.

Se evaluó la reacción con PMS de una mezcla de AB (25 mL, 30 ppm); AC (25 mL, 20 ppm) y C (25 mL, 50 ppm). Los perfiles UV-Visible de reacción de la mezcla con BC y PMS demostraron un bajo nivel de degradación en el tiempo estudiado (Figura 5.30).

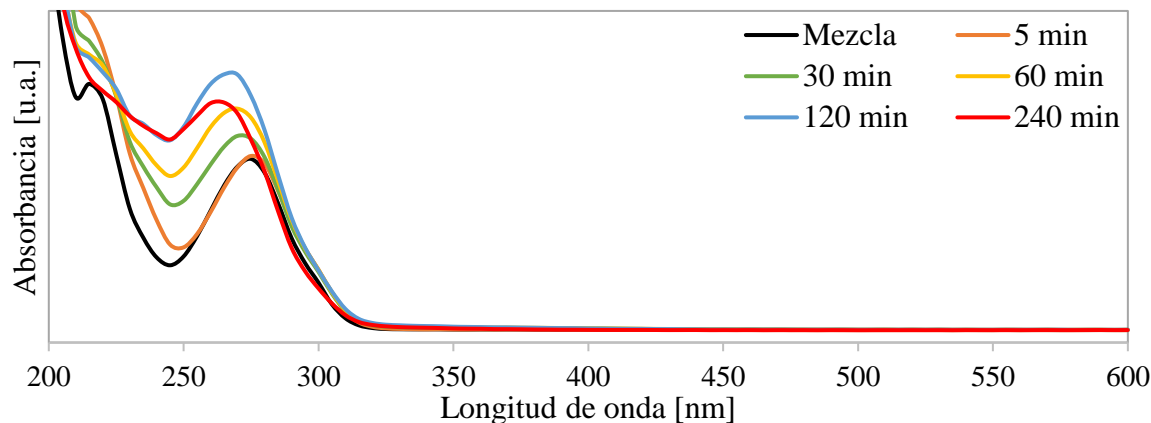


Figura 5.30: Mezcla de contaminantes (75 ml) con BC (40 mg) y KPMS (76,9 mg).

Por el contrario, en presencia de BC2Co y PMS luego de 2 horas se obtuvo un espectro libre de bandas con un valor de mineralización de 63,6 %, con consumo completo de PMS (ver Figura 5.31).

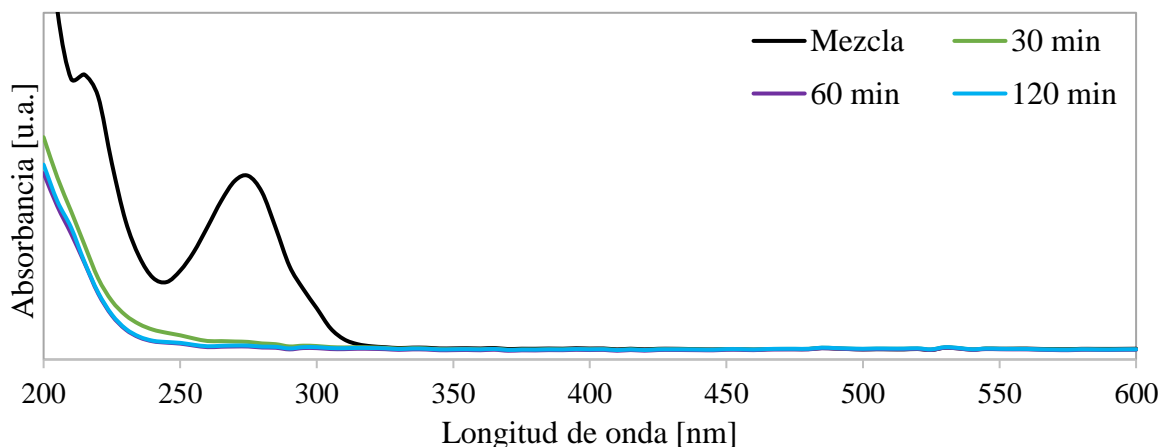


Figura 5.31: Degradación de la mezcla de contaminantes (75 ml) con BC2Co (40 mg) y KPMS (76,9 mg).
Relación molar Co:PMS = 1:5

Se llevó a cabo una nueva experiencia duplicando la cantidad de oxidante (Figura 5.32), obteniéndose en este caso un espectro libre de bandas aromáticas a las 4 horas de reacción con un porcentaje de mineralización del 94 %.

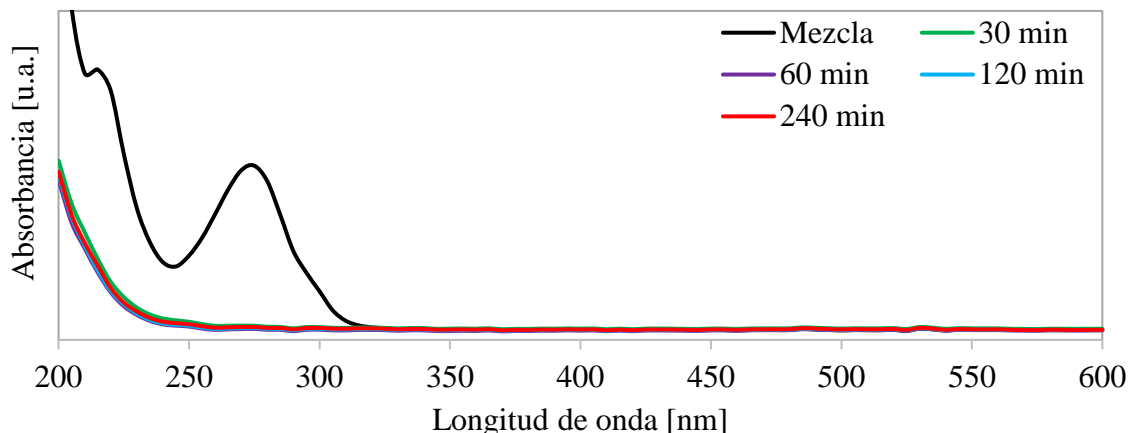


Figura 5.32: Degradación de la mezcla de contaminantes (75 ml) con BC2Co (20 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:10

5.3.5 Identificación de las ERO

Los ensayos realizados para la identificación de las ERO se llevaron a cabo de manera similar a la descrita en la sección 5.2.4, empleando en sendas reacciones cantidades adecuadas de t-BuOH, EtOH, Na₂S₂O₃ y D₂O. Los resultados obtenidos fueron similares a los reportados para BC3Ni, a excepción de la experiencia en presencia de D₂O. En este caso, tanto los perfiles UV-Visible de los líquidos residuales de las reacciones de degradación de AC, en H₂O y en D₂O (Figura 5.33), como los valores de mineralización fueron prácticamente idénticos (89,5 % para AC-H₂O y 88,8 % para AC-D₂O). Este hecho corroboraría que la especie ¹O₂ no sería responsable del proceso de degradación.

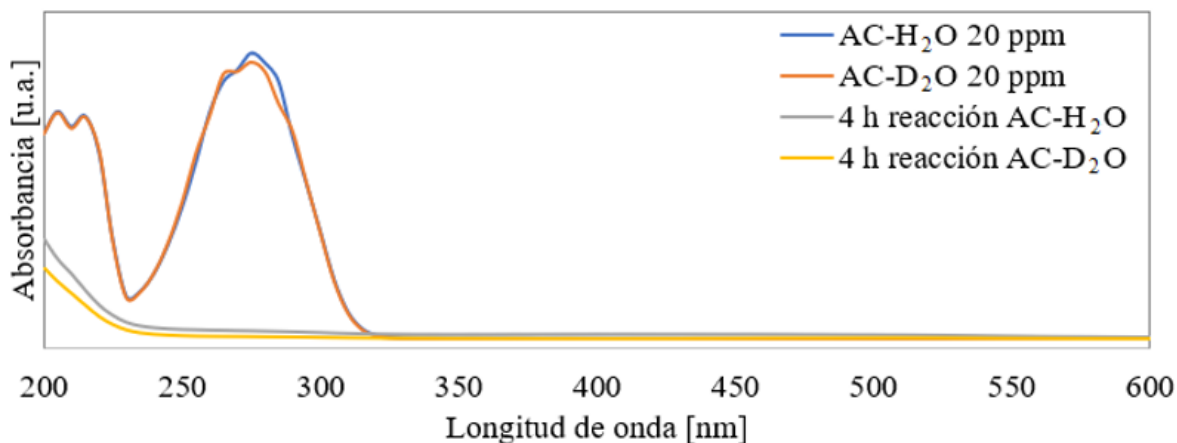
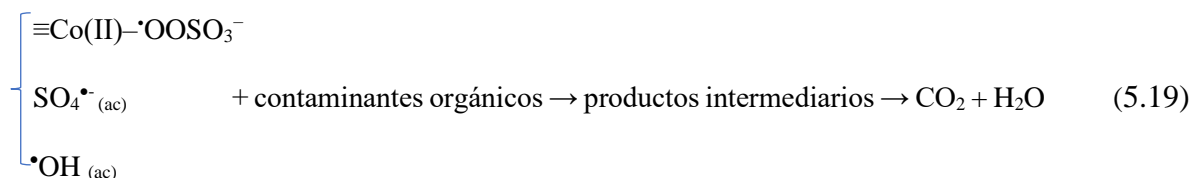
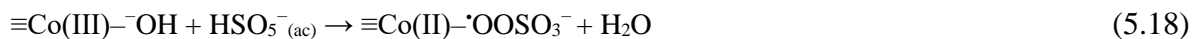
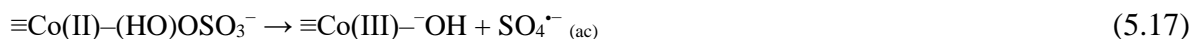
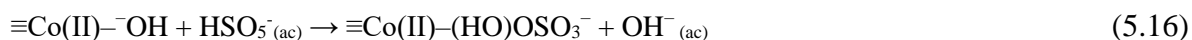
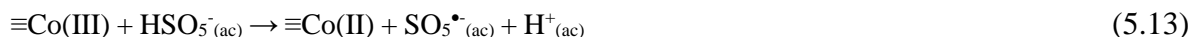
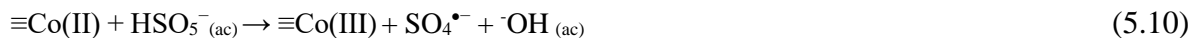


Figura 5.33: Degradaciones de AC-H₂O (75ml; 20 ppm) y de AC-D₂O (75 ml; 20 ppm) con BC2Co (40 mg) y KPMS (76,9 mg).

Las reacciones ocurrirían mayoritariamente a través de radicales ligados a la superficie del catalizador y, en menor medida, por la presencia de ambos radicales libres (SO₄^{•-} y [•]OH) en solución. El mecanismo de activación del oxidante, entonces, podría plantearse de la siguiente manera:



Chen y colaboradores [67] reportaron la preparación de un catalizador de Co_3O_4 –BC que fue evaluado en la degradación oxidativa de ofloxacina empleando PMS. Si bien obtuvieron un 90 % de eliminación del antibiótico a los 10 minutos de reacción, luego de 1 hora los porcentajes de mineralización alcanzados fueron del orden del 40 %. Además, el catalizador presentó una limitación de uso dependiente del pH, puesto que únicamente presentó buena actividad catalítica a $\text{pH} = 8$. Contrariamente, el catalizador BC2Co presentado en esta tesis demostró ser activo y estable incluso en condiciones ácidas. Estas características convierten a este material en un sistema de gran valor para ser empleado en las condiciones de trabajo presentes en efluentes reales.

La presencia de NO_3^- y NO_2^- es común en las aguas residuales. Las concentraciones pueden variar dependiendo de varios factores. Estos aniones inorgánicos tienen una constante de reacción muy grande con los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y OH^{\bullet} y pueden actuar como inhibidores de estos. Para examinar la influencia de estos en las reacciones estudiadas se efectuaron reacciones de degradación del AC en presencia de NO_2^- y de NO_3^- , con BC2Co y PMS en una relación molar anión:PMS = 20:1 Las reacciones se llevaron a cabo con y sin control de pH. En el primer caso se preparó una solución de AC a $\text{pH} 7,5$ (ACBF), con solución amortiguadora de ácido bórico/borato de sodio. La relación molar anión:PMS se definió en base a las experiencias realizadas por Shah y colaboradores [281]. Se eligieron estos aniones debido a que el NO_2^- tiene una constante de reacción grande con los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y OH^{\bullet} ,

mientras que para el NO_3^- la constante de reacción con el $\text{SO}_4^{\bullet-}$ es de cuatro órdenes de magnitud menor. En la Tabla 5.9 se muestran las reacciones y sus constantes.

Tabla 5.9: Constantes de reacción entre los radicales oxidrilos y sulfatos con los aniones nitrato y nitrito

Reacción	Constante [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]
$\text{SO}_4^{\bullet-}(\text{ac}) + \text{NO}_2^-(\text{ac}) \rightarrow \text{NO}_2^{\bullet}(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$	$8,8 \times 10^8$
$\bullet\text{OH}(\text{ac}) + \text{NO}_2^-(\text{ac}) \rightarrow \text{NO}_2^{\bullet}(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$	$8,0 \times 10^9$
$\text{SO}_4^{\bullet-}(\text{ac}) + \text{NO}_3^-(\text{ac}) \rightarrow \text{NO}_3^{\bullet}(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$	$5,0 \times 10^4$

El NO_3^- inhibe parcialmente la reacción de degradación del ACBF (Figura 5.34), mientras que en presencia de NO_2^- la inhibición es mucho más significativa (Figura 5.35). A pH ácido, este comportamiento se replica (Figura 5.37). Se podría afirmar entonces que el mecanismo de la reacción de degradación ocurre a través de un proceso de oxidación radicalario debido a la generación de $\bullet\text{OH}$ y $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en ambas condiciones de pH estudiadas. Sin embargo, un estudio más pormenorizado, ya sea a través de espectroscopía EPR o medidas de COT serían necesarias y complementarias para evaluar el grado de participación de cada radical en ambos procesos.

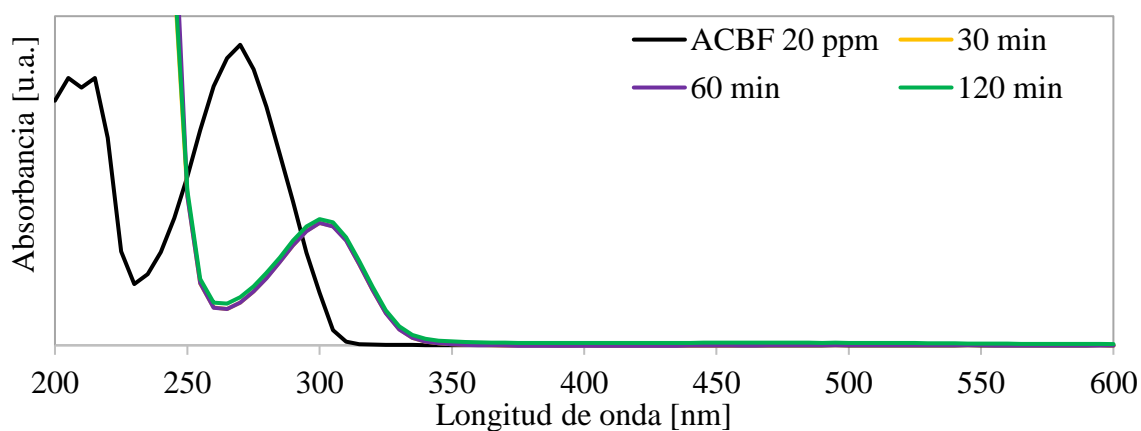


Figura 5.34: Degradación de ACBF en presencia de NO_3^-

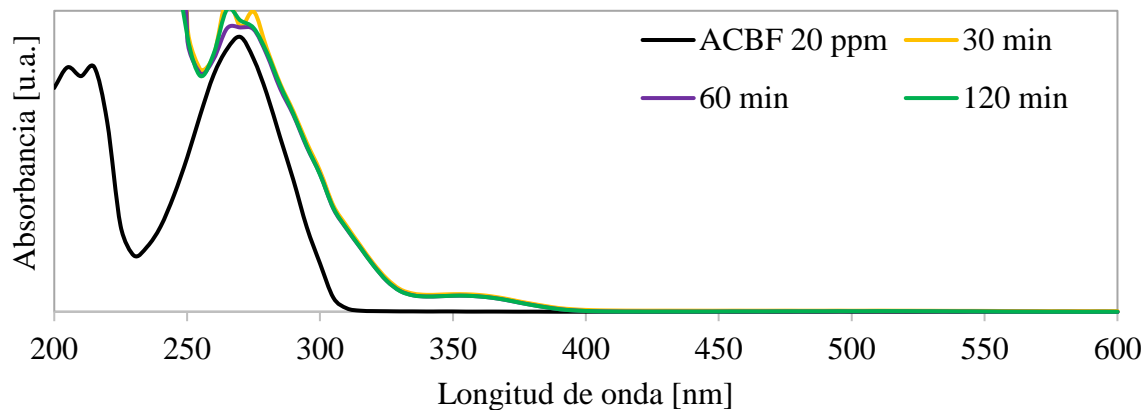


Figura 5.35: Degradación de ACBF en presencia de NO_2^-

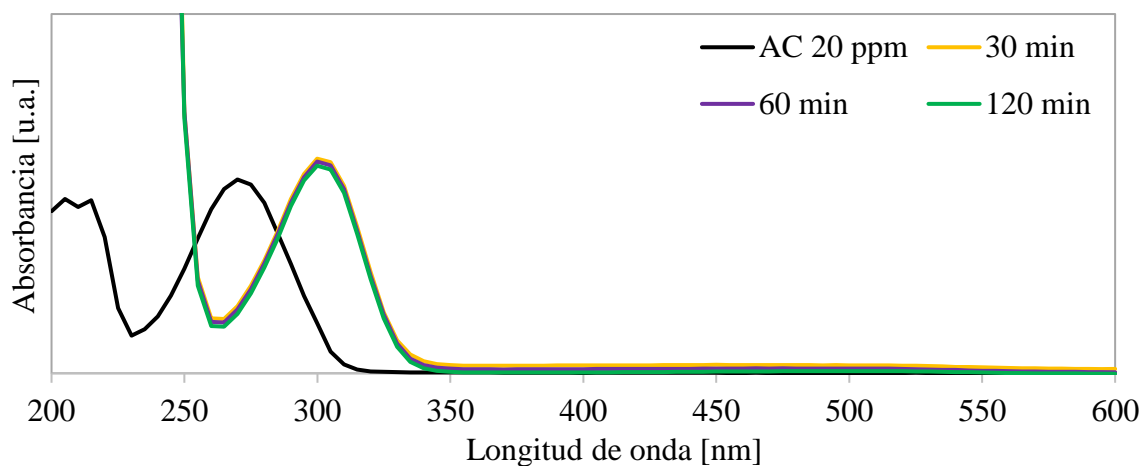


Figura 5.36: Degradación de AC en presencia de NO_3^-

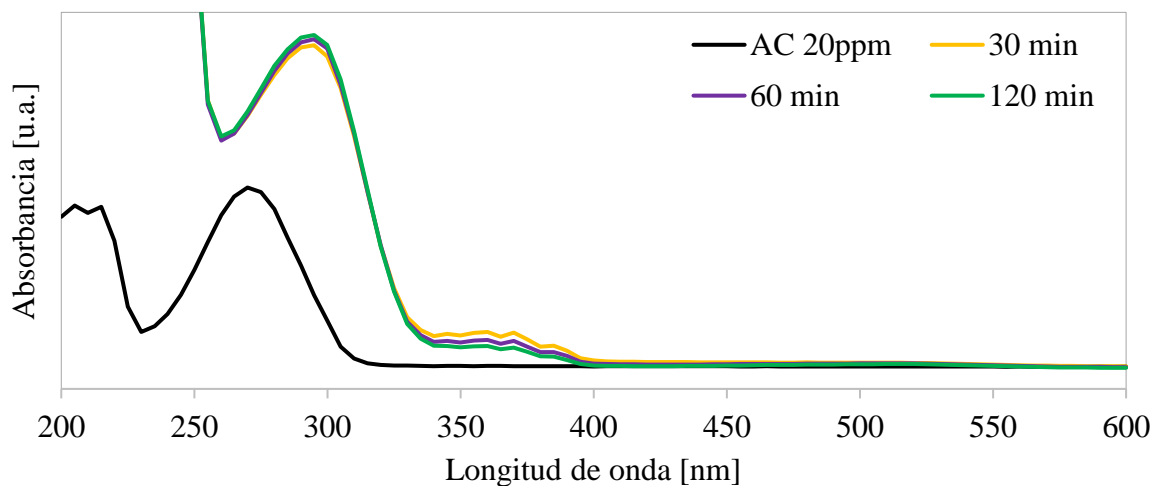


Figura 5.37: Degradación de AC en presencia de NO_2^-

5.4 Resumen y conclusiones parciales

Se prepararon y caracterizaron catalizadores de Ni y Co soportados sobre BC, utilizando distintas metodologías.

El catalizador BC3Ni resultó un material compuesto por especies de Ni(II) y de Ni(III) ancladas a la superficie del BC. Los porcentajes de mineralización obtenidos en las reacciones llevadas a cabo con BC3Ni fueron más altos que los obtenidos cuando se emplearon BC1Co y BC2Co, sin embargo, estas reacciones transcurrieron de forma muy lenta.

Los catalizadores BC1Co y BC2Co presentaron diferencias notables en su estructura. Los distintos valores de contenido metálico y porcentaje de C se atribuyen a las diferentes metodologías de síntesis. En ambos catalizadores se pudo determinar la presencia de especies de Co(II) y de Co(III) lo que justificaría su eficiencia hacia la activación de PMS. Con el catalizador BC2Co se obtuvieron porcentajes de mineralización más altos que con BC1Co. Se determinó que la reacción procede a través de un mecanismo radicalario, siendo $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y $^{\bullet}\text{OH}$ las principales especies responsables de la degradación.

Capítulo 6 - Caracterización fisicoquímica y tratamiento de aguas residuales de la industria vitivinícola

6.1 Caracterización fisicoquímica

El agua de lavado de la máquina despalilladora (1) presentó un color amarillo claro y turbiedad debido a la presencia de material particulado en suspensión. El agua de lavado del tanque de Malbec (2) presentó un color pardo oscuro y mayor turbidez que la muestra (1) debido al mayor contenido de sólidos en suspensión. Las muestras (1) y (2) se ilustran en las Figura 6.1 y Figura 6.12, respectivamente.



Figura 6.1: Agua de lavado despalilladora (1)



Figura 6.2: Agua de lavado del tanque de Malbec (2)

Los valores de pH y de conductividad de ambas muestras luego de someterlas a filtrado y centrifugado se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1: Valores de pH y de conductividad de las muestras (1) y (2)

	(1)	(2)
pH	5,9	6,1
Conductividad [mS/cm]	1,98	2,16

Ambas muestras acuosas tienen un valor de pH levemente ácido. Se ha reportado que los valores de pH en muestras de agua residuales de la industria vitivinícola pueden variar entre 3 y 12 debido a que en el proceso de lavado de los tanques y las maquinarias se utilizan diferentes tipos de limpiadores que pueden ser ácidos o alcalinos [26,282]. En el caso de la bodega de Saldungaray, el lavado se ejecuta con agua de pozo sin el agregado de sustancias químicas. La limpieza de la maquinaria y de los tanques se realiza con hidrolavadora, por lo que la concentración de los distintos compuestos en los efluentes varía en cada lavado de acuerdo a la cantidad de agua y al tiempo empleado en el procedimiento. Los valores de pH medidos son muy similares a los informados por Vlyssides y colaboradores [3] (pH = 6) para aguas residuales de bodegas vitivinícolas en Grecia. En el trabajo de Bustamante y

colaboradores se reportan valores de pH y de conductividad de 21 muestras de aguas provenientes de diferentes bodegas de España que están en concordancia con los valores obtenidos en las muestras reportadas en este trabajo [9].

El contenido de polifenoles (ácido indolacético, ácido cumárico, catequinas, epicatequinas, ácido gálico, quercetina y kampfrol) se reporta en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2: Contenido de sustancias fenólicas y polifenoles en las muestras (1) y (2)

	(1)	(2)
Ácido indolacético [mg/L]	0,180	0,010*
Ácido cumárico [mg/L]	0,010*	0,010*
Catequinas [mg/L]	0,400	0,010*
Epicatequinas [mg/L]	0,560	0,010*
Ácido gálico [mg/L]	0,090	0,010*
Quercetina [mg/L]	0,010*	0,010*
Kampfrol [mg/L]	0,010*	0,010*
Sustancias fenólicas [mg/L]	1,5**	2,0**

* Límite de detección LD 0,010 mg/L

** Límite de detección LD 0,1 mg/L – Limite de cuantificación LC 0,5 mg/L

Los compuestos fenólicos presentes en este tipo de aguas generalmente provienen de dos fuentes: ingredientes naturales en la pulpa, piel y semillas de la uva o de los aditivos en el proceso de producción de la bodega. Estos compuestos orgánicos están fuertemente relacionados con los tipos de uva y la tecnología utilizada durante todo el proceso para la producción de vinos [283]. La concentración y presencia de las distintas sustancias fenólicas y de los polifenoles, por lo tanto, varían tal como ha sido reportado por distintos autores. En todos los casos los valores informados son muy superiores a los obtenidos en las muestras estudiadas en este trabajo, pero esos valores dependen de la cantidad de agua usada para los lavados. Por ejemplo, Bustamante y colaboradores informan un valor medio de polifenoles de 140 mg/L [9], mientras que Vlyssides y colaboradores informan 1450 mg/L de compuestos fenólicos presentes en aguas de lavado de tanques de vino tinto y de 280 mg/L en aguas de lavado de tanques de vino blanco [3]. En otro trabajo donde se caracterizan diferentes tipos de aguas residuales de bodegas se reporta que el contenido de polifenoles totales ronda alrededor de 100 mg/L en todas las muestras [284]. Mosse y colaboradores reportaron valores de contenido de polifenoles totales en un rango de entre 20-60 mg/L [4].

6.2 Tratamiento

El tratamiento de las dos muestras se llevó a cabo utilizando BC2Co (40 mg) y PMS (76,9 mg) (relación molar Co:PMS = 1:5).

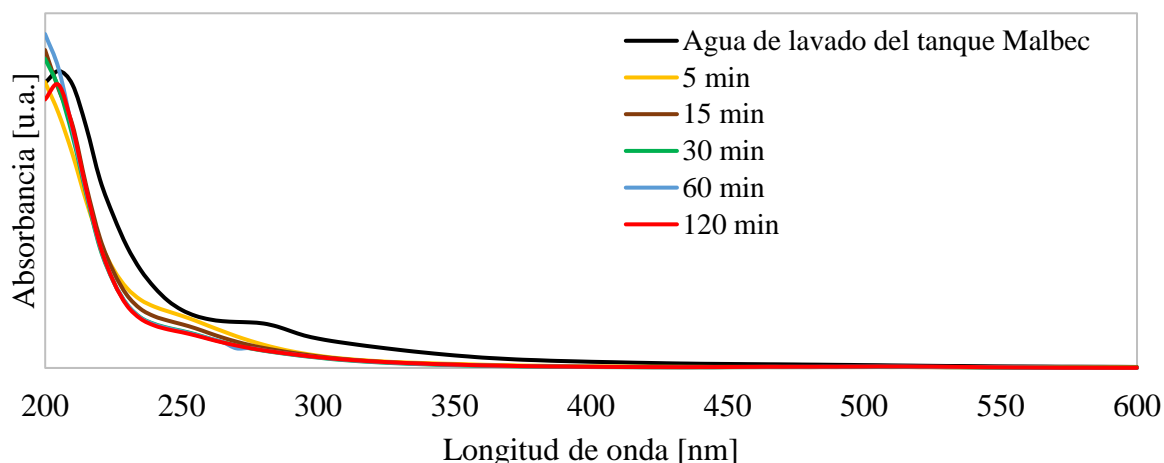


Figura 6.3: Tratamiento del agua de lavado del tanque de Malbec (75 ml) con BC2Co (40 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:5

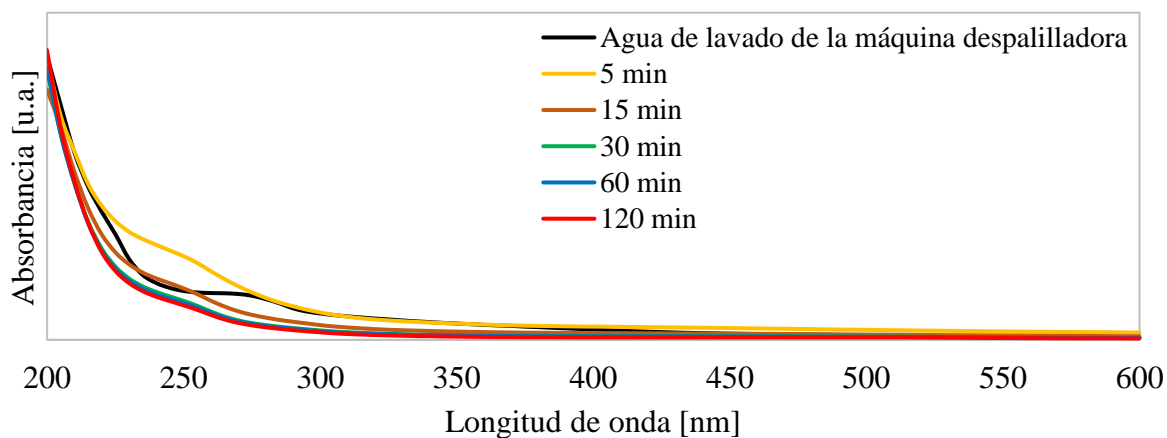


Figura 6.4: Tratamiento del agua de lavado de la máquina despalladora (75 ml) con BC2Co (40 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:5

El PMS se consumió completamente transcurridas las 2 horas de reacción. Se realizaron nuevas experiencias duplicando la cantidad de PMS. También se llevaron a cabo las experiencias en presencia y en ausencia de catalizador. Los porcentajes de mineralización obtenidos no fueron los esperados (Tabla 6.3).

Tabla 6.3: Porcentajes de mineralización de las reacciones de las aguas de lavado con PMS y BC₂Co.

Agua de lavado	Catalizador y oxidante	Tiempo de reacción (h)	% de mineralización
Tanque Malbec	40 mg BC ₂ Co + 76,9 mg PMS	4	4,0
Tanque Malbec	159,2 mg PMS	4	14,5
Tanque Malbec	40 mg BC ₂ Co + 159,2 mg PMS	4	17,4
Despalilladora	40 mg BC ₂ Co + 76,9 mg PMS	4	2,7
Despalilladora	159,2 mg PMS	4	10,4
Despalilladora	40 mg BC ₂ Co + 159,2 mg PMS	4	16,1

De la misma manera, se realizaron experiencias con distintas cantidades de PMS (150 mg y 300 mg). Nuevamente los porcentajes de mineralización obtenidos fueron muy bajos (en ningún caso se superó el 25 % de mineralización). La baja eficiencia de la reacción podría deberse a la gran cantidad de materia orgánica presente en las muestras de efluentes estudiadas. La cantidad de oxidante agregada resultó insuficiente para lograr una mineralización alta. Por este motivo se aumentó la concentración de PMS en los ensayos posteriores. Se realizaron experiencias con 40 mg de BC₂Co y 497,4 mg de PMS. En este caso las reacciones se llevaron a cabo durante 7 horas (hasta consumo completo del oxidante). Los espectros UV-Visible correspondientes se muestran en las Figura 6.5 y Figura 6.6 y los porcentajes de mineralización, para las 4 y 7 horas de reacción, se presentan en la Tabla 6.4.

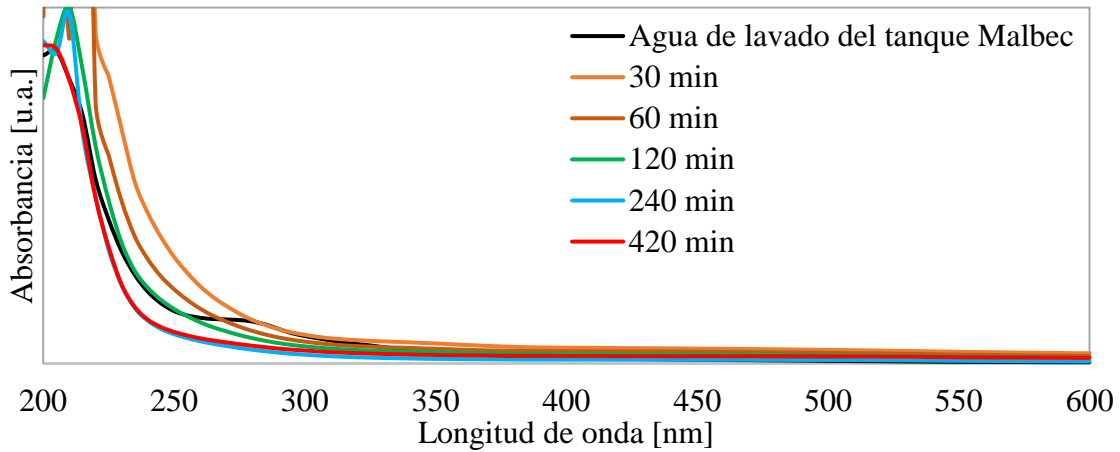


Figura 6.5: Tratamiento del agua de lavado del tanque de Malbec (75 ml) con BC2Co (40 mg) y KPMS (497,4 mg).

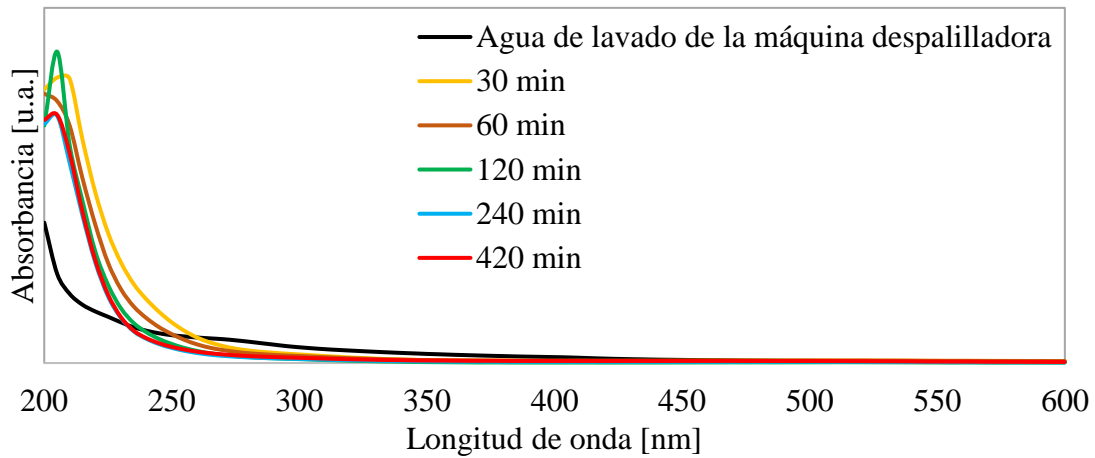


Figura 6.6: Tratamiento del agua de lavado de la máquina despalilladora (75 ml) con BC2Co (40 mg) y KPMS (497,4 mg).

Tabla 6.4: Porcentajes de mineralización, KPMS (497,4 mg) y BC2Co (40 mg)

Agua de lavado	Tiempo de reacción (h)	% de mineralización
Tanque Malbec	4	51,5
Tanque Malbec	7	62,4
Despalilladora	4	52,9
Despalilladora	7	59,3

Al aumentar la concentración de PMS se obtuvo una mejora en el tratamiento de las aguas. Debido a esto, se realizaron experiencias aumentando la cantidad de PMS a 746,1 mg y manteniendo constante la masa de BC2Co (40 mg). Al utilizar esta dosificación, los porcentajes de mineralización obtenidos fueron mayores al 70% (

Tabla 6.5), por lo que se realizaron las experiencias para evaluar la capacidad de reúso del BC2Co bajo estas condiciones.

6.2.1 Reúso

Para llevar a cabo estas experiencias, se realizó el mismo procedimiento descrito en el capítulo 5. Para cada ciclo de reacción se registraron los espectros UV-Visible (Figura 6.7 y Figura 6.8) y se llevaron a cabo las determinaciones de COT sobre los líquidos residuales a las 4 horas de reacción. Se alcanzaron valores mayores a 70 % de mineralización en 3 ciclos de uso sucesivos del catalizador (

Tabla 6.5).

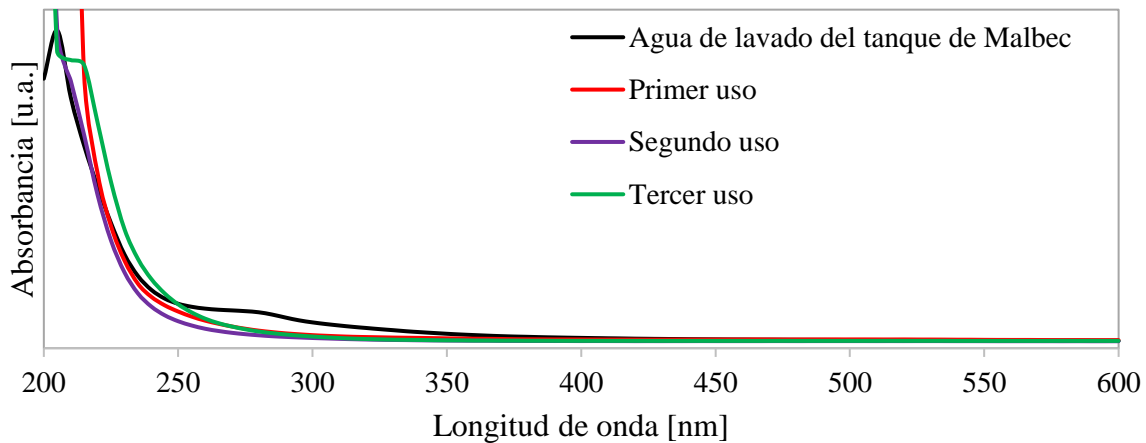


Figura 6.7: Tratamiento del agua de lavado del tanque de Malbec (75 ml) y las experiencias de reúso con BC2Co (40 mg) y KPMS (746,1 mg).

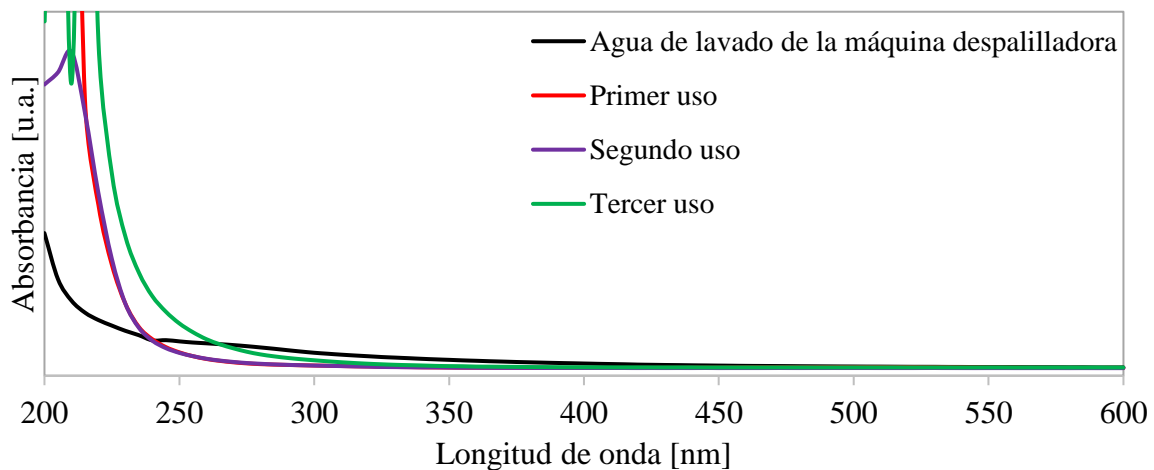


Figura 6.8: Tratamiento del agua de lavado de la máquina despalilladora (75 ml) y las experiencias de reúso con BC2Co (40 mg) y KPMS (746,1 mg).

Tabla 6.5: Porcentajes de mineralización de las reacciones de degradación de las aguas de lavado y las experiencias de reúso con BC2Co (40 mg) y KPMS (746,1 mg).

Ciclos de uso	% mineralización a las 4 h	
	Agua de lavado del tanque de Malbec	Agua de lavado de la máquina despalladora
1°	84,4	71,6
2°	82,8	75,7
3°	87,3	70,2

6.3 Resumen y conclusiones parciales

Se tomaron dos muestras de agua de lavado provenientes de la bodega Saldungaray. Se acondicionaron realizando el filtrado y centrifugado de material particulado. Se realizó la caracterización fisicoquímica de las mismas (determinación de pH y conductividad). Los valores de pH y de conductividad coinciden con los valores arrojados en muestras de aguas de diferentes bodegas. También se analizó la concentración de sustancias fenólicas y polifenoles presentes. En este caso, se obtuvieron valores inferiores a los reportados en bibliografía. Este hecho puede atribuirse al método de lavado que se aplica en cada bodega y las características fisicoquímicas del agua que se utiliza para tal fin.

Se realizaron las reacciones de degradación de contaminantes orgánicos de las aguas con el catalizador BC2Co y PMS y se lograron porcentajes de mineralización muy aceptables en las condiciones de reacción y tiempo estudiados, con valores por encima del 70 % para la muestra (1) y del 80 % para la muestra (2). Estos resultados obtenidos son muy alentadores, lo que demuestra que el uso de PMS/BC2Co es prometedor para el tratamiento de este tipo de efluentes, planteando la posibilidad de futuras investigaciones.

Conclusiones generales

- En esta tesis, hemos demostrado que el BC es un soporte prometedor para catalizadores metálicos debido a su estructura porosa y la posibilidad de modificar sus grupos funcionales superficiales.
- La preparación de catalizadores mediante el método hidrotermal, tanto en medio alcalino como neutro, favorece la carga del metal sobre el soporte en los catalizadores preparados. Esto se ha demostrado en base a la carga metálica lograda y a la estabilidad del catalizador a diferentes pH, ya que los materiales obtenidos mediante el método 2 presentaron, en su mayoría, un bajo lixiviado metálico en solución acuosa a pH 2,5 y pH 7.
- Los catalizadores de metal soportados sobre BC preparados han demostrado ser eficientes en la degradación de AB, AC y C. Entre los materiales estudiados, en las condiciones aplicadas, se puede establecer la siguiente tendencia en términos de actividad catalítica:



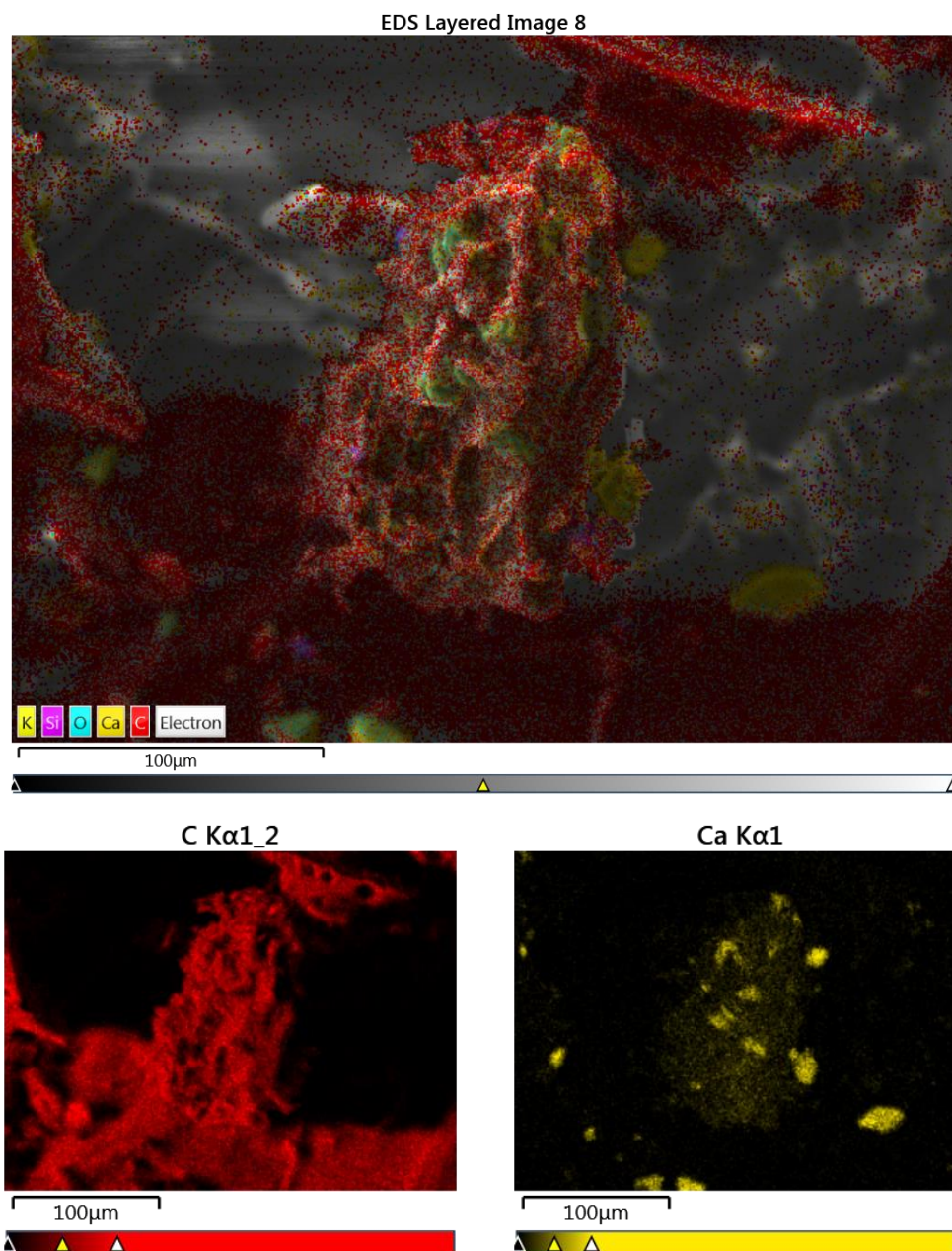
- Los resultados muestran que los catalizadores de Co y de Ni preparados sobre BC pueden descomponer eficazmente al AB, AC y C, alcanzándose valores de mineralización mayores al 95 %. Por otro lado, los catalizadores basados en Mn, Cu y Fe resultaron ser menos eficaces para la activación del PMS.
- Se comprobó que la eliminación de los compuestos orgánicos transcurre a través de un mecanismo radicalario, donde $\cdot\text{OH}$ y $\text{SO}_4^{\cdot-}$ son las principales especies responsables de la degradación.
- Se verificó que el catalizador BC2Co puede ser empleado en la degradación de mezclas de los tres compuestos estudiados, así como también en muestras provenientes de la industria vitivinícola, alcanzándose porcentajes de mineralización que oscilaron entre 70 – 87 %. Asimismo, se pudo reutilizar el catalizador en tres ciclos de uso. Estos ensayos demostraron la capacidad y eficiencia del sistema BC2Co/PMS para el tratamiento de una matriz de agua más compleja.

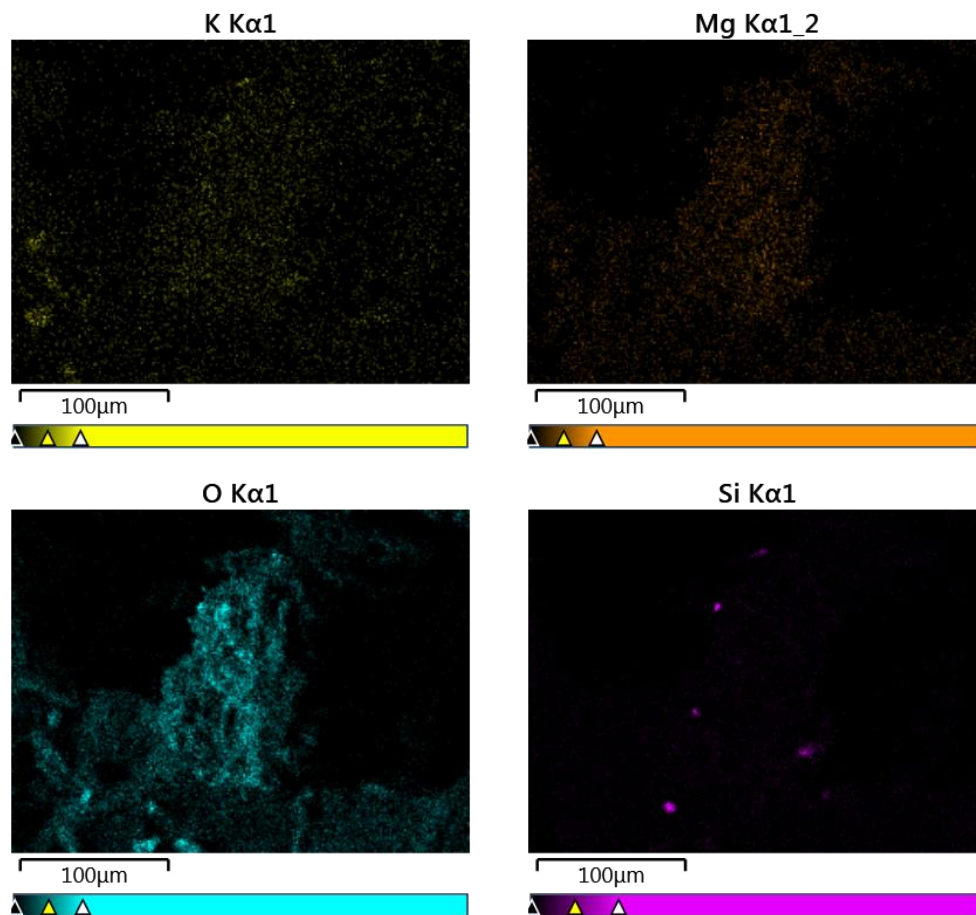
Los resultados de esta tesis plantean oportunidades para futuras investigaciones. Estas incluyen, entre otras, la variación de la biomasa inicial para la obtención del BC, la variación de la T y el pH en la síntesis de los catalizadores mediante la síntesis hidrotermal, como así también el escalado de este método de tratamiento a escala piloto, y el desarrollo de métodos para obtener un catalizador en pellet que asemeje su desempeño catalítico a su presentación en polvo.

En resumen, esta tesis demuestra que los catalizadores soportados sobre BC son una opción viable y eficaz para la degradación de compuestos fenólicos con importantes implicaciones en la remediación ambiental y la eliminación de contaminantes orgánicos en diversas aplicaciones. Estos hallazgos contribuyen al campo de la catálisis y la ciencia ambiental, abriendo nuevas oportunidades para abordar los desafíos de la contaminación del agua y la sostenibilidad.

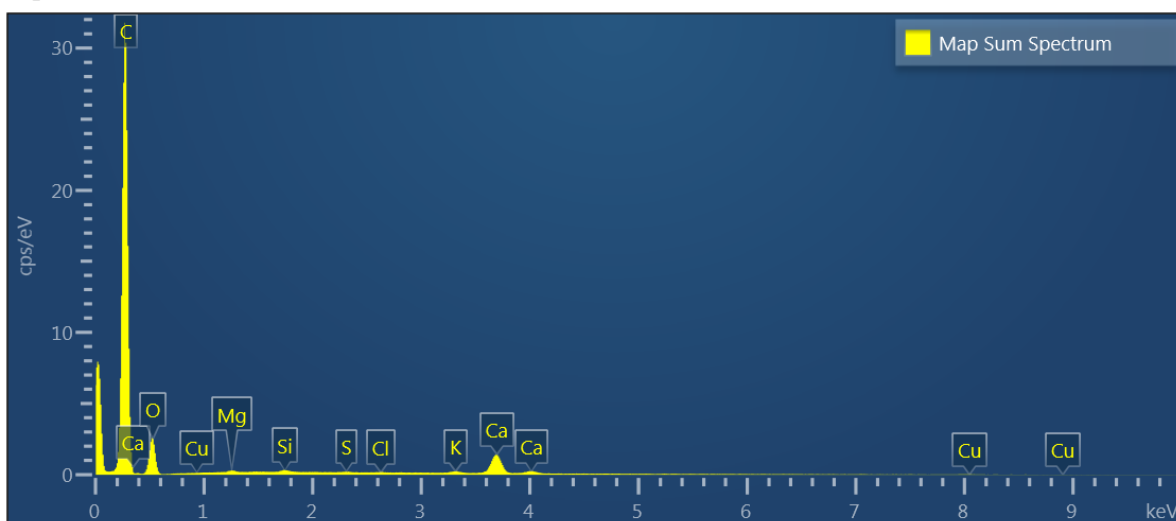
Anexo A - Capítulo 3

Mapas EDS de BC



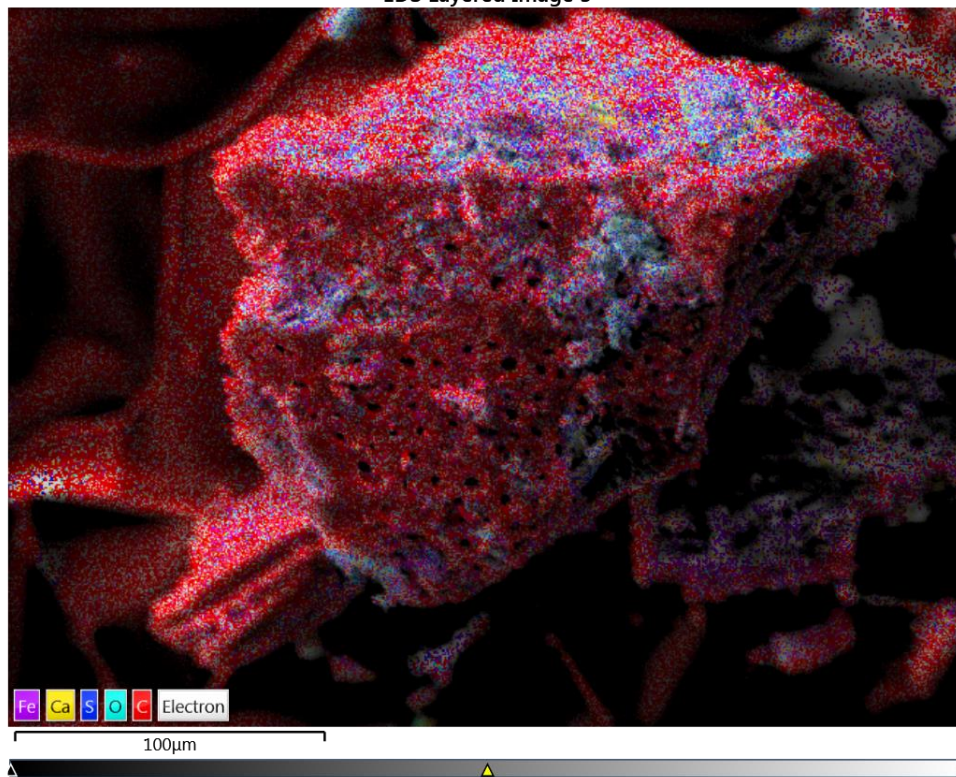


Espectro EDS de BC

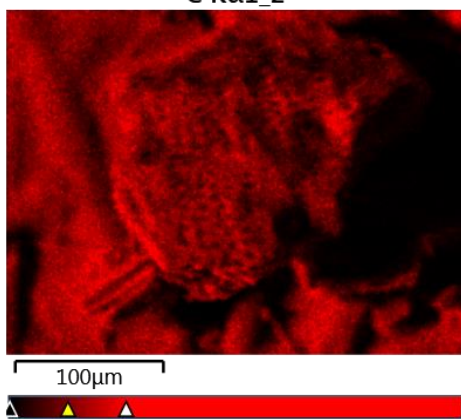


Mapas EDS de BC1Fe

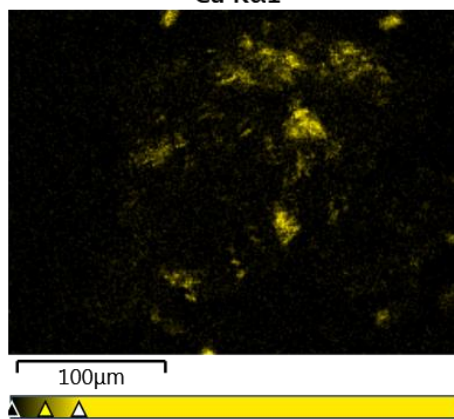
EDS Layered Image 3

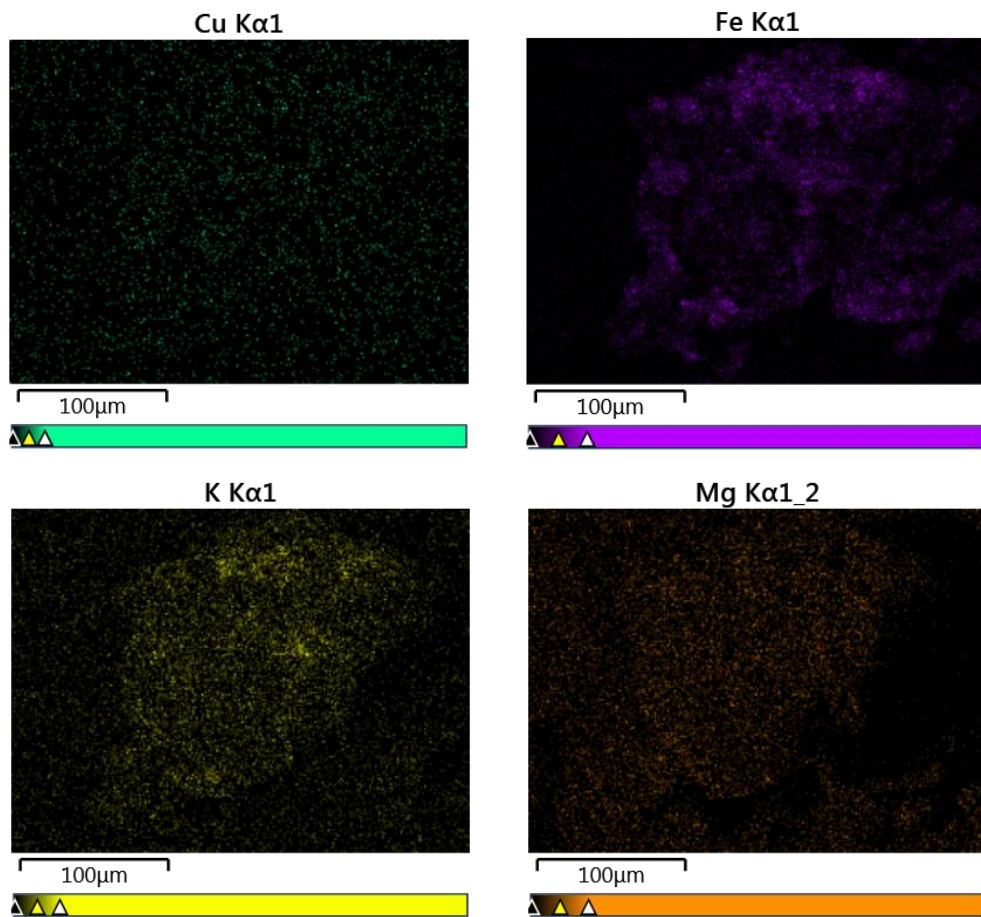


C K α 1_2

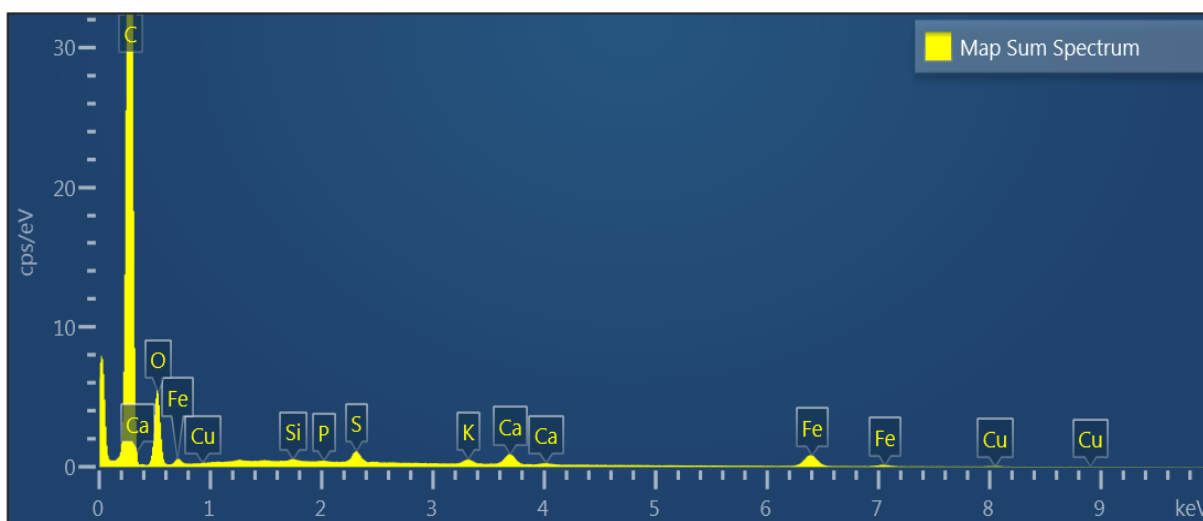


Ca K α 1





Espectros EDS de BC1Fe



Experiencias de control

AB + Oxidante (PS o PMS)

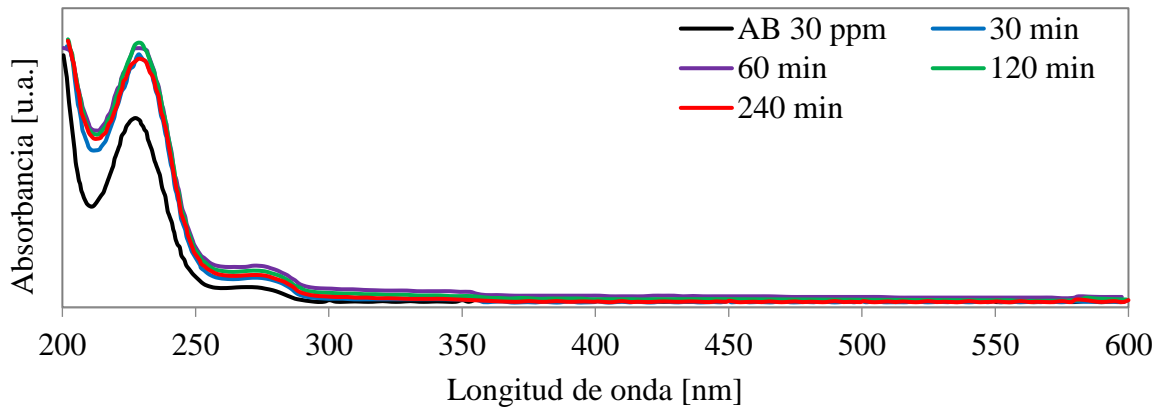


Figura A.1: AB (75ml, 30 ppm) em contato com KPMS (76,9 mg)

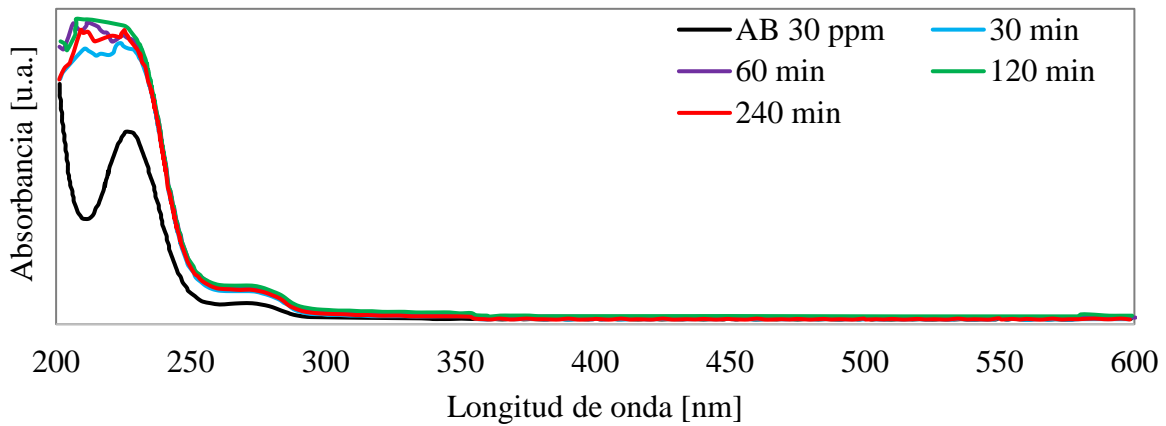


Figura A.2: AB (75ml, 30 ppm) em contato com KPS (135,2 mg)

AC + Oxidante

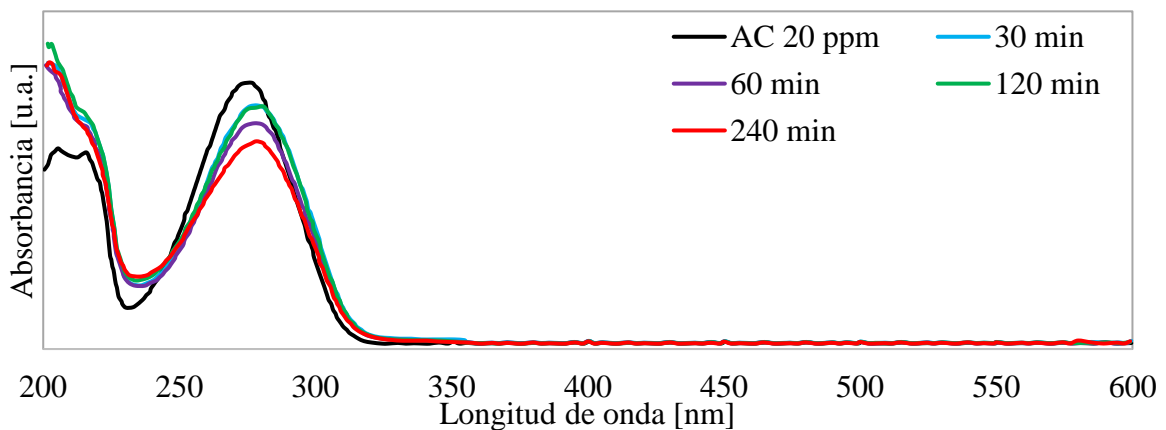


Figura A.3: AC (75ml, 20 ppm) em contato com KPMS (76,9 mg)

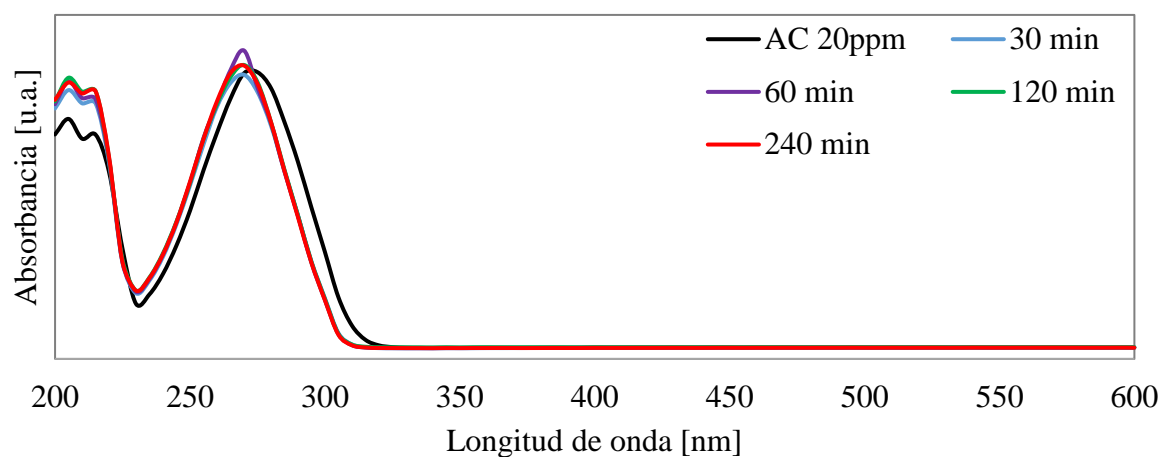


Figura A.4: AC (75ml, 20 ppm) en contacto con KPS (135,2 mg)

C + Oxidante

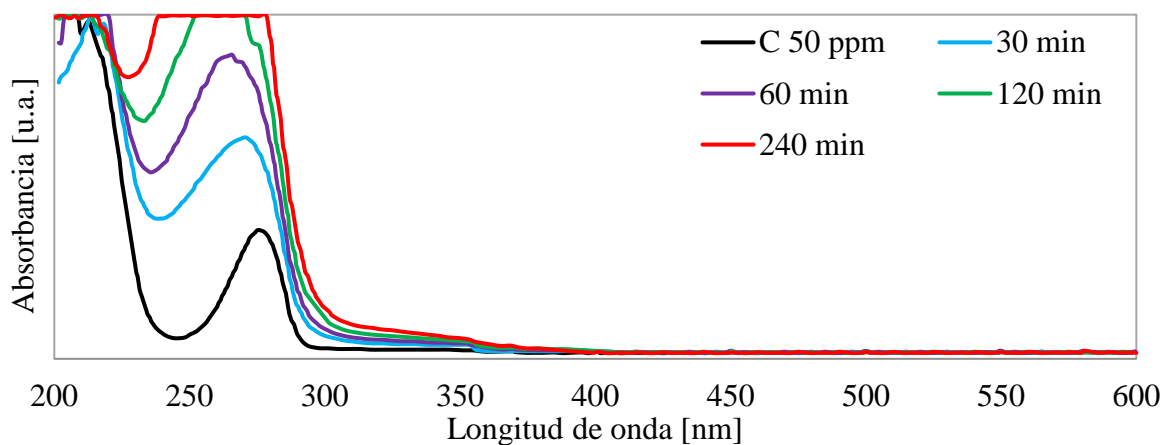


Figura A.5: C (75ml, 50 ppm) en contacto con KPMS (76,9 mg)

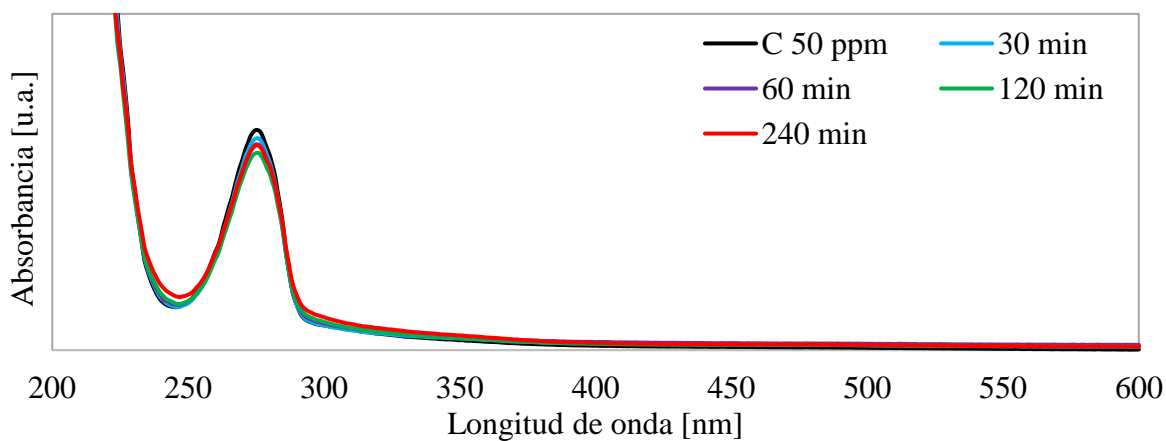


Figura A.6: C (75ml, 50 ppm) en contacto con KPS (135,2 mg)

AB + BC

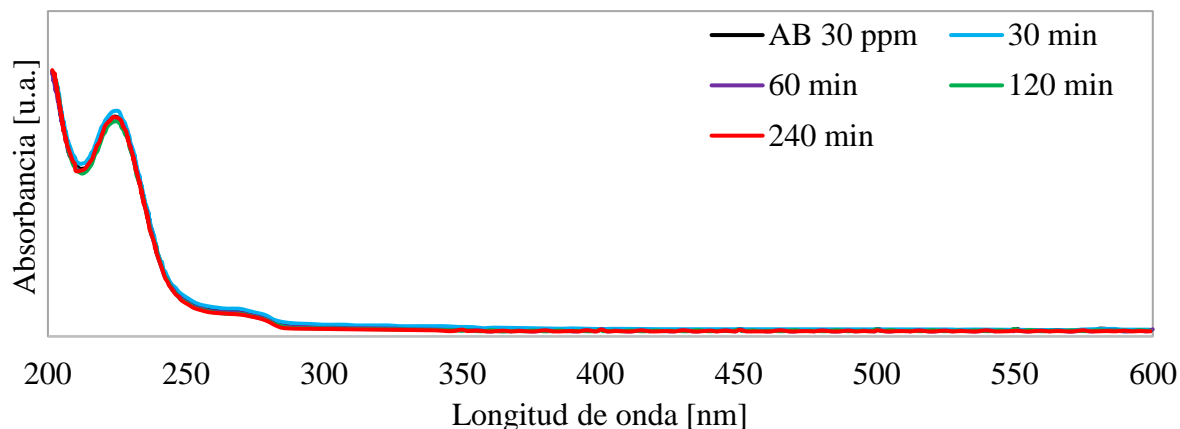


Figura A.7: AB (75ml, 30 ppm) en contacto con BC (75 mg)

AB + BC + Oxidantes (PMS o PS)

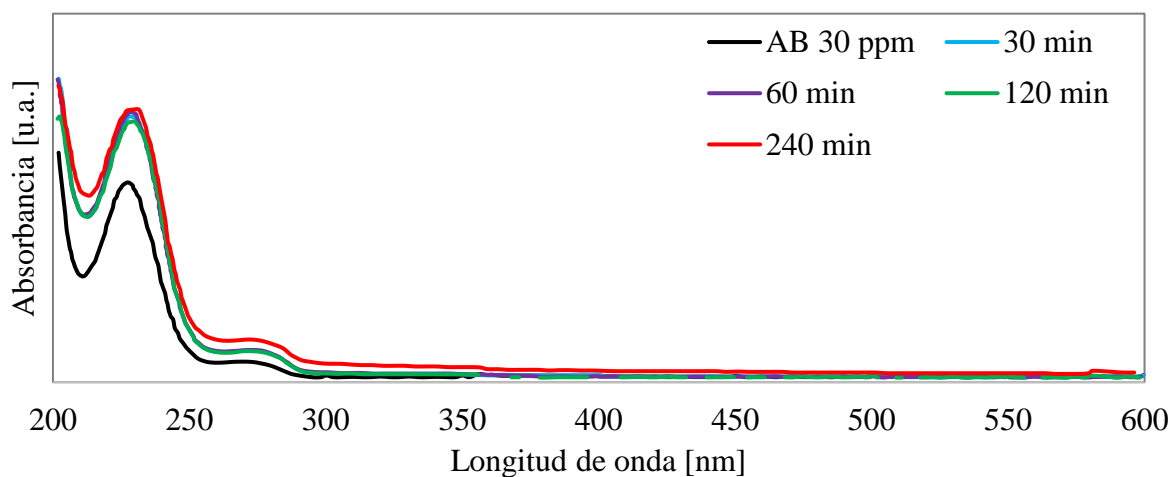


Figura A.8: AB (75ml, 30 ppm) en contacto con BC (75 mg) y KPMS (75 mg)

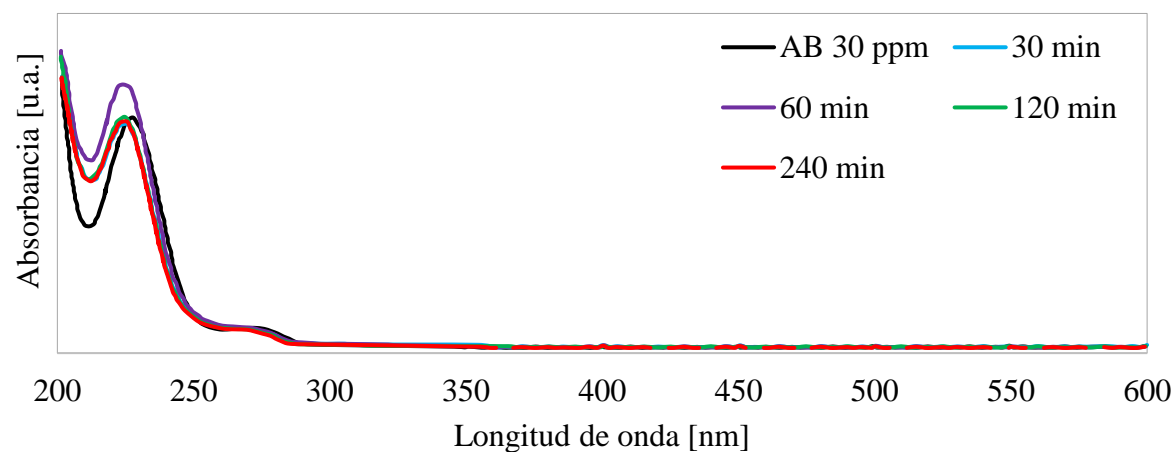


Figura A.9: AB (75ml, 30 ppm) en contacto con BC (75 mg) y KPS (135,2 mg)

Compuestos orgánicos + BC1Fe

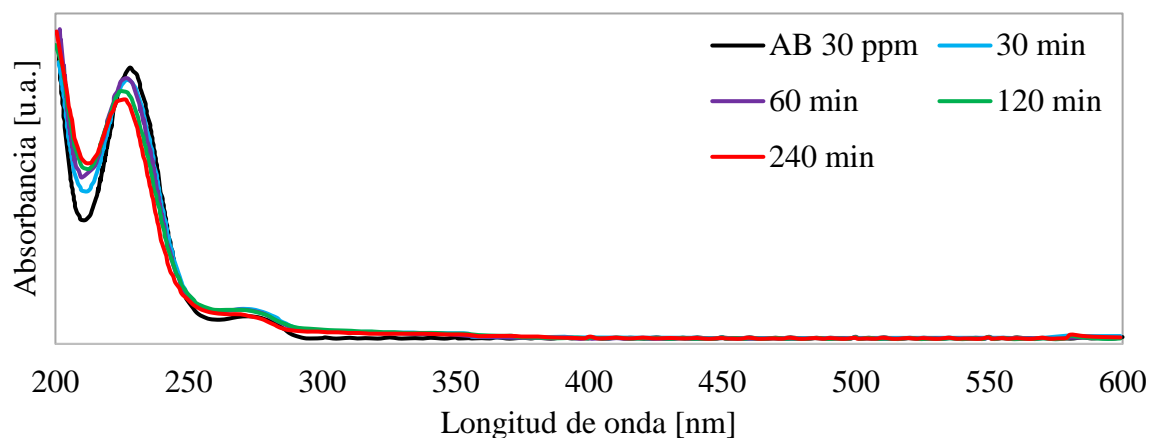


Figura A.10: AB (10 ml; 30 ppm) con BC1Fe (55,6 mg)

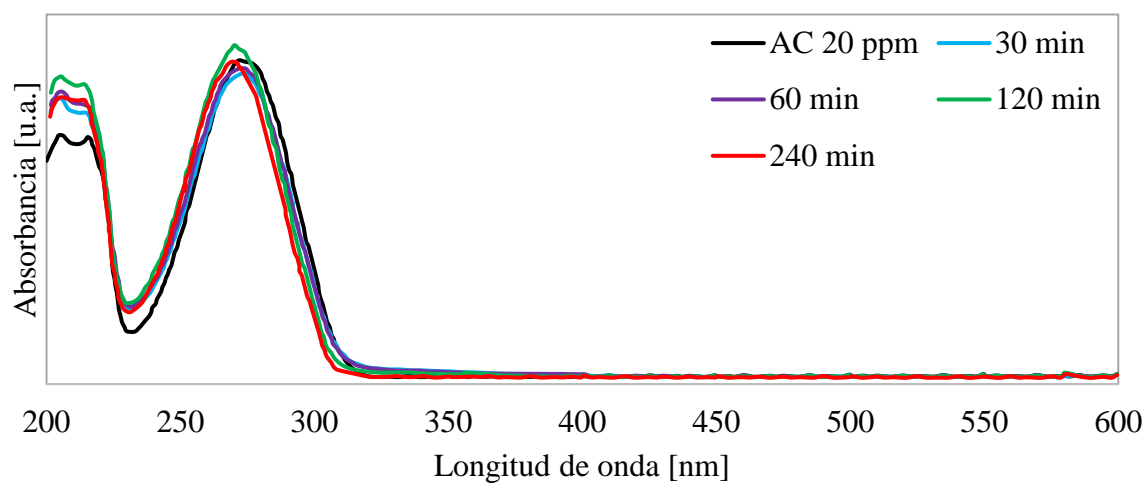


Figura A.11: AC (10 ml; 20 ppm) con BC1Fe (55,6 mg)

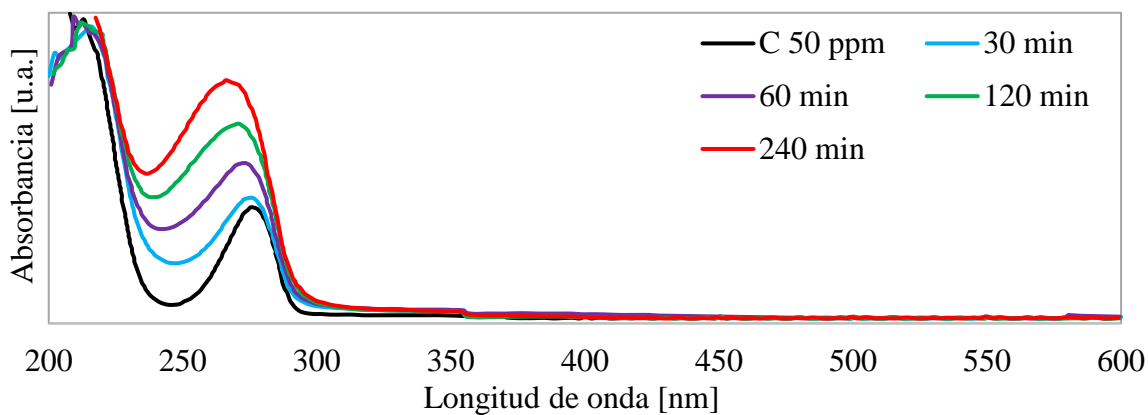


Figura A.12: C (10 ml; 50 ppm) con BC1Fe (55,6 mg)

Compuestos orgánicos + BC2Fe

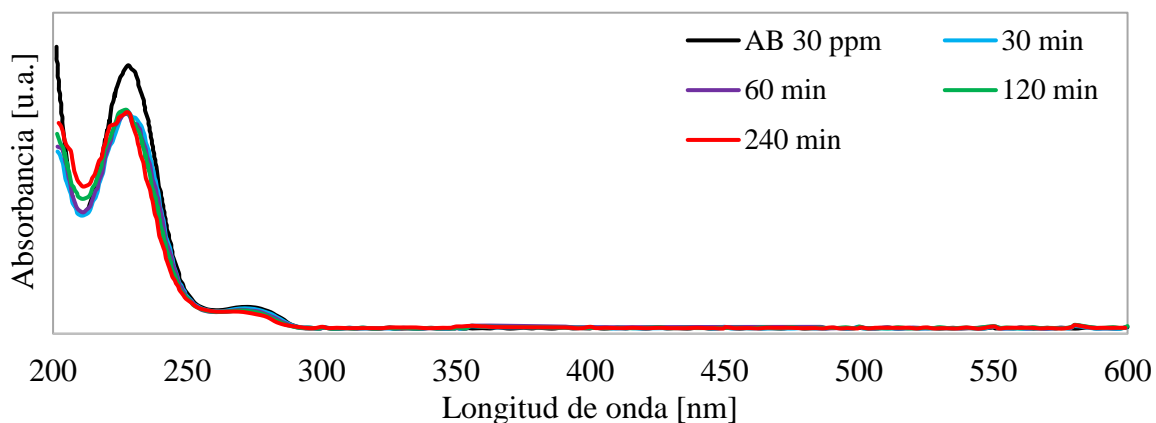


Figura A.13: AB (10 ml; 30 ppm) con BC2Fe (21,3 mg)

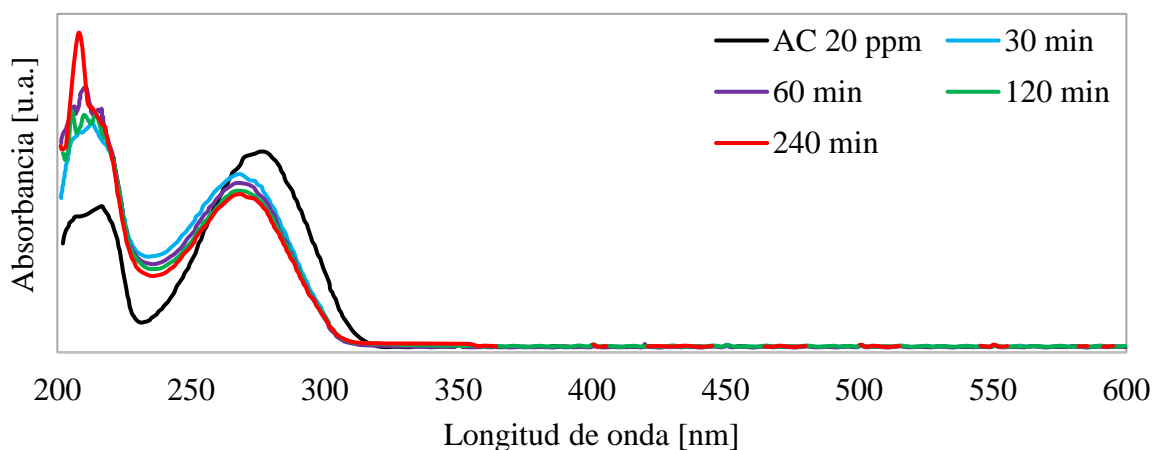


Figura A.14: AC (10 ml; 20 ppm) con BC2Fe (21,3 mg)

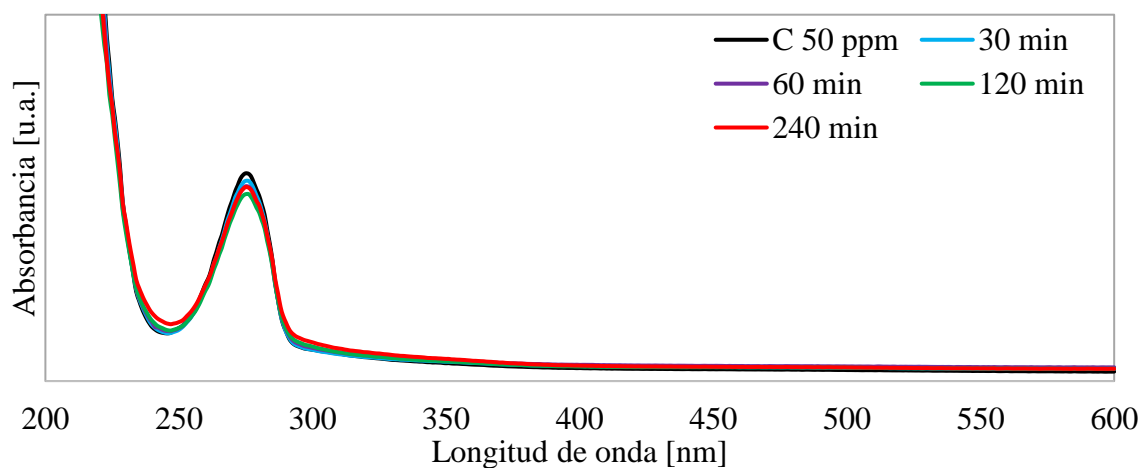


Figura A.15: C (10 ml; 50 ppm) con BC2Fe (21,3 mg)

Anexo B - Capítulo 4

Compuestos orgánicos + BC2Mn + Oxidantes

ACBF + BC2Mn + PMS

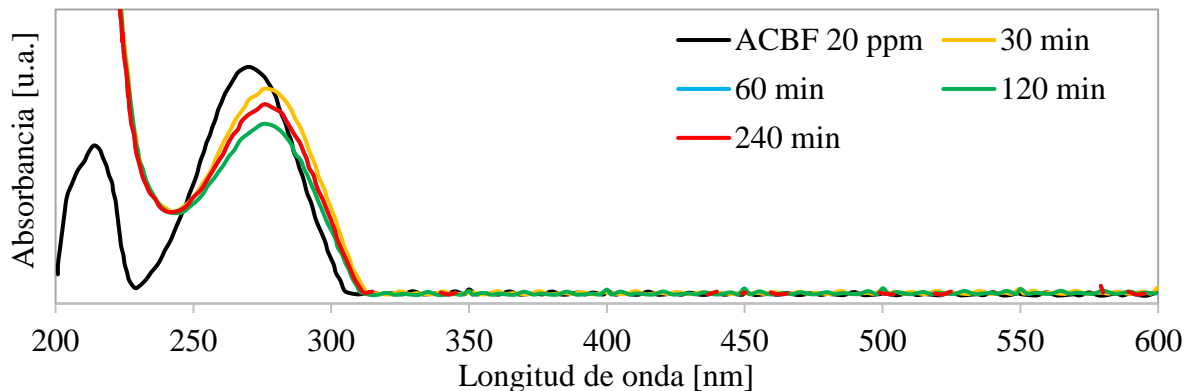


Figura B.1: Degradación de ACBF (75ml; 20 ppm) con BC2Mn (610 mg) y KPMS (75,5 mg). Relación molar Mn:PMS = 1:1

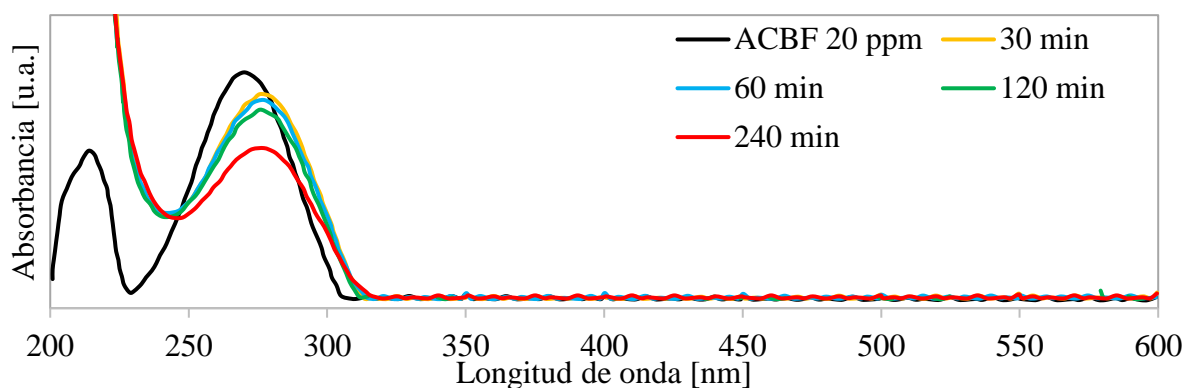


Figura B.2: Degradación de ACBF (75ml; 20 ppm) con BC2Mn (203,25 mg) y KPMS (75,5 mg). Relación molar Mn:PMS = 1:3

AC + BC2Mn + PS

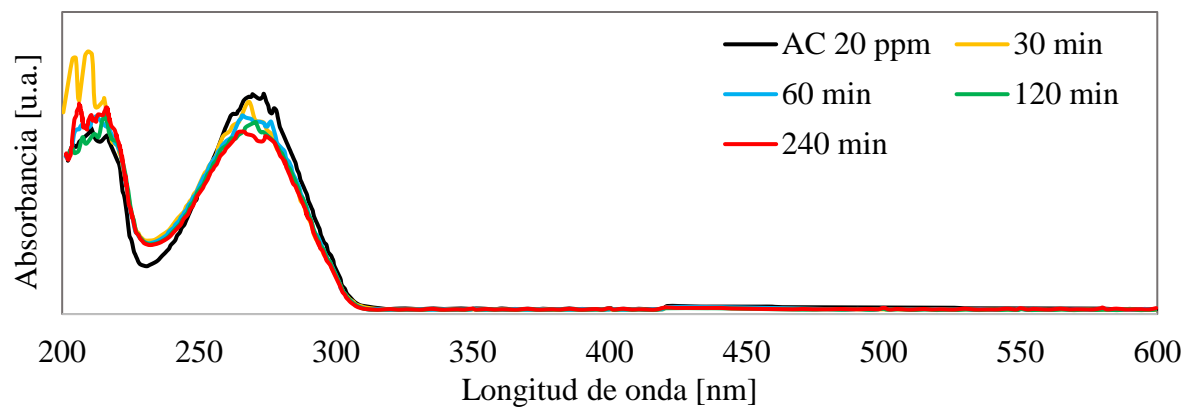


Figura B.3: Degradación de AC (75ml; 20 ppm) con BC2Mn (610 mg) y KPS (135,5 mg). Relación molar Mn:PS = 1:1

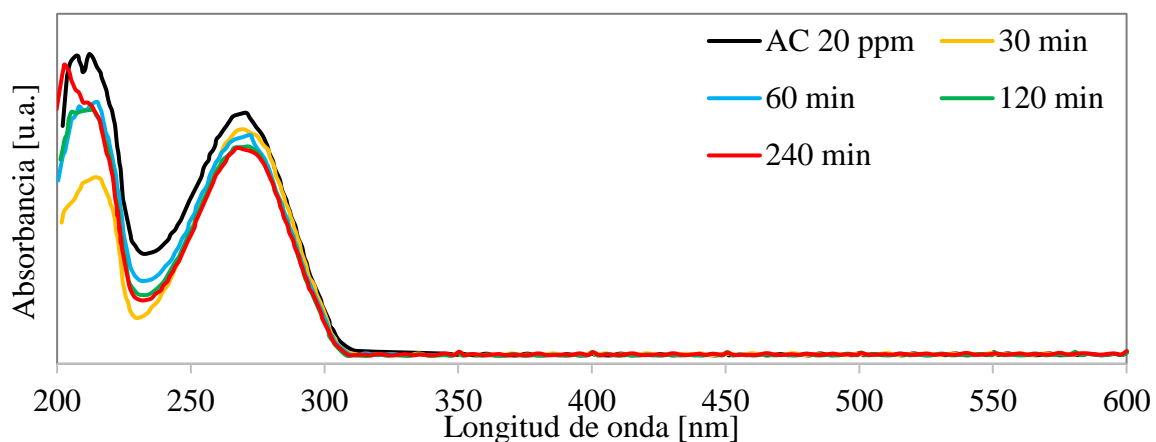


Figura B.4: Degradación de AC (75ml; 20 ppm) con BC2Mn (203,25 mg) y KPS (135,5 mg). Relación molar Mn:PS = 1:3

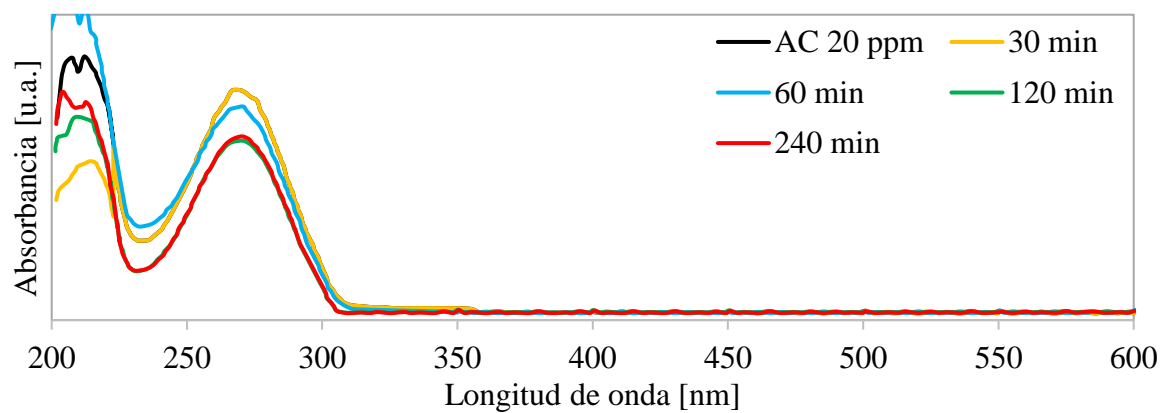


Figura B.5: Degradación de AC (75ml; 20 ppm) con BC2Mn (101,6 mg) y KPS (135,5 mg). Relación molar Mn:PS = 1:6

ABBF + BC2Mn + PMS

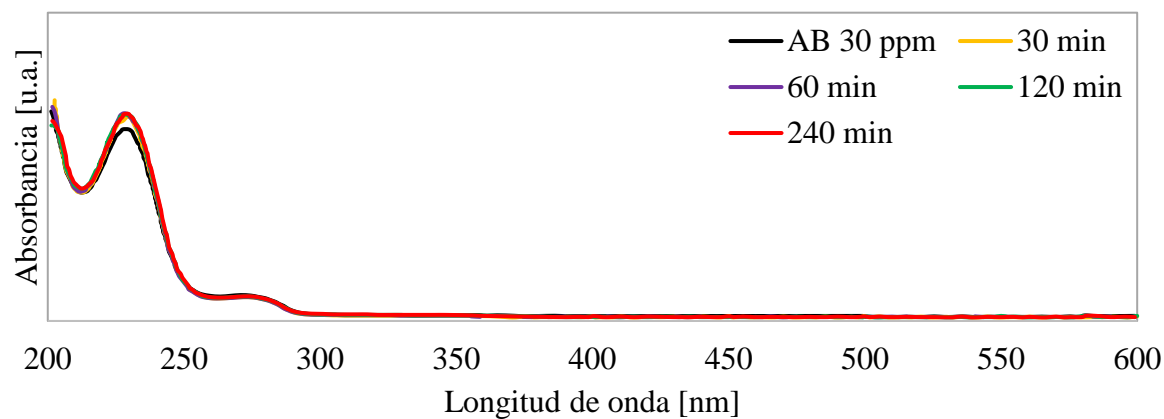


Figura B.6: Degradación de ABBF (75ml; 30 ppm) con BC2Mn (610 mg) y KPMS (75,5 mg). Relación molar Mn:PMS = 1:1

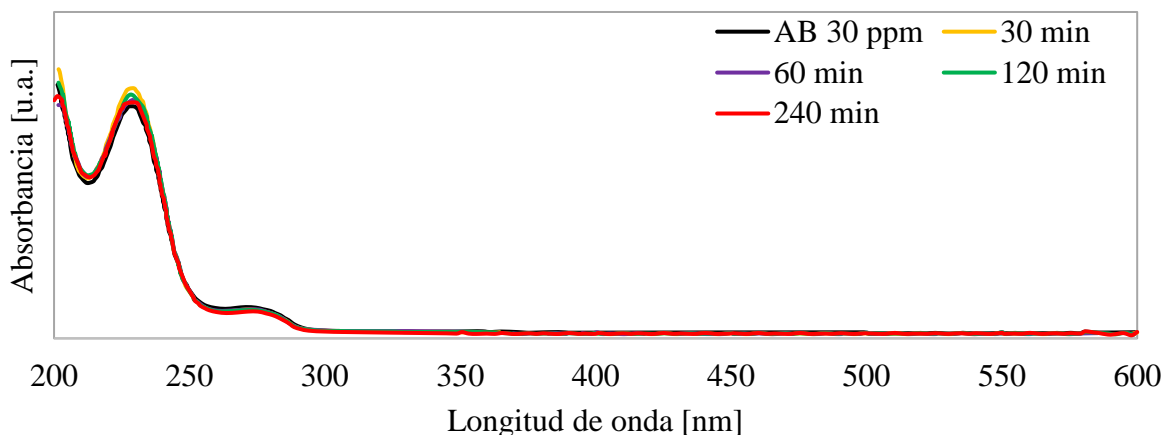


Figura B.7: Degradación de ABBF (75ml; 30 ppm) con BC2Mn (203,25 mg) y KPMS (75,5 mg). Relación molar Mn:PMS = 1:3

CBF + BC2Mn + PMS

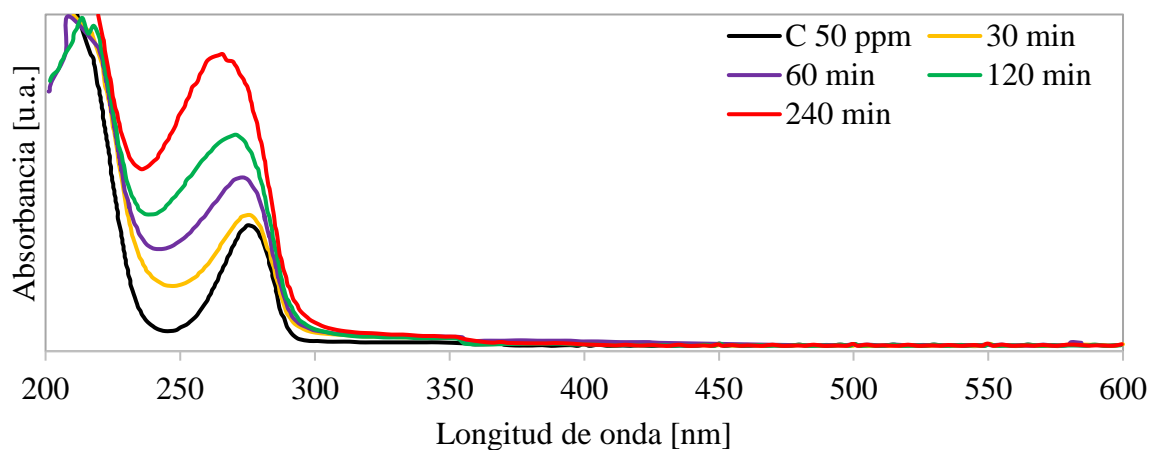


Figura B.8: Degradación de CBF (75ml; 50 ppm) con BC2Mn (610 mg) y KPMS (75,5 mg). Relación molar Mn:PMS = 1:1

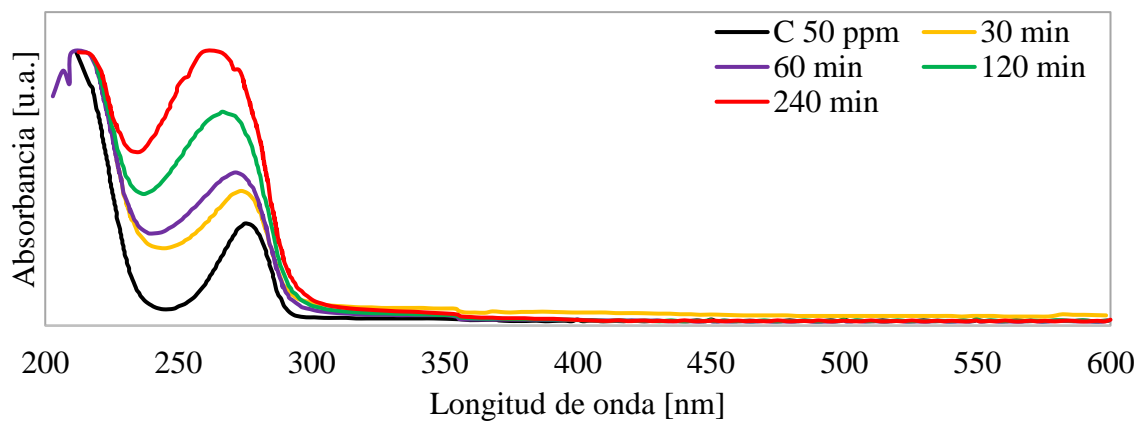


Figura B.9: Degradación de CBF (75ml; 50 ppm) con BC2Mn (203,25 mg) y KPMS (75,5 mg). Relación molar Mn:PMS = 1:3

Compuestos orgánicos + BC1Cu + Oxidantes

AB + BC1Cu + PMS

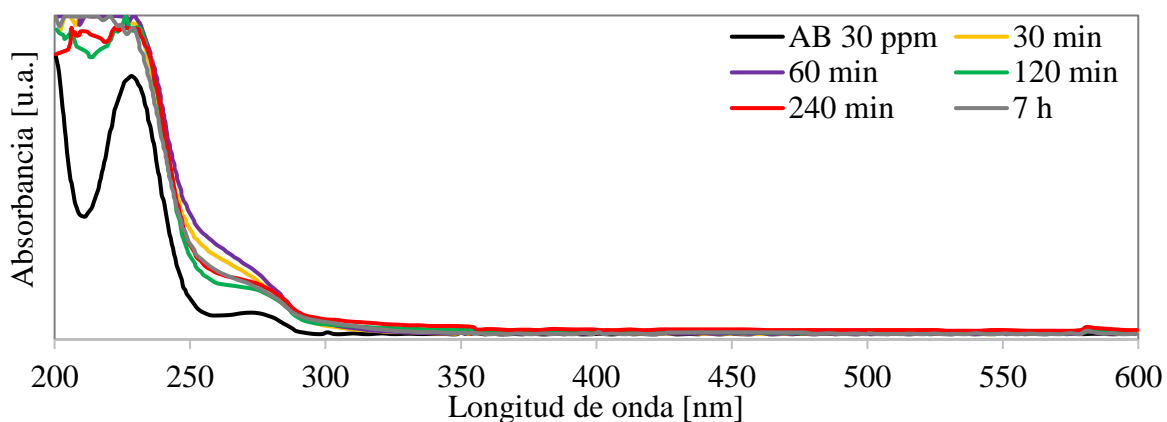


Figura B.10: Degradación de AB (75 ml; 30 ppm) con BC1Cu (337,8 mg) y KPMS (37,7 mg). Relación molar Cu:PMS = 1:1

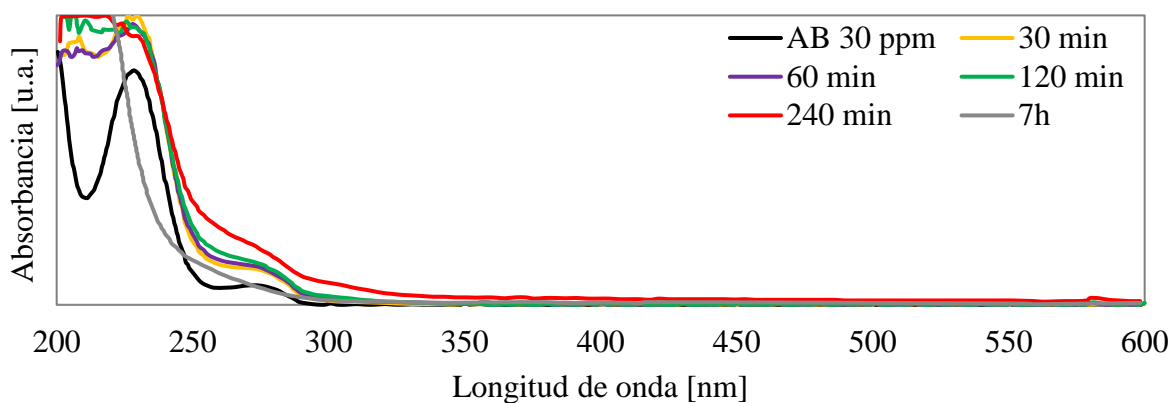


Figura B.11: Degradación de AB (75 ml; 30 ppm) con BC1Cu (168,9 mg) y KPMS (37,7 mg). Relación molar Cu:PMS = 1:2

AB + BC1Cu + PS

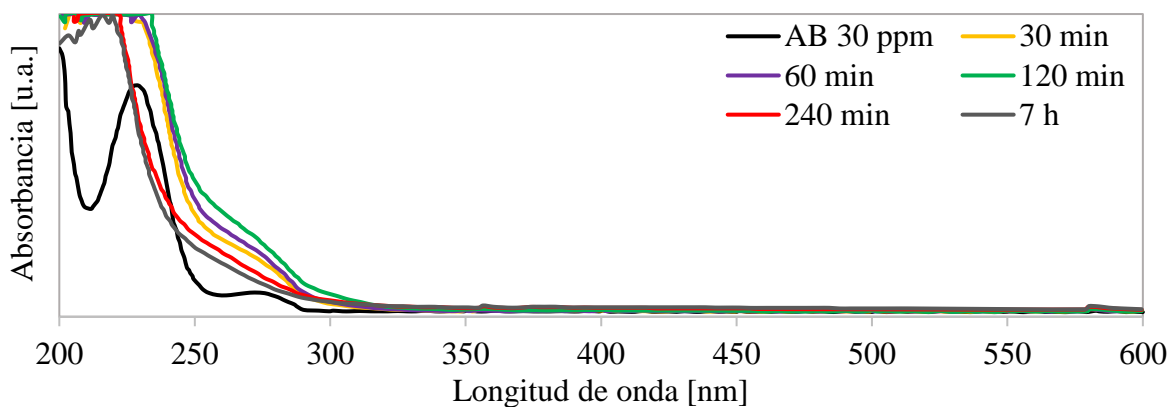


Figura B.12: Degradación de AB (75 ml; 30 ppm) con BC1Cu (337,8 mg) y KPS (67,6 mg). Relación molar Cu:PS = 1:1

AC + BCICu + PS

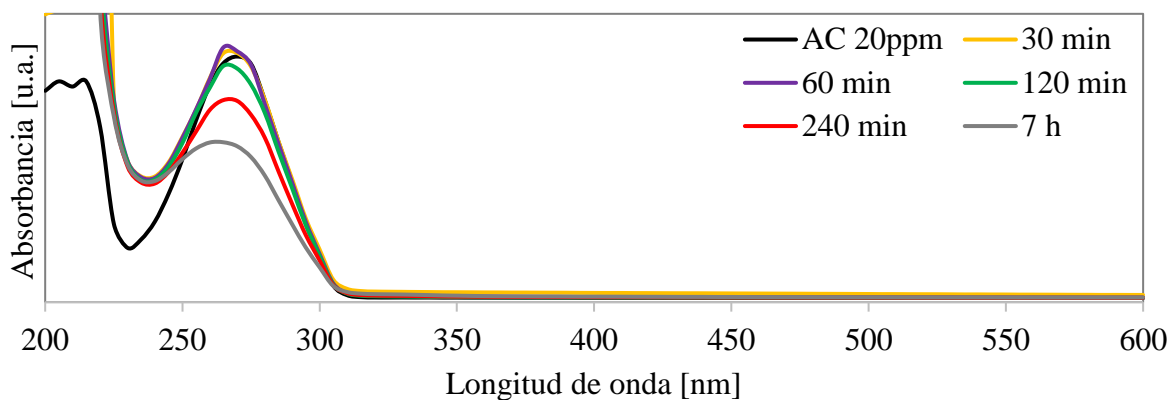


Figura B.13: Degradación de AC (75 ml; 20 ppm) con BCICu (337,8 mg) y KPS (67,6 mg). Relación molar Cu:PS = 1:1

C + BCICu + PS

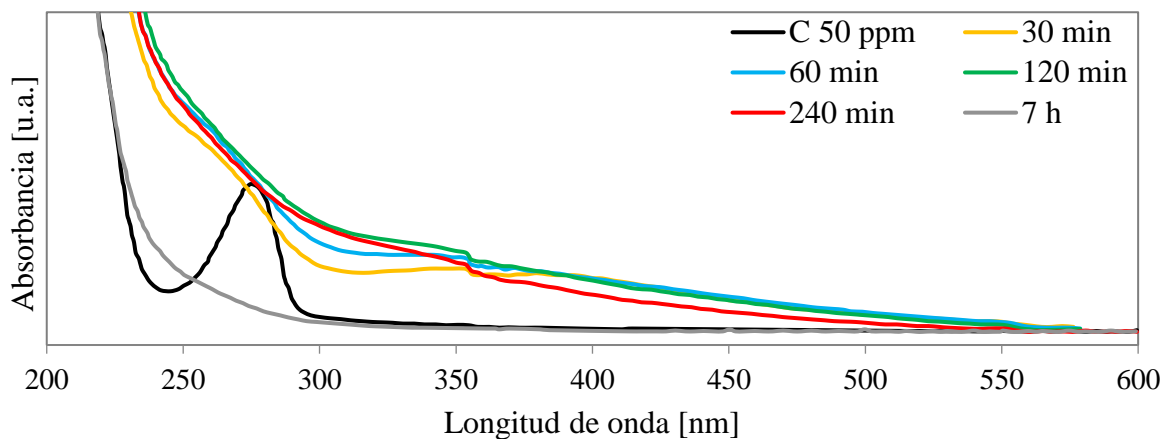


Figura B.14: Degradación de C (75 ml; 50 ppm) con BCICu (337,8 mg) y KPS (67,6 mg). Relación molar Cu:PS = 1:1

Anexo C - Capítulo 5

Reacciones con BC3Ni

AC + BC3Ni + PMS

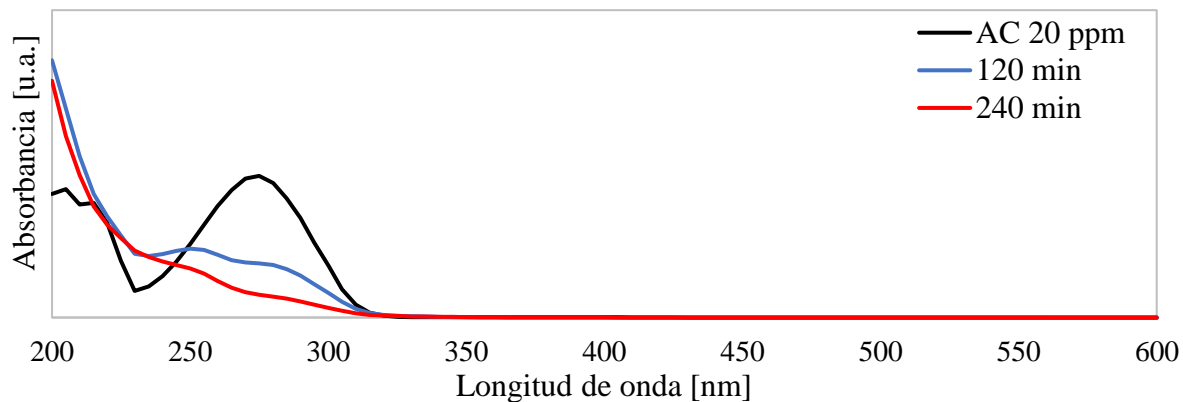


Figura C.1: Degradación de AC (75ml; 20 ppm) con BC3Ni (238,1 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Ni:PMS = 1:1

AC + BC3Ni + PS

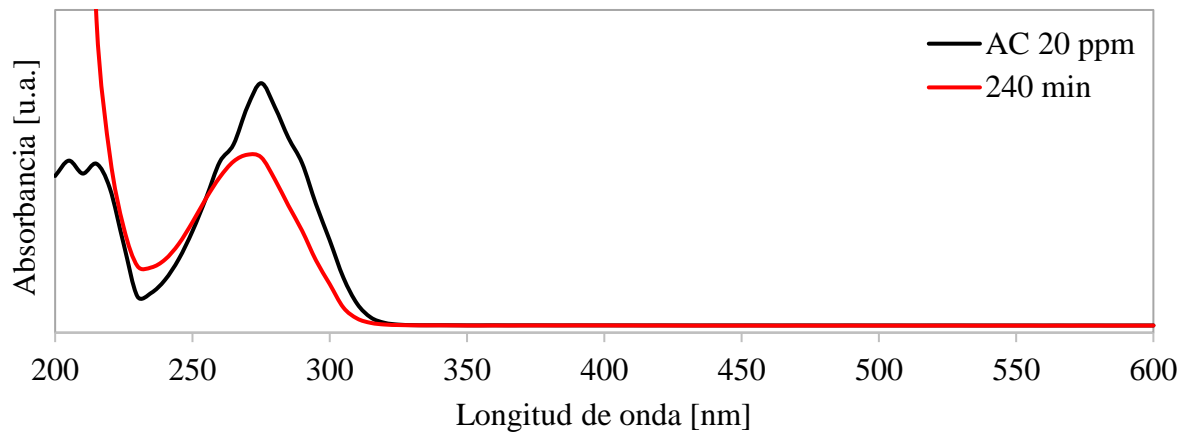


Figura C.2: Degradación de AC (75ml; 20 ppm) con BC3Ni (238,1 mg) y KPS (135,2 mg). Relación molar Ni:PS = 1:1

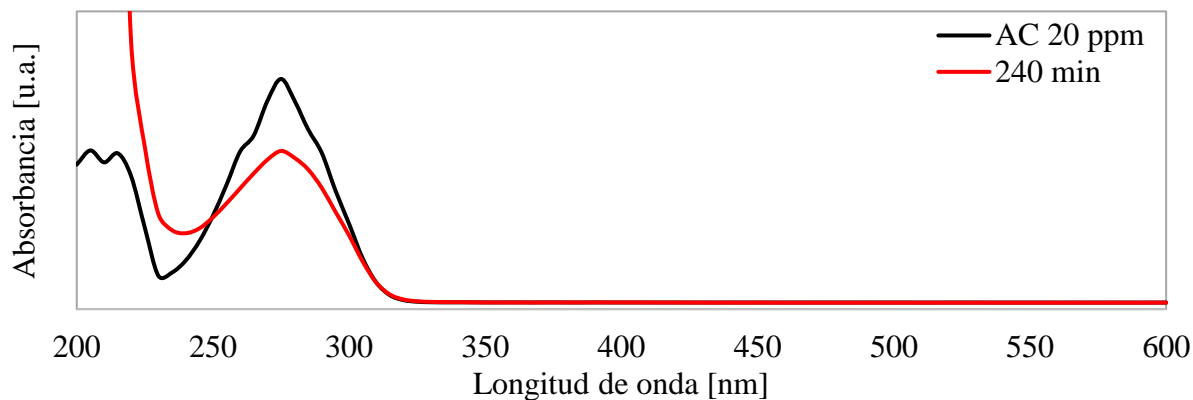


Figura C.3: Degradación de AC (75ml; 20 ppm) con BC3Ni (76,2 mg) y KPS (135,2 mg). Relación molar Ni:PS = 1:3

AB + BC3Ni + PMS

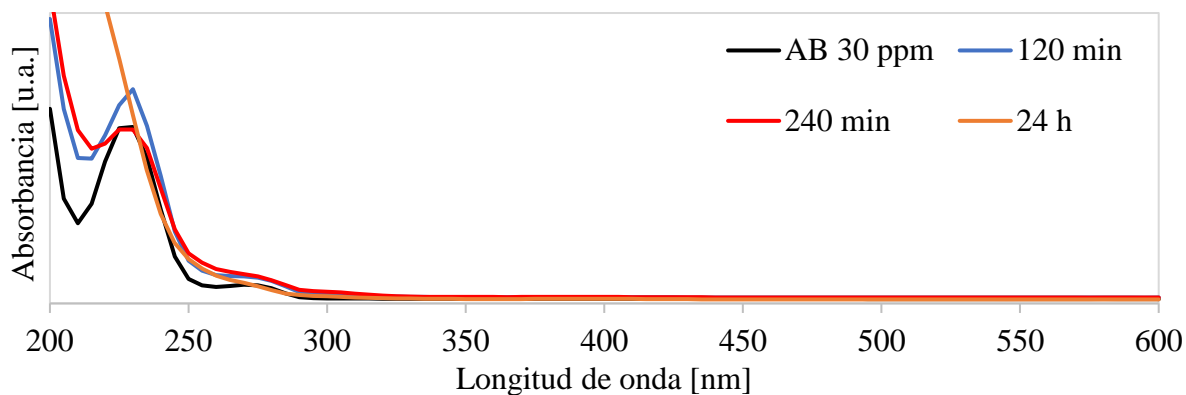


Figura C.4: Degradación de AB (75ml; 30 ppm) con BC3Ni (238,1 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Ni:PMS = 1:1

AB + BC3Ni + PS

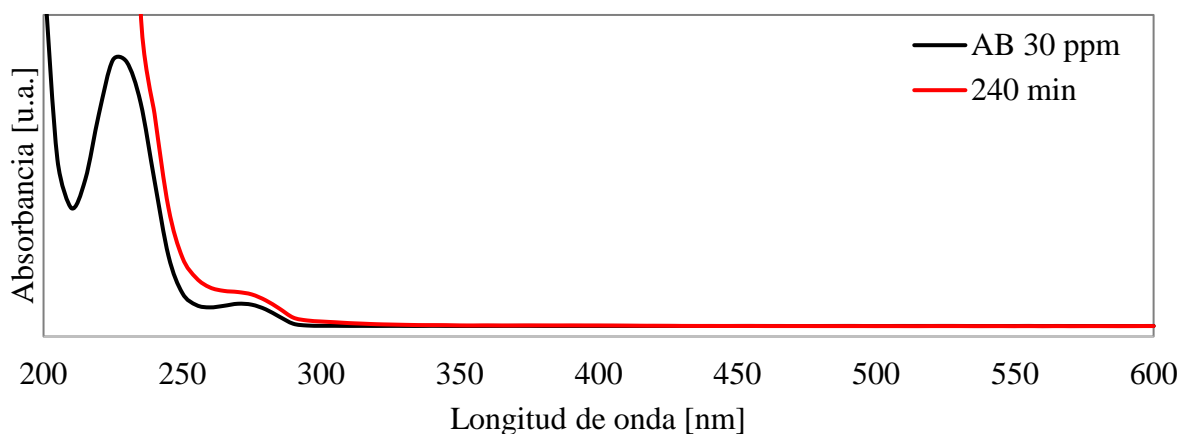


Figura C.5: Degradación de AB (75ml; 30 ppm) con BC3Ni (238,1 mg) y KPS (135,2 mg). Relación molar Ni:PS = 1:1

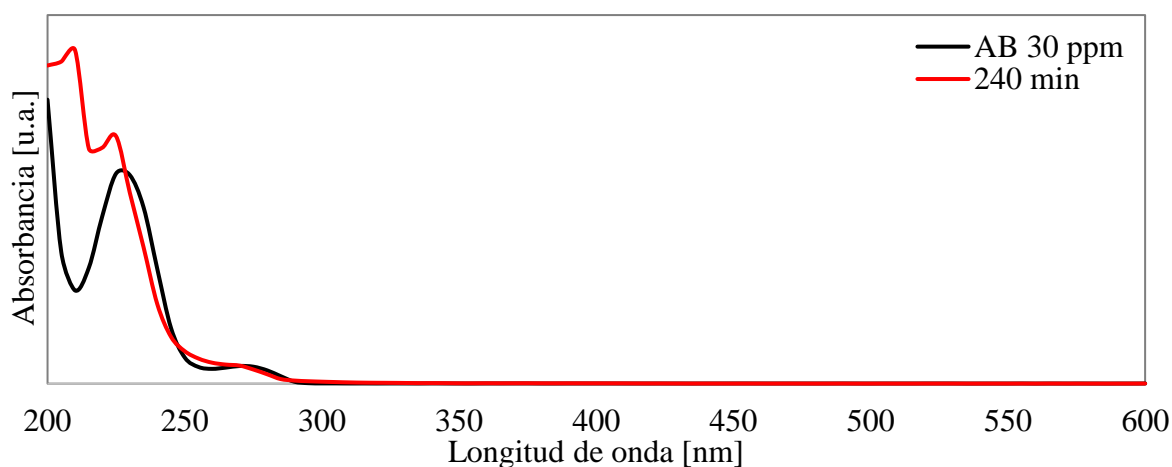


Figura C.6: Degradación de AB (75ml; 30 ppm) con BC3Ni (76,2 mg) y KPS (135,2 mg). Relación molar Ni:PS = 1:3

C + BC3Ni + PMS

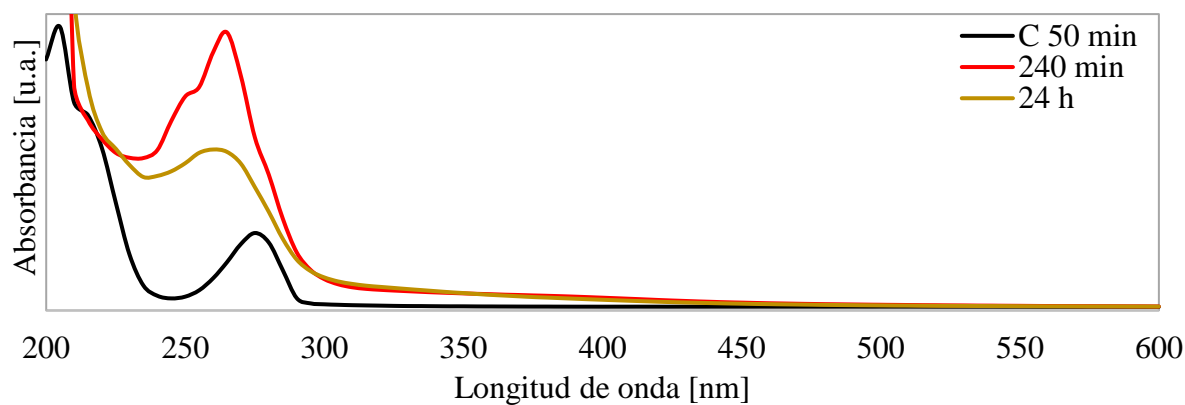


Figura C.7: Degradación de C (75ml; 50 ppm) con BC3Ni (238,1 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Ni:PMS = 1:1

C + BC3Ni + PS

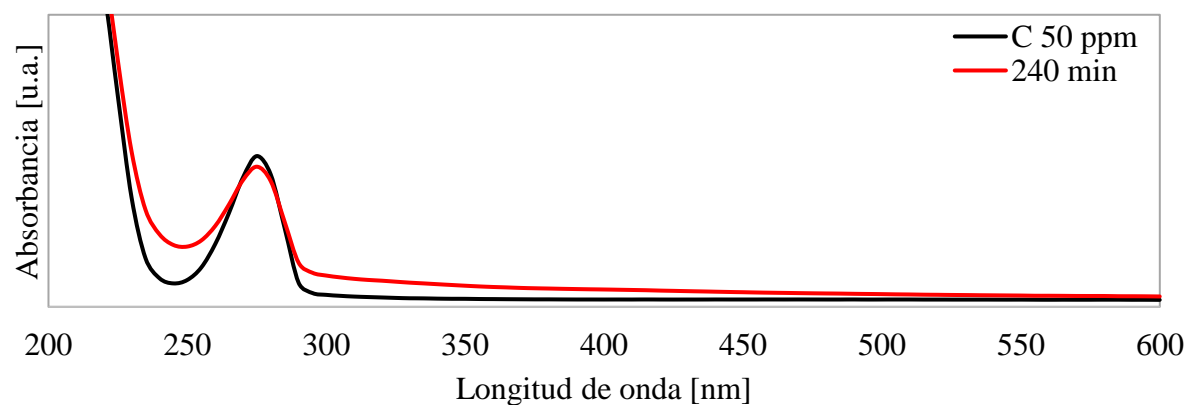


Figura C.8: Degradación de C (75ml; 50 ppm) con BC3Ni (238,1 mg) y KPS (135,2 mg). Relación molar Ni:PS = 1:1

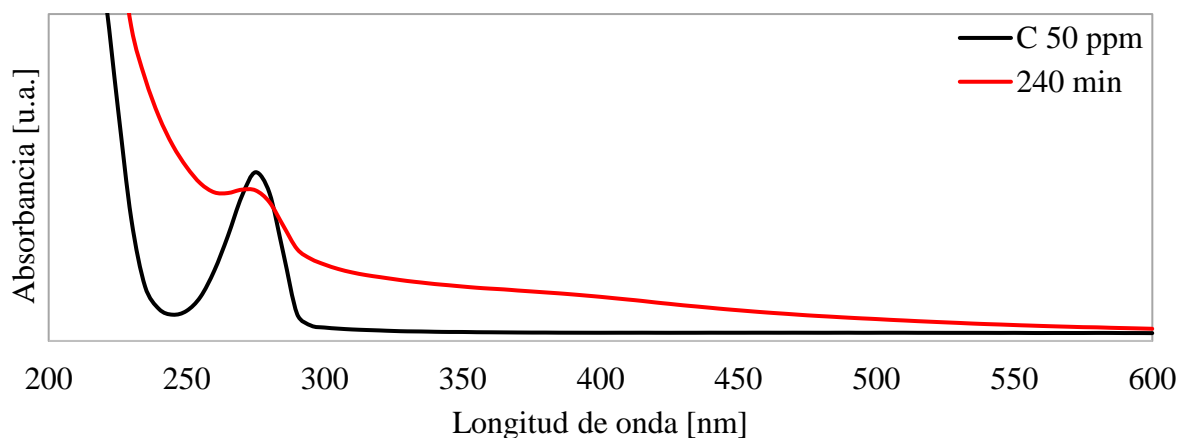


Figura C.9: Degradación de C (75ml; 50 ppm) con BC3Ni (76,2 mg) y KPS (135,2 mg). Relación molar Ni:PS = 1:3

AC + EtOH + BC3Ni + PMS

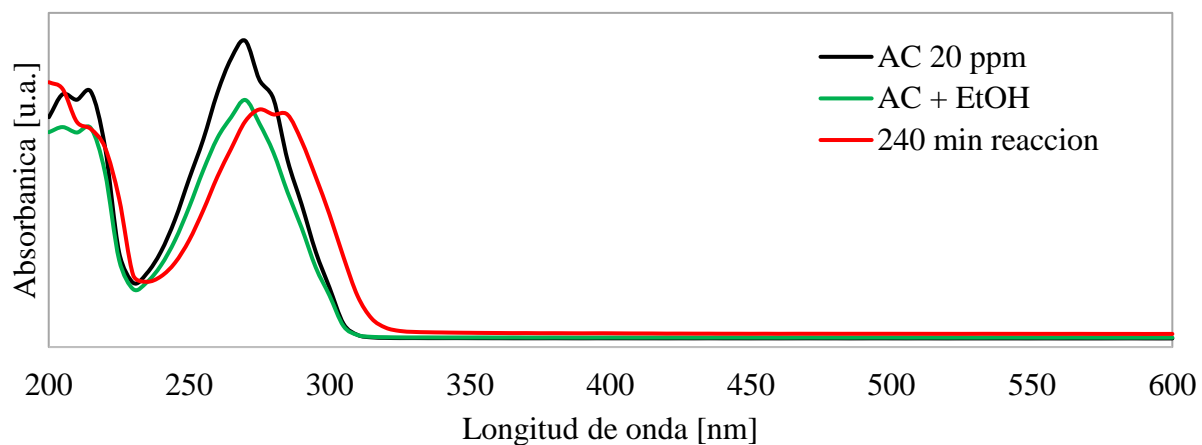


Figura C.10: AC (50 ml; 20 ppm) + EtOH (58 mL) + BC3Ni (15,3 mg) + KPMS (15,4 mg)

AC + t-BuOH + BC3Ni + PMS

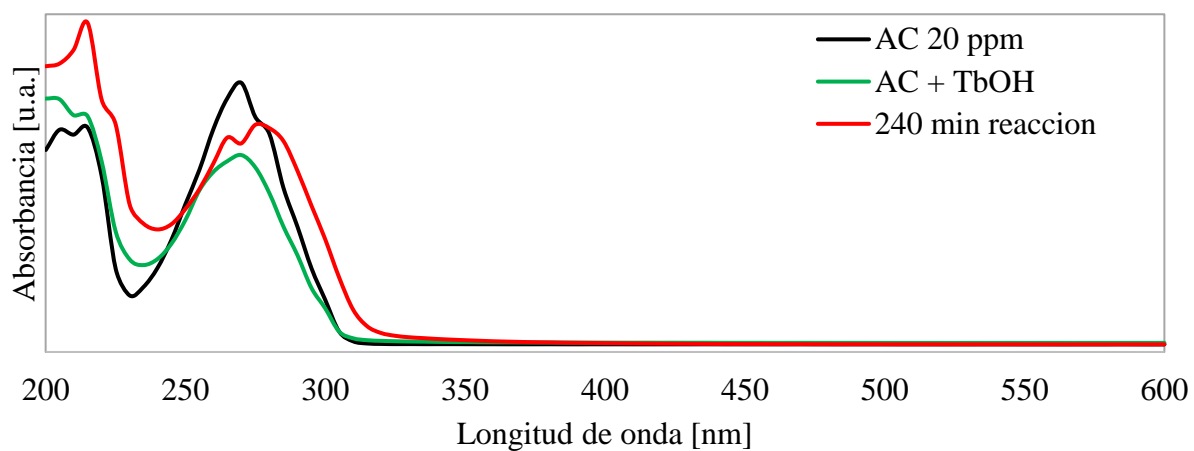
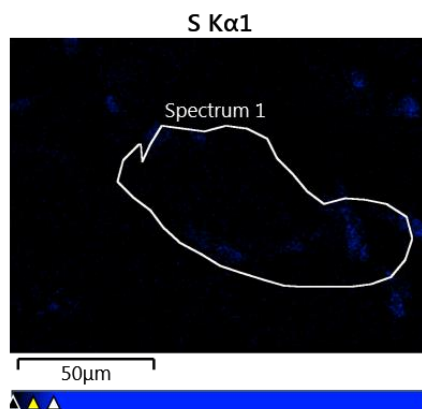
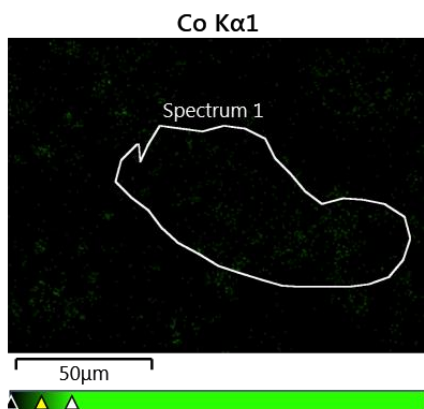
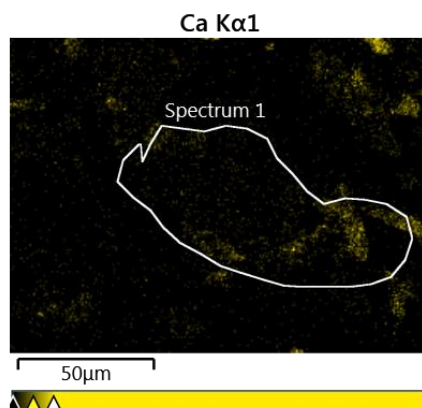
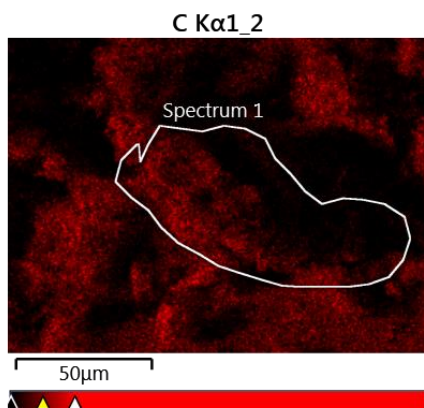
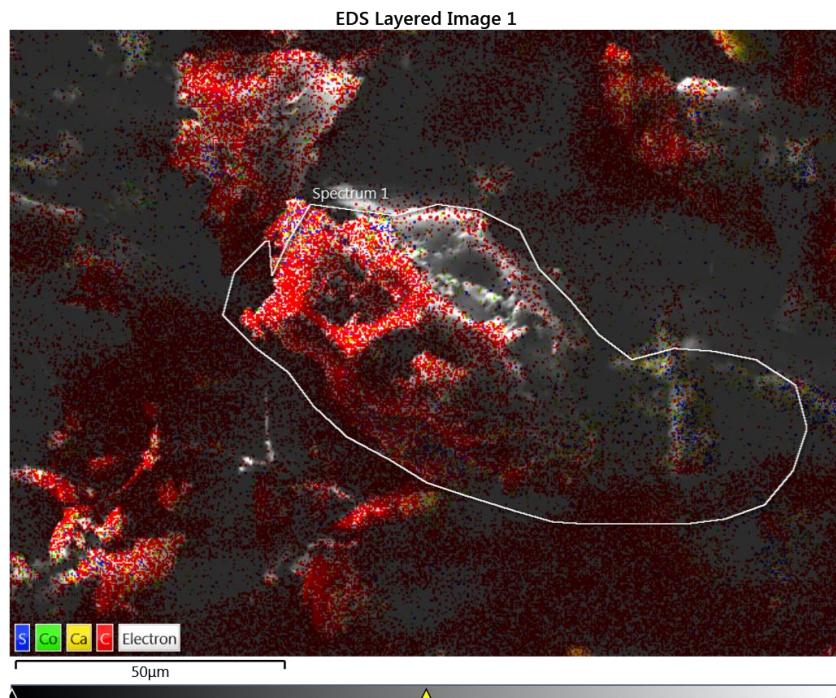
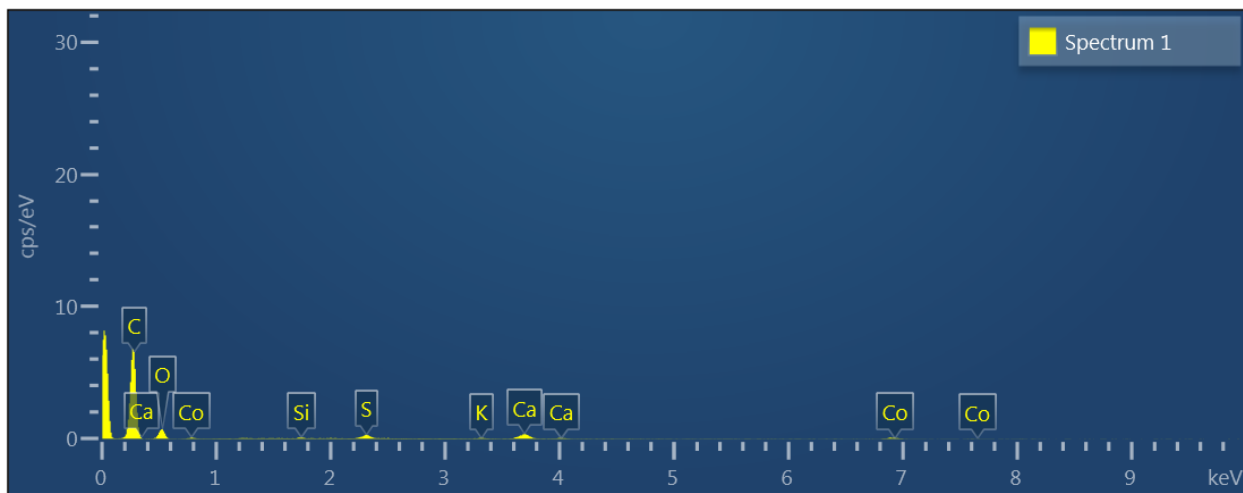


Figura C.11: AC (50 ml; 20 ppm) + t-BuOH (95 mL) + BC3Ni (15,3 mg) + KPMS (15,4 mg)

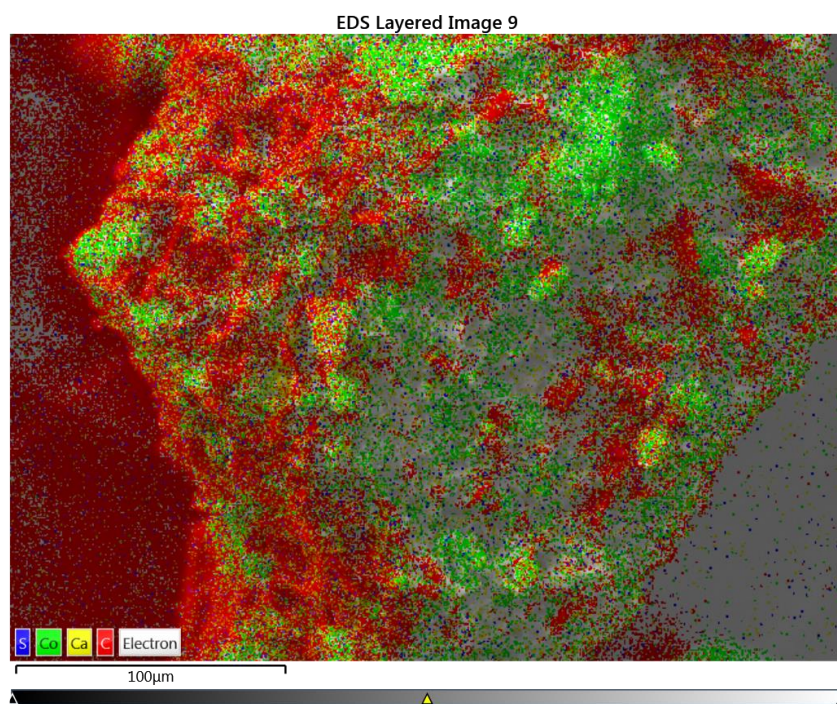
Mapas EDS de BC1Co

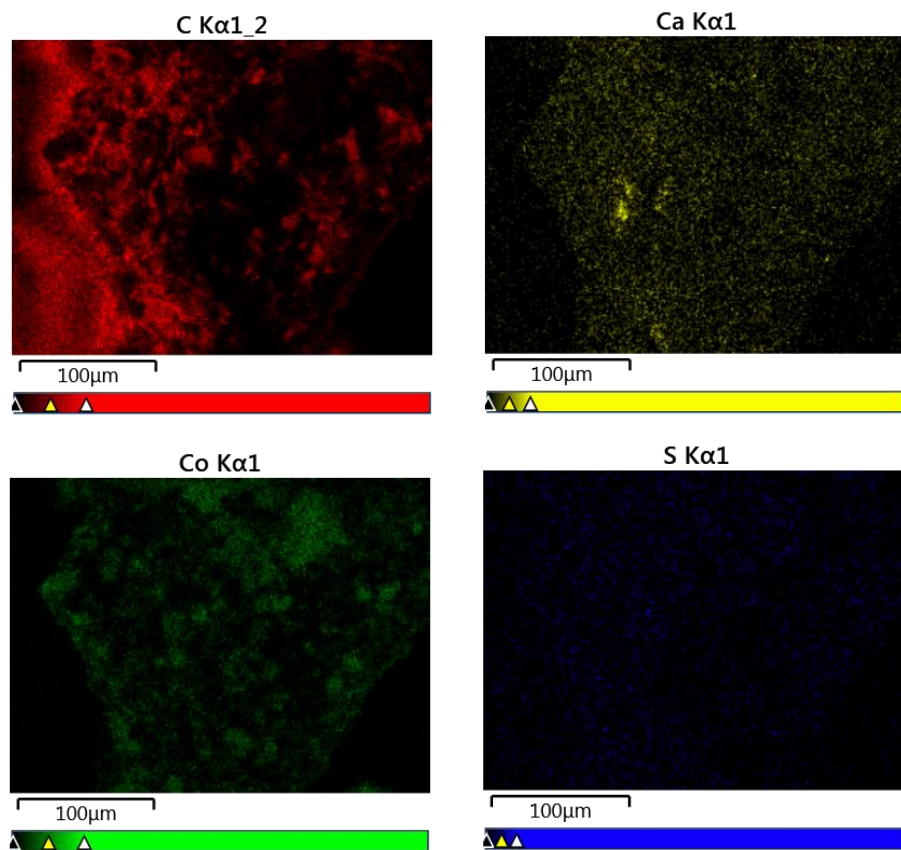


Espectro EDS de BC1Co

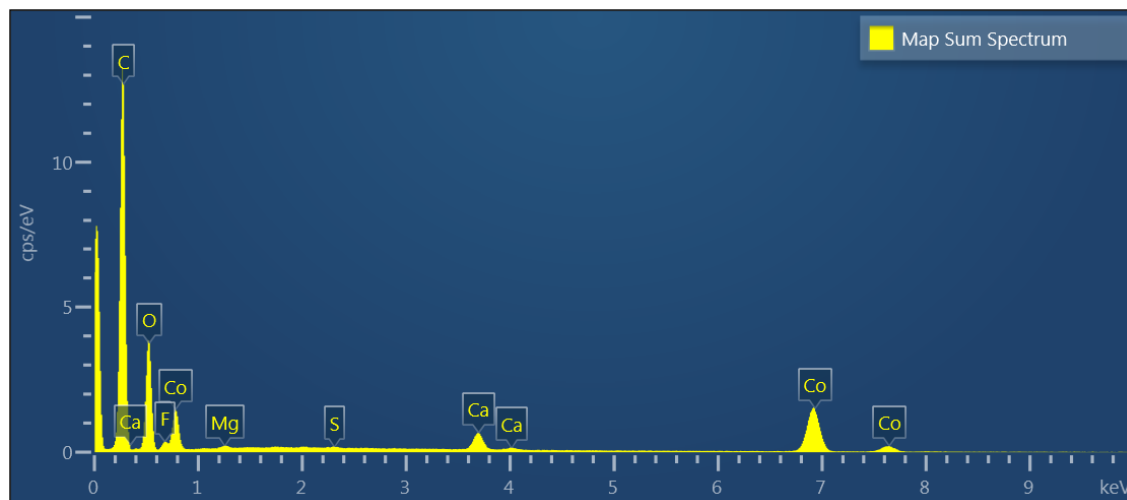


Mapas EDS de BC2Co





Espectro EDS de BC2Co



Reacciones con BC1Co

AB + BC1Co + PS

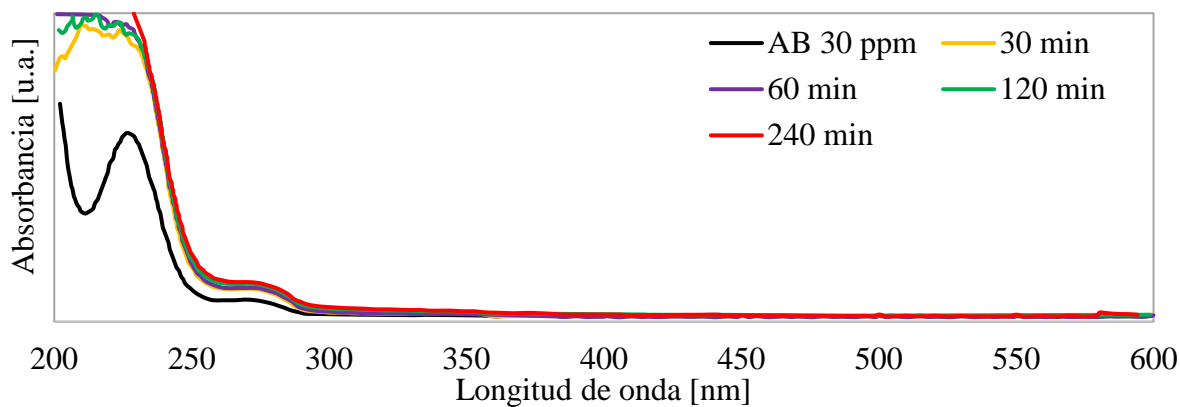


Figura C.12: AB (75 ml; 30 ppm) con BC1Co (471,7 mg) y KPS (135,2 mg). Relación molar Co:PS = 1:5

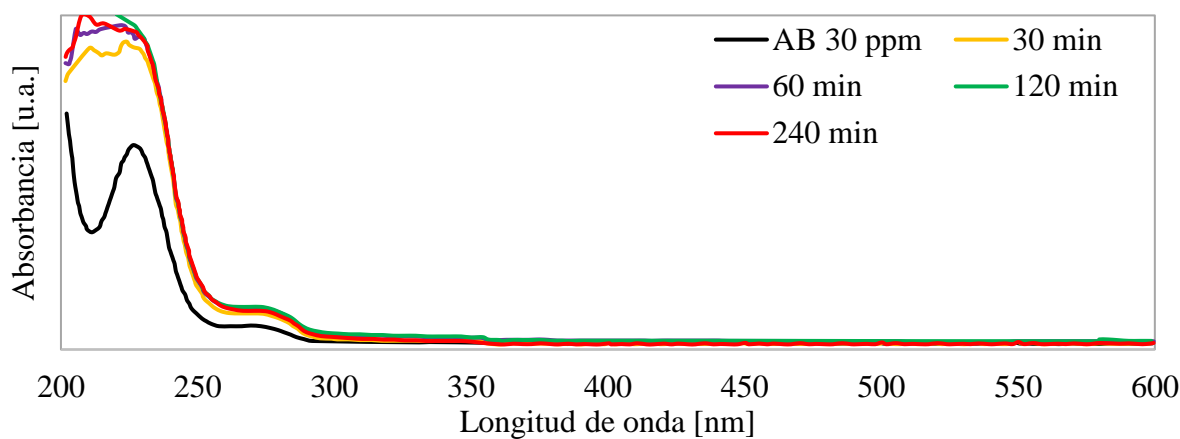


Figura C.13: AB (75 ml; 30 ppm) con BC1Co (235,8mg) y KPS (135,2 mg). Relación molar Co:PS = 1:10

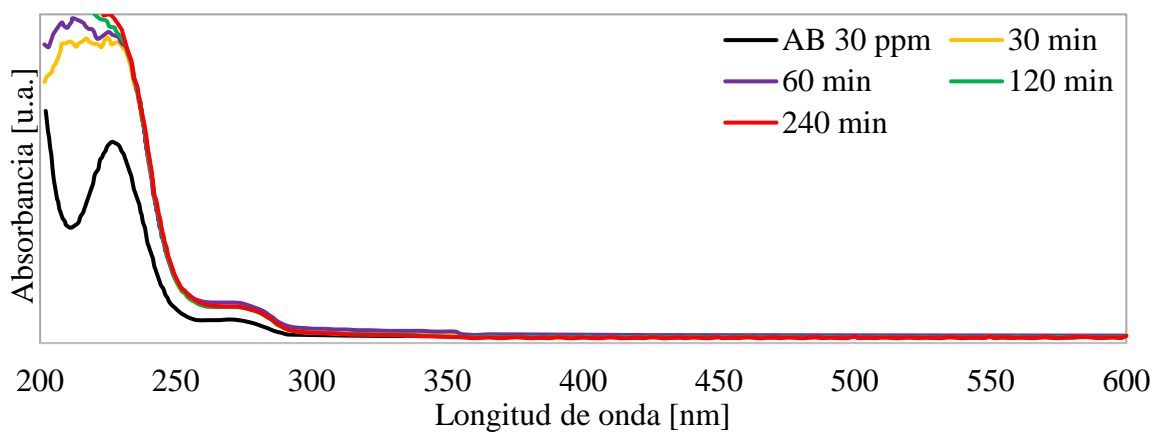


Figura C.14: AB (75 ml; 30 ppm) con BC1Co (117,9 mg) y KPS (135,2 mg). Relación molar Co:PS = 1:20

Reacciones con BC2Co

AB + BC2Co + PMS

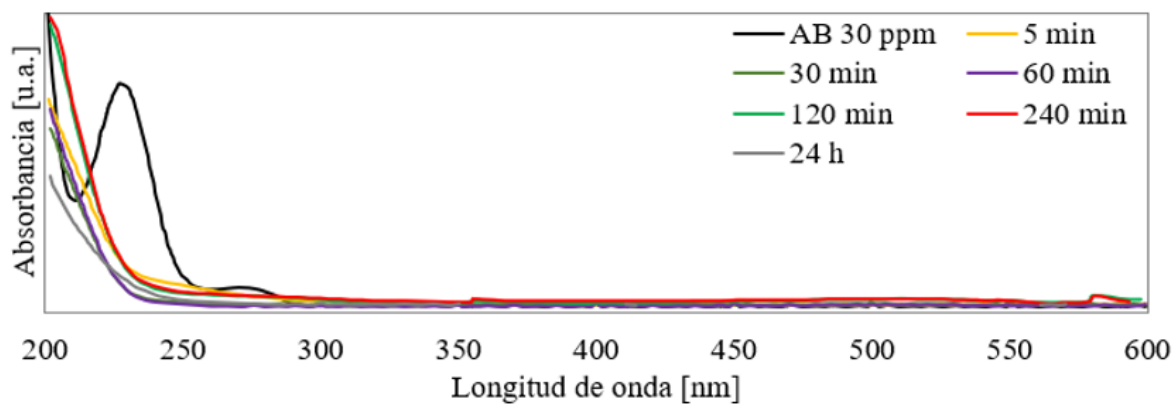


Figura C.15: AB (75 ml; 30 ppm) con BC2Co (200 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:1

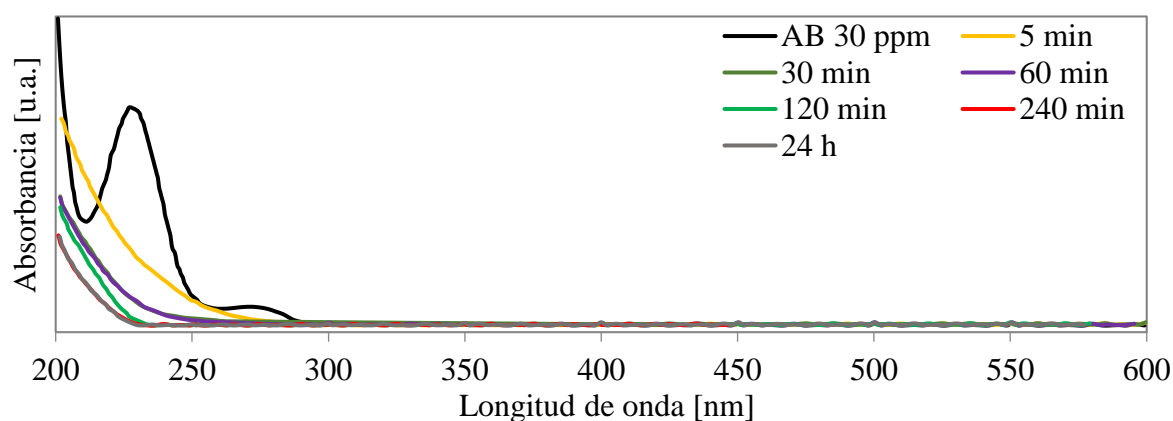


Figura C.16: AB (75 ml; 30 ppm) con BC2Co (40 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:5

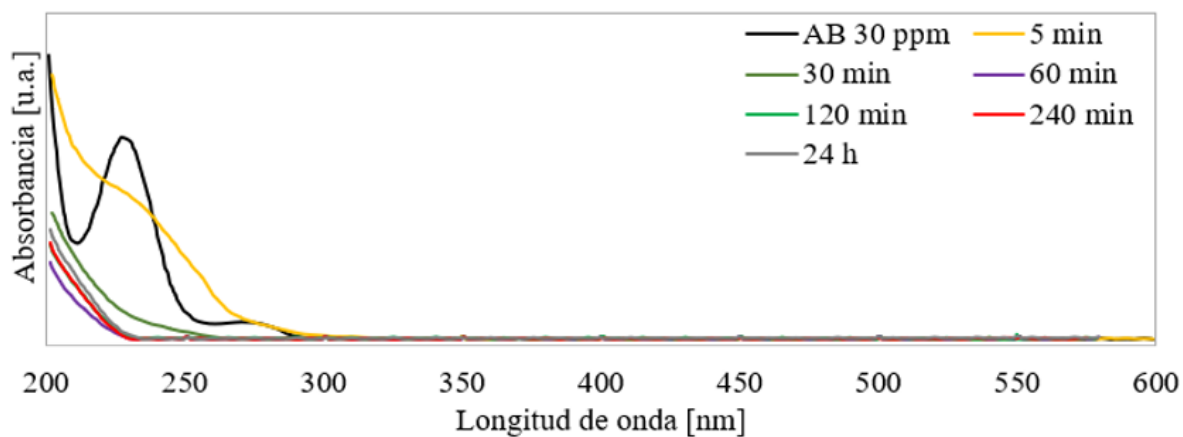


Figura C.17: AB (75 ml; 30 ppm) con BC2Co (20 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:10

AC + BC2Co + PMS

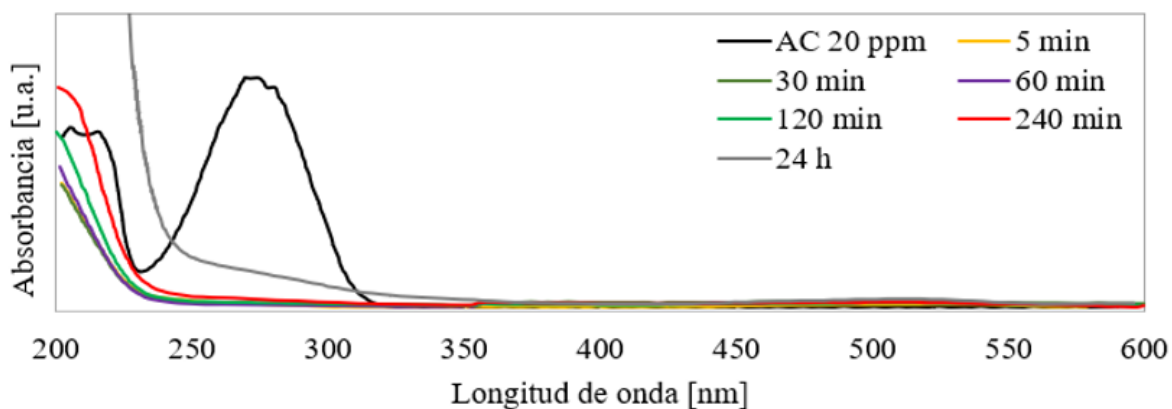


Figura C.18: AC (75 ml; 20 ppm) con BC2Co (200 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:1

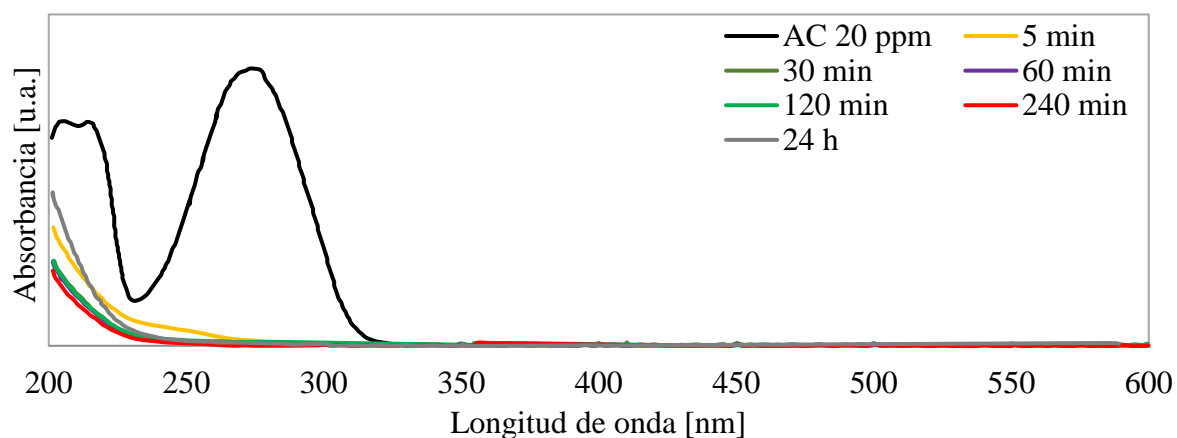


Figura C.19: AC (75 ml; 20 ppm) con BC2Co (40 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:5

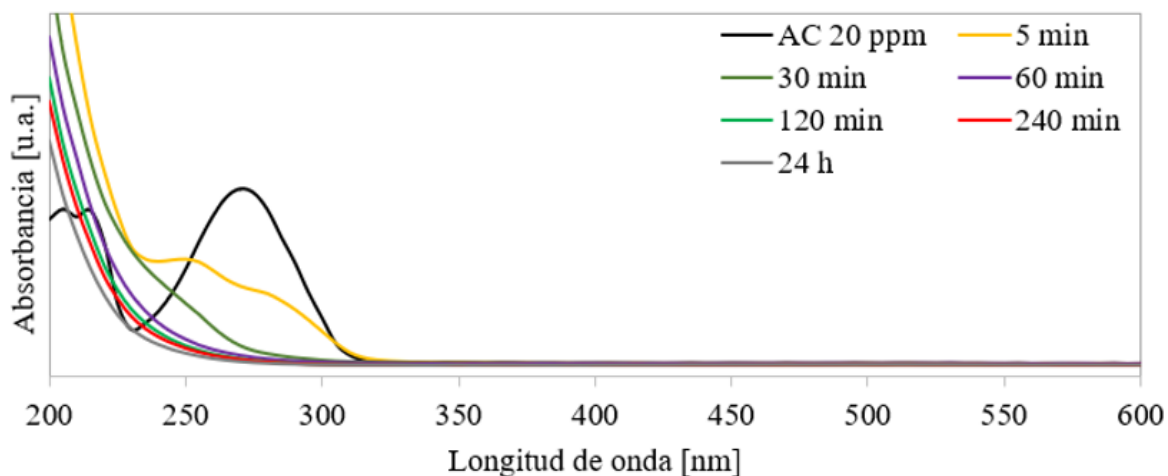


Figura C.20: AC (75 ml; 20 ppm) con BC2Co (20 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:10

C + BC2Co + PMS

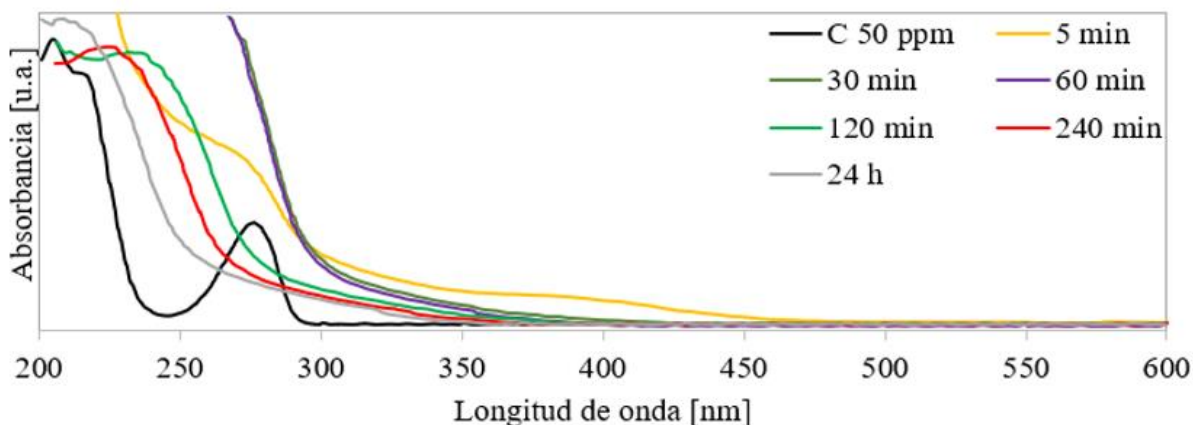


Figura C.21: C (75 ml; 50 ppm) con BC2Co (200 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:1

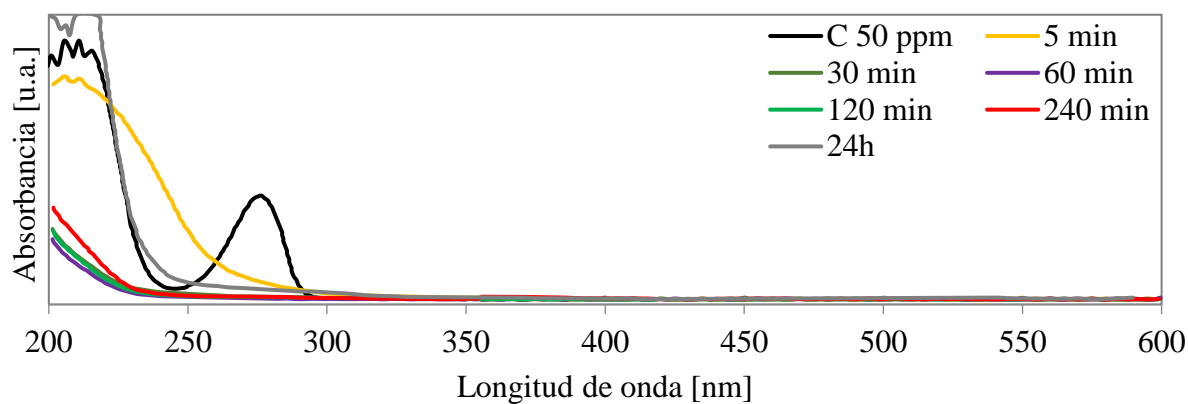


Figura C.22: C (75 ml; 50 ppm) con BC2Co (40 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:5

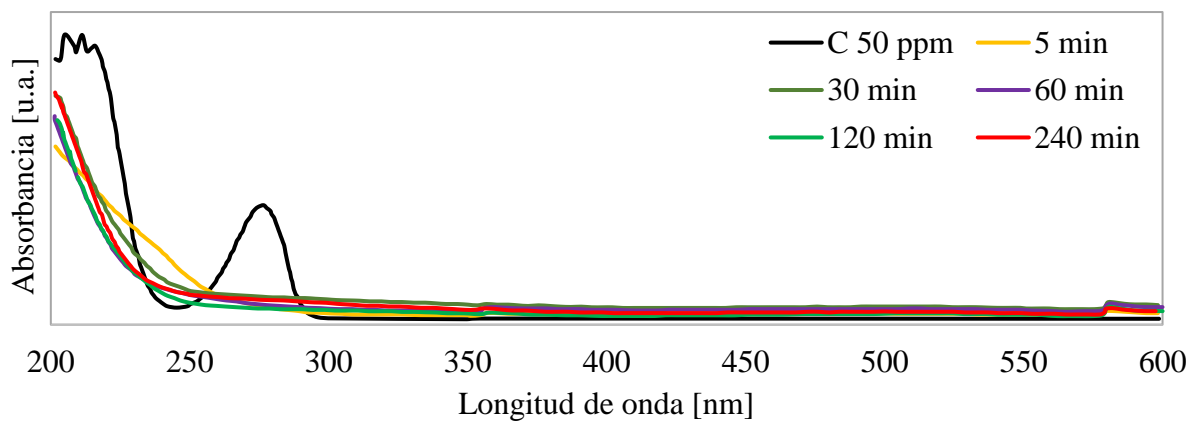


Figura C.23: C (75 ml; 50 ppm) con BC2Co (20 mg) y KPMS (76,9 mg). Relación molar Co:PMS = 1:10

Reúso de BC2Co en la degradación de AC

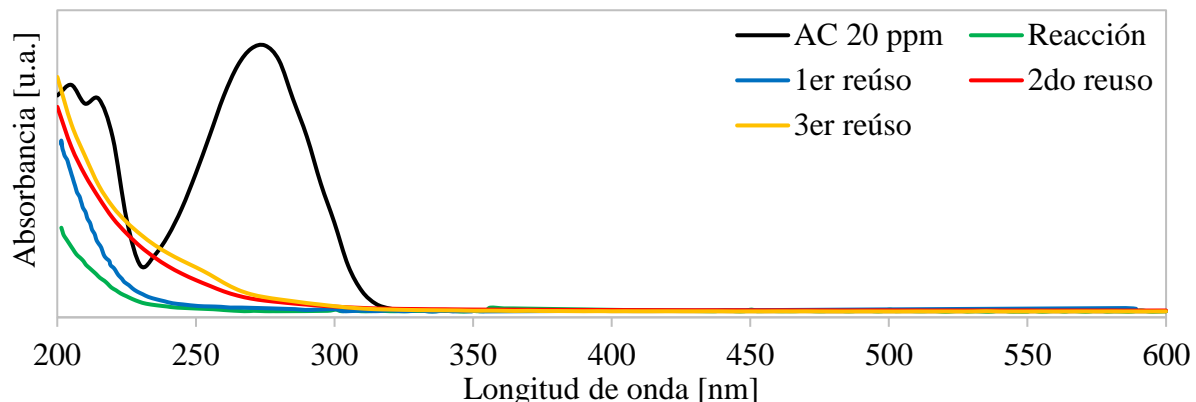


Figura C.24: Degradación de AC y las experiencias de reúso con BC2Co y PMS. Relación molar Co:PMS = 1:5

Reúso de BC2Co en la degradación de C

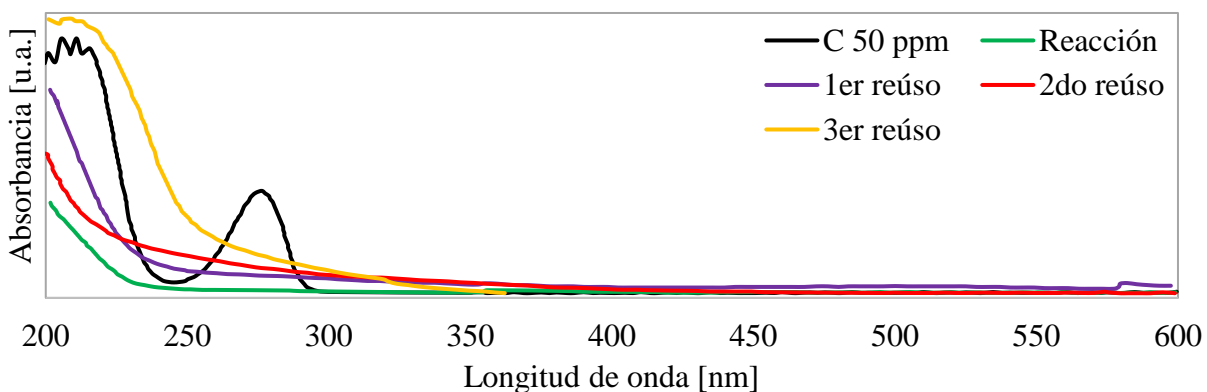


Figura C.25: Degradación de C y las experiencias de reúso con BC2Co y PMS. Relación molar Co:PMS = 1:5

AC + EtOH + BC2Co + PMS

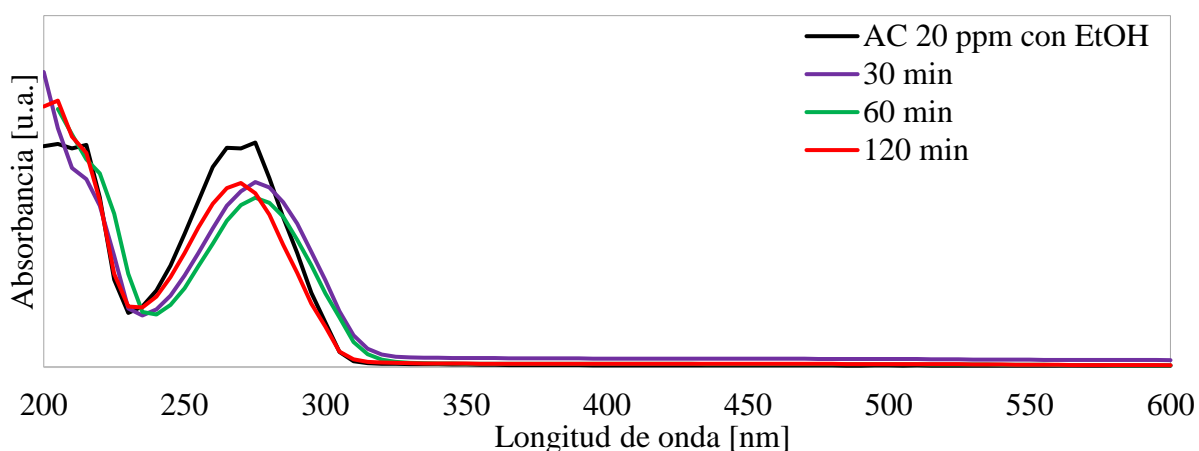


Figura C.26: AC (50 ml; 20 ppm) + EtOH (58 mL) + BC2Co (8 mg) + KPMS (15,4 mg)

AC + *t*-BuOH + BC2Co + PMS

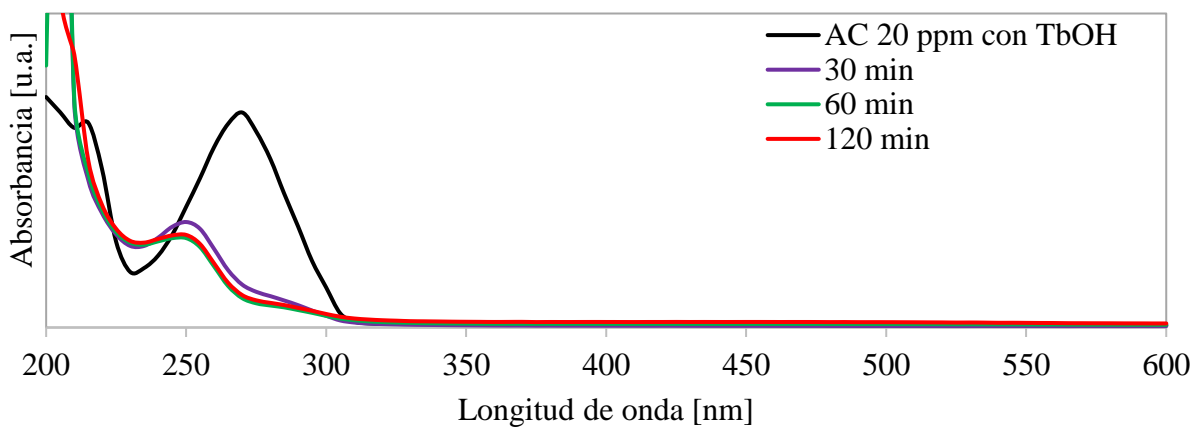


Figura C.27: AC (50 ml; 20 ppm) + *t*-BuOH (95 mL) + BC2Co (8 mg) + KPMS (15,4 mg)

Anexo D - Materiales bimetálicos

Uno de los objetivos que se planteó durante el transcurso de la tesis fue la posibilidad de sintetizar un catalizador con dos centros metálicos en vez de uno, con la intención de comprobar si existe un efecto sinérgico que potencie la catálisis para así degradar los contaminantes de forma más eficiente. Los catalizadores bimetálicos se han utilizado ampliamente en la catálisis heterogénea debido a sus propiedades catalíticas distintas y mejoradas en comparación con los catalizadores monometálicos [285–287].

Los metales elegidos para comenzar fueron el Fe y el Mn debido a que son dos de los metales más abundantes y menos dañinos al medio ambiente. La síntesis de los catalizadores se realizó mediante los métodos 1 y 2 detallados en el capítulo 2. Se prepararon cuatro catalizadores diferentes: el BC1FeMn se preparó mediante impregnación directa de los metales sobre el BC (método 1), el BC2FeMn se sintetizó mediante el método hidrotérmal en condiciones alcalinas (método 4) y los últimos dos se realizaron llevando a cabo la impregnación del Mn sobre el catalizador BC2Fe ya preparado anteriormente. En el BC2Fe1Mn la carga del Mn se realizó mediante el método 1 y en el BC2Fe2Mn mediante el método 2. En la Tabla D.1 se muestran los valores de contenido y lixiviado metálico a pH 2,5 y pH 7 de los catalizadores.

Tabla D.1: Contenido (% mg metal/masa de catalizador) y lixiviado metálico (% mg metal lixiviado/mg metal total) de los catalizadores preparados

	BC1FeMn	BC2FeMn	BC2Fe1Mn	BC2Fe2Mn
Contenido metálico	Fe = 18,9	Fe = 36,6	Fe = 40,6	Fe = 32,9
	Mn = 0,120	Mn = 2,70	Mn = 0,13	Mn = 21,7
Lixiviado metálico a pH ácido	Fe = 4,70	Fe = 30,1	Fe = 0,81	Fe = 1,41
	Mn = 93,9	Mn = 100	Mn = 68,0	Mn = 97,8
Lixiviado metálico a pH neutro	Fe = 0,10	Fe = 0,08	Fe = 0,10	Fe = 0,06
	Mn = 42,6	Mn = 55,0	Mn = 13,0	Mn = 43,0

Estos resultados fueron muy poco satisfactorios. En los cuatro catalizadores se logró una carga de Fe aceptable, sin embargo, no fue el mismo caso con el Mn. Debido a esto y a que tiene un lixiviado metálico alto, se decidió descartar estos materiales para evaluarlos en reacción como catalizadores.

También se prepararon dos catalizadores bimetálicos con Co. El BC2CoMn se sintetizó mediante el método 2 y el BC3CoNi se preparó mediante el método 3.

El catalizador BC3CoNi tiene una carga metálica muy baja con un alto lixiviado metálico (Tabla D.2), por ende, se descartó.

Tabla D.2: Contenido (% m/m) y lixiviado metálico (% mg metal lixiviado/mg metal total) de BC2CoMn y BC3CoNi

	BC2CoMn	BC3CoNi
Contenido metálico	Co = 20,5	Co = 1,97
	Mn = 12,1	Ni = 0,87
Lixiviado metálico a pH ácido	Co = 3,15	Co = 100
	Mn = 60,0	Ni = 100
Lixiviado metálico a pH neutro	Co = 65,0	Co = 26,8
	Mn = 1,90	Ni = 27,0

Por otro lado, el BC2CoMn tiene un contenido metálico aceptable y una gran estabilidad a pH neutro (Tabla D.), lo que dio lugar a su evaluación catalítica en la activación del PMS para la degradación de AB, AC y C.

Ensayos y análisis de efecto sinérgico entre el Co y el Mn

Se prepararon soluciones de C, AB y AC reguladas a pH 7,5 con solución buffer de ácido bórico/borato de sodio debido al lixiviado metálico presentado por el BC2CoMn a pH ácido. Se presentan los resultados de las reacciones de degradación de CBF (Figura D.1), ABBF (Figura D.2) y ACBF (Figura D.3) con BC2CoMn y PMS en una relación Me:PMS 1:5. Esta dosificación corresponde a la establecida como óptima al utilizar BC4Co como catalizador. Se determinó el contenido de COT a las 4 horas de transcurrida la reacción y, con el fin de probar si hay un efecto sinérgico entre el Co y el Mn, se realizó la comparación de los valores de COT obtenidos de las reacciones utilizando BC2CoMn con los de las reacciones con BC2Co. Se puede observar que cuando se llevan a cabo las degradaciones de los contaminantes modelos con BC2Co como catalizador se obtienen porcentajes de mineralización mayores que al utilizar el BC2CoMn (Tabla D.), lo que indicaría que no hay un efecto sinérgico entre los dos metales en las condiciones de reacción estudiadas.

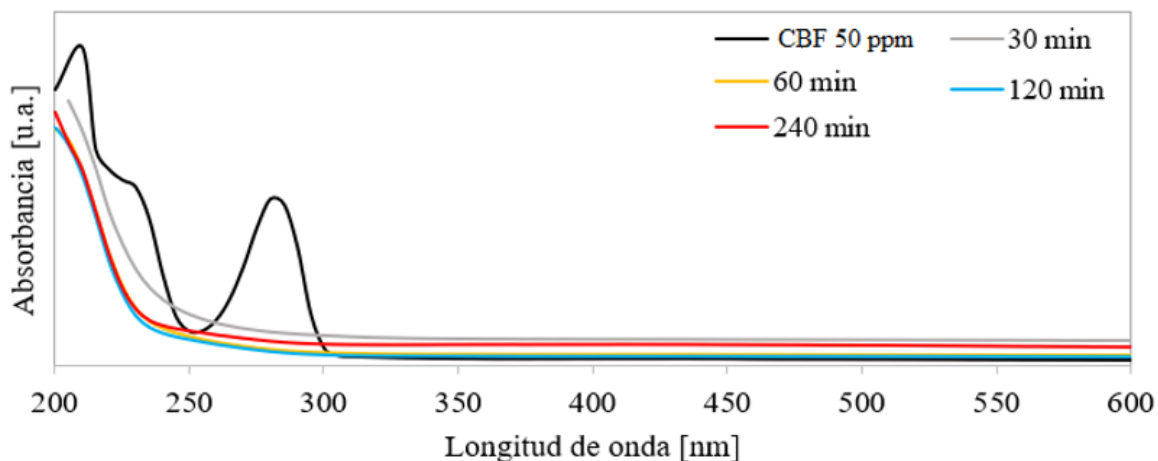


Figura D.1: Degradación de CBF (75ml, 50 ppm) con BC2CoMn [17,6 mg] y KPMS [76,9 mg].

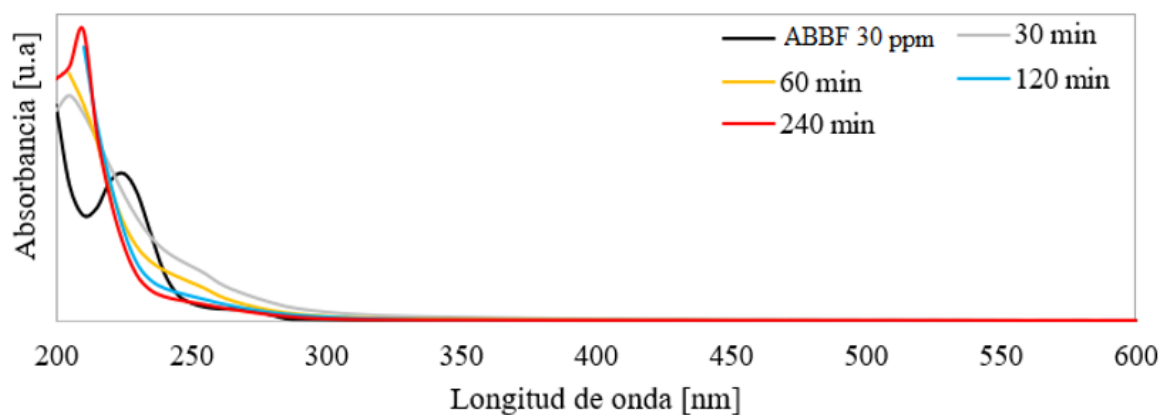


Figura D.2: Degradación de ABBF (75ml, 30 ppm) con BC2CoMn [17,6 mg] y KPMS [76,9 mg]

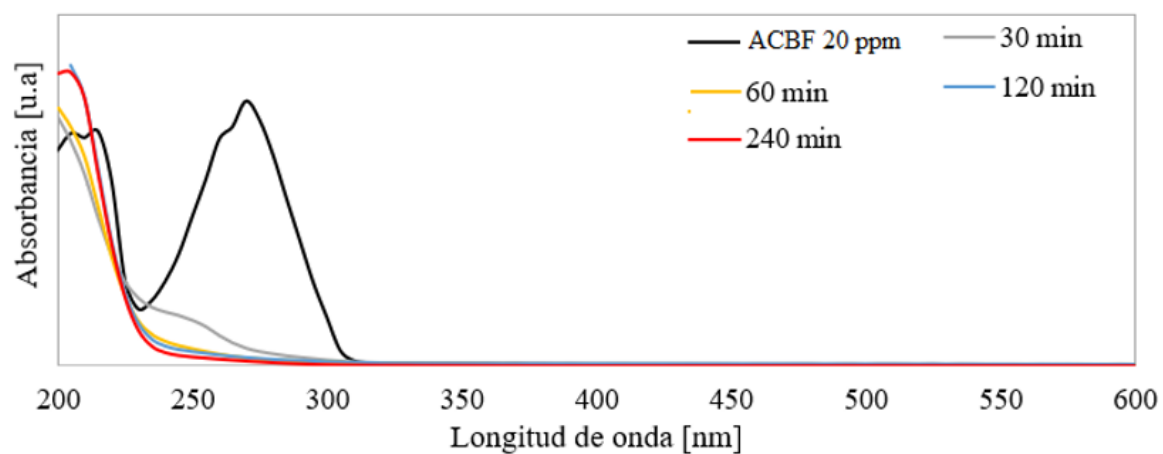


Figura D.3: Degradación de ACBF (75ml, 20 ppm) con BC2CoMn [17,6 mg] y KPMS [76,9 mg]

Tabla D.3: Porcentajes de mineralización obtenidos a las 4 horas de reacción de degradación de AB, AC y C con BC2Co [40 mg] y PMS [76,6 mg] y con BC2CoMn [17,6 mg] y PMS [76,9 mg].

Compuesto orgánico	% mineralización	
	BC2Co	BC2CoMn
AB	97,0	71,4
AC	96,2	85,7
C	98,1	75,5

Referencias

1. Petruccioli, M., Duarte, J. & Federici, F. High-rate aerobic treatment of winery wastewater using bioreactors with free and immobilized activated sludge. *J Biosci Bioeng* **90**, 381–386 (2000).
2. Malandra, L., Wolfaardt, G., Zietsman, A. & Viljoen-Bloom, M. Microbiology of a biological contactor for winery wastewater treatment. *Water Res* **37**, 4125–4134 (2003).
3. Vlyssides, A. G., Barampouti, E. M. & Mai, S. Wastewater characteristics from Greek wineries and distilleries. *Water Science and Technology* **51**, 53–60 (2005).
4. Mosse, K. P., Verheyen, T. V., Cruickshank, A. J., Patti, A. F. & Cavagnaro, T. R. Soluble organic components of winery wastewater and implications for reuse. *Agric Water Manag* **120**, 5–10 (2013).
5. Bolzonella, D., Papa, M., da Ros, C., Anga Muthukumar, L. & Rosso, D. Winery wastewater treatment: a critical overview of advanced biological processes. *Crit Rev Biotechnol* **39**, 489–507 (2019).
6. Latessa, S. H., Hanley, L. & Tao, W. Characteristics and practical treatment technologies of winery wastewater: A review for wastewater management at small wineries. *J Environ Manage* **342**, 118343 (2023).
7. Davididou, K. & Frontistis, Z. Advanced oxidation processes for the treatment of winery wastewater: a review and future perspectives. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **96**, 2436–2450 (2021).
8. Jourjon, F. *et al.* Microbiological characterization of winery effluents: an inventory of the sites for different treatment systems. *Water Science and Technology* **51**, 19–26 (2005).
9. Bustamante, M. A. *et al.* Uses of winery and distillery effluents in agriculture: characterisation of nutrient and hazardous components. *Water Science and Technology* **51**, 145–151 (2005).
10. Johnson, M. B. & Mehrvar, M. Characterising winery wastewater composition to optimise treatment and reuse. *Aust J Grape Wine Res* **26**, 410–416 (2020).
11. Capasso, R., Cristinzio, G., Evidente, A. & Scognamiglio, F. Isolation, spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphenols from vegetable waste waters. *Phytochemistry* **31**, 4125–4128 (1992).

12. DellaGreca, M. *et al.* Phytotoxicity of Low-Molecular-Weight Phenols from Olive Mill Waste Waters. *Bull Environ Contam Toxicol* **67**, 352–359 (2001).
13. Bouknana, D. *et al.* A phytotoxic impact of phenolic compounds in olive oil mill wastewater on fenugreek “*Trigonella foenum-graecum*”. *Environ Monit Assess* **191**, 405 (2019).
14. Paredes, M. J., Moreno, E., Ramos-Cormenzana, A. & Martinez, J. Characteristics of soil after pollution with waste waters from olive oil extraction plants. *Chemosphere* **16**, 1557–1564 (1987).
15. Zhao, X. *et al.* Occurrence, distribution, bioaccumulation, and ecological risk of bisphenol analogues, parabens and their metabolites in the Pearl River Estuary, South China. *Ecotoxicol Environ Saf* **180**, 43–52 (2019).
16. Singh, A. K. & Chandra, R. Pollutants released from the pulp paper industry: Aquatic toxicity and their health hazards. *Aquatic Toxicology* **211**, 202–216 (2019).
17. Baralla, E. *et al.* Bisphenols’ occurrence in bivalves as sentinel of environmental contamination. *Science of The Total Environment* **785**, 147263 (2021).
18. Cui, X., Zhao, Y., Hao, N. & Zhao, W. A multi-framework for bisphenols based on their high performance and environmental friendliness: Design, screening, and recommendations. *J Hazard Mater* **457**, 131709 (2023).
19. Malheiro, A., Santos, J., Fraga, H. & Pinto, J. Climate change scenarios applied to viticultural zoning in Europe. *Clim Res* **43**, 163–177 (2010).
20. Fraga, H., García de Cortázar Atauri, I., Malheiro, A. C., Moutinho-Pereira, J. & Santos, J. A. Viticulture in Portugal: A review of recent trends and climate change projections. *OENO One* **51**, 61–69 (2017).
21. Piñeiro, Z., Guerrero, R. F., Fernández-Marin, M. I., Cantos-Villar, E. & Palma, M. Ultrasound-Assisted Extraction of Stilbenoids from Grape Stems. *J Agric Food Chem* **61**, 12549–12556 (2013).
22. Jeffery, D. W., Parker, M. & Smith, P. A. Flavonol composition of Australian red and white wines determined by high-performance liquid chromatography. *Aust J Grape Wine Res* (2008)
23. Hornedo-Ortega, R., Reyes González-Centeno, M., Chira, K., Jourdes, M. & Teissedre, P.-L. Phenolic Compounds of Grapes and Wines: Key Compounds and Implications in Sensory Perception. in *Chemistry and Biochemistry of Winemaking, Wine Stabilization and Aging* (2021).

24. Piñeiro, Z., Palma, M. & Barroso, C. G. Determination of catechins by means of extraction with pressurized liquids. *J Chromatogr A* **1026**, 19–23 (2004).
25. Visioli, F., Panaite, S.-A. & Tomé-Carneiro, J. Wine's Phenolic Compounds and Health: A Pythagorean View. *Molecules* **25**, 4105 (2020).
26. Mosse, K. P. M., Patti, A. F., Christen, E. W. & Cavagnaro, T. R. Review: Winery wastewater quality and treatment options in Australia. *Aust J Grape Wine Res* **17**, 111–122 (2011).
27. Gutiérrez-Escobar, R., Aliaño-González, M. J. & Cantos-Villar, E. Wine polyphenol content and its influence on wine quality and properties: A review. *Molecules* **26**, (2021).
28. Valderrama, C. *et al.* Winery wastewater treatment for water reuse purpose: Conventional activated sludge versus membrane bioreactor (MBR). *Desalination* **306**, 1–7 (2012).
29. Singleton, V. L., Timberlake, C. F. & Lea, A. G. H. The phenolic cinnamates of white grapes and wine. *J Sci Food Agric* **29**, 403–410 (1978).
30. Ferreira-Lima, N. *et al.* Quantification of hydroxycinnamic derivatives in wines by UHPLC-MRM-MS. *Anal Bioanal Chem* **410**, 3483–3490 (2018).
31. Kallithraka, S., Salacha, M. I. & Tzourou, I. Changes in phenolic composition and antioxidant activity of white wine during bottle storage: Accelerated browning test versus bottle storage. *Food Chem* **113**, 500–505 (2009).
32. WATERHOUSE, A. L. Wine Phenolics. *Ann N Y Acad Sci* **957**, 21–36 (2002).
33. Amor, C. *et al.* Winery wastewater treatment by sulphate radical based-advanced oxidation processes (SR-AOP): Thermally vs UV-assisted persulphate activation. *Process Safety and Environmental Protection* **122**, 94–101 (2019).
34. Rentzsch, M., Wilkens, A. & Winterhalter, P. Non-flavonoid Phenolic Compounds. in *Wine Chemistry and Biochemistry* 509–527 (Springer New York).
35. Castaldo *et al.* Red Wine Consumption and Cardiovascular Health. *Molecules* **24**, 3626 (2019).
36. Agustina, T. E., Ang, H. M. & Pareek, V. K. Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor. *Chemical Engineering Journal* **135**, 151–156 (2008).

37. Petruccioli, M., Cardoso Duarte, J., Eusebio, A. & Federici, F. Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. *Process Biochemistry* **37**, 821–829 (2002).
38. Ioannou, L. A., Puma, G. L. & Fatta-Kassinos, D. Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review. *J Hazard Mater* **286**, 343–368 (2015).
39. Milani, M. *et al.* Treatment of Winery Wastewater with a Multistage Constructed Wetland System for Irrigation Reuse. *Water (Basel)* **12**, 1260 (2020).
40. Oliveira, M., Queda, C. & Duarte, E. Aerobic treatment of winery wastewater with the aim of water reuse. *Water Science and Technology* **60**, 1217–1223 (2009).
41. Boczkaj, G. & Fernandes, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal* **320**, 608–633 (2017).
42. Rodríguez-Chueca, J. *et al.* Disinfection of simulated and real winery wastewater using sulphate radicals: Peroxymonosulphate/transition metal/UV-A LED oxidation. *J Clean Prod* **149**, 805–817 (2017).
43. Titchou, F. E. *et al.* Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **169**, 108631 (2021).
44. Badiger, S. M. & Nidheesh, P. V. Applications of biochar in sulfate radical-based advanced oxidation processes for the removal of pharmaceuticals and personal care products. *Water Science and Technology* (2023).
45. Loffredo, C. M., Dennehy, M. & Alvarez, M. Fe-Mn/ZrO₂ catalysts: Sulfate-based-advanced oxidation process for the degradation of olive oil industry model pollutants. *Catal Commun* **174**, 106578 (2023).
46. Gimeno, O., Rivas, F. J., Beltrán, F. J. & Carbajo, M. Photocatalytic Ozonation of Winery Wastewaters. *J Agric Food Chem* **55**, 9944–9950 (2007).
47. Andreottola, G., Foladori, P. & Ziglio, G. Biological treatment of winery wastewater: an overview. *Water Science and Technology* **60**, 1117–1125 (2009).
48. Mosteo, R., Ormad, M. P. & Ovelleiro, J. L. Photo-Fenton processes assisted by solar light used as preliminary step to biological treatment applied to winery wastewaters. *Water Science and Technology* **56**, 89–94 (2007).

49. Ferreira, R., Gomes, J., Martins, R. C., Costa, R. & Quinta-Ferreira, R. M. Winery wastewater treatment by integrating Fenton's process with biofiltration by *Corbicula fluminea*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **93**, (2018).
50. Antonopoulou, M., Evgenidou, E., Lambropoulou, D. & Konstantinou, I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water Res* **53**, 215–234 (2014).
51. Asghar, A., Abdul Raman, A. A. & Wan Daud, W. M. A. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *J Clean Prod* **87**, 826–838 (2015).
52. Forgacs, E., Cserhádi, T. & Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ Int* **30**, 953–971 (2004).
53. Karci, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. *Chemosphere* **99**, 1–18 (2014).
54. Wang, X. *et al.* Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Sep Purif Technol* **122**, 41–46 (2014).
55. Atalay, S. & Ersöz, G. Review on Catalysis in Advanced Oxidation Processes. in 35–58 (2016).
56. Xu, X.-R. & Li, X.-Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Sep Purif Technol* **72**, 105–111 (2010).
57. Li, H., Wan, J., Ma, Y., Wang, Y. & Huang, M. Influence of particle size of zero-valent iron and dissolved silica on the reactivity of activated persulfate for degradation of acid orange 7. *Chemical Engineering Journal* **237**, 487–496 (2014).
58. Chen, D., Ma, X., Zhou, J., Chen, X. & Qian, G. Sulfate radical-induced degradation of Acid Orange 7 by a new magnetic composite catalyzed peroxymonosulfate oxidation process. *J Hazard Mater* **279**, 476–484 (2014).
59. Amor, C., Marchão, L., Lucas, M. S. & Peres, J. A. Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. *Water (Switzerland)* **11**, (2019).
60. Zhou, Z.-G. *et al.* Degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate activated by MnO₂ with different crystalline structures: Catalytic performances and mechanisms. *Chemical Engineering Journal* **374**, 170–180 (2019).

61. Ghanbari, F. & Moradi, M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. *Chemical Engineering Journal* **310**, 41–62 (2017).
62. Arellano, M., Pazos, M. & Sanromán, M. Á. Sulfate Radicals-Based Technology as a Promising Strategy for Wastewater. *Water (Basel)* **11**, 1695 (2019).
63. Anipsitakis, G. P. & Dionysiou, D. D. Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt. *Environ Sci Technol* **37**, 4790–4797 (2003).
64. Pagano, M. *et al.* Peroxymonosulfate-Co(II) oxidation system for the removal of the non-ionic surfactant Brij 35 from aqueous solution. *Chemosphere* **86**, 329–334 (2012).
65. Xiao, R. *et al.* Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies. *Curr Opin Chem Eng* **19**, 51–58 (2018).
66. Anipsitakis, G. P., Tufano, T. P. & Dionysiou, D. D. Chemical and microbial decontamination of pool water using activated potassium peroxymonosulfate. *Water Res* **42**, 2899–2910 (2008).
67. Chen, L. *et al.* Biochar modification significantly promotes the activity of Co_3O_4 towards heterogeneous activation of peroxymonosulfate. *Chemical Engineering Journal* **354**, 856–865 (2018).
68. Wang, J. & Wang, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal* **334**, 1502–1517 (2018).
69. Wang, X., Zhou, Y., Wang, N., Zhang, J. & Zhu, L. Carbonate-induced enhancement of phenols degradation in CuS/peroxymonosulfate system: A clear correlation between this enhancement and electronic effects of phenols substituents. *Journal of Environmental Sciences* **129**, 139–151 (2023).
70. Li, X., Jia, Y., Zhou, M., Su, X. & Sun, J. High-efficiency degradation of organic pollutants with Fe, N co-doped biochar catalysts via persulfate activation. *J Hazard Mater* **397**, 122764 (2020).
71. Li, W. *et al.* Efficient activation of peroxydisulfate (PDS) by rice straw biochar modified by copper oxide (RSBC-CuO) for the degradation of phenacetin (PNT). *Chemical Engineering Journal* **395**, 125094 (2020).

-
72. Wang, L. *et al.* Trace Cupric Species Triggered Decomposition of Peroxymonosulfate and Degradation of Organic Pollutants: Cu(III) Being the Primary and Selective Intermediate Oxidant. *Environ Sci Technol* **54**, 4686–4694 (2020).
 73. Liu, Q. *et al.* Size-Tailored Porous Spheres of Manganese Oxides for Catalytic Oxidation via Peroxymonosulfate Activation. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 16871–16878 (2016).
 74. Wang, S. *et al.* Development of CuO coated ceramic hollow fiber membrane for peroxymonosulfate activation: a highly efficient singlet oxygen-dominated oxidation process for bisphenol a degradation. *Appl Catal B* **256**, 117783 (2019).
 75. Zhou, Q., Lv, N., Wang, J., Shi, H. & Song, J. The enhanced peroxymonosulfate activation ability and mechanism on low-coordinated Fe-N₃ single sites for organic pollutant degradation in wastewater. *Appl Surf Sci* **640**, 158333 (2023).
 76. Yang, Y. *et al.* Iron/nitrogen co-doped biochar derived from salvaged cyanobacterial for efficient peroxymonosulfate activation and ofloxacin degradation: Synergistic effect of Fe/N in non-radical path. *J Colloid Interface Sci* **652**, 350–361 (2023).
 77. *Resol N°335/2008, Anexo I, Autoridad del Agua de la provincia de Buenos Aires.*
 78. Anipsitakis, G. P. & Dionysiou, D. D. Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants. *Environ Sci Technol* **38**, 3705–3712 (2004).
 79. Schlichter, S., Diez, A. S., Zenobi, M. C., Dennehy, M. & Alvarez, M. Multi-Metal-Substituted-Goethite as an Effective Catalyst for Azo Dye Wastewater Oxidation. *Clean (Weinh)* **44**, 1652–1660 (2016).
 80. Diez, A. S. *et al.* Spinel manganites synthesized by combustion method: Structural characterization and catalytic activity in the oxidative degradation of organic pollutants. *J Environ Chem Eng* **5**, 3690–3697 (2017).
 81. Schlichter, S., Sapag, K., Dennehy, M. & Alvarez, M. Metal-based mesoporous materials and their application as catalysts for the degradation of methyl orange azo dye. *J Environ Chem Eng* **5**, 5207–5214 (2017).
 82. Wang, Z. *et al.* Degradation of organic pollutants by NiFe₂O₄/peroxymonosulfate: Efficiency, influential factors and catalytic mechanism. *RSC Adv* **6**, 11040–11048 (2016).
 83. Huang, J. & Zhang, H. Mn-based catalysts for sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review. *Environ Int* **133**, 105141 (2019).

84. Xiao, S. *et al.* Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review. *Chemical Engineering Journal* **384**, 123265 (2020).
85. Yang, Z. *et al.* Extremely enhanced generation of reactive oxygen species for oxidation of pollutants from peroxymonosulfate induced by a supported copper oxide catalyst. *Chemical Engineering Journal* **322**, 546–555 (2017).
86. Wan, X., Qian, D., Ai, L. & Jiang, J. Highly Efficient Peroxymonosulfate Activation by Surface Oxidized Nickel Phosphide with Dual Active Sites. *Ind Eng Chem Res* **59**, 22040–22048 (2020).
87. Wang, Y. R. & Chu, W. Photo-assisted degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by Fe(II)-catalyzed activation of Oxone process: The role of UV irradiation, reaction mechanism and mineralization. *Appl Catal B* **123–124**, 151–161 (2012).
88. Bandala, E. R. *et al.* Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process. *J Photochem Photobiol A Chem* **186**, 357–363 (2007).
89. Zhiyong, Y., Kiwi-Minsker, L., Renken, A. & Kiwi, J. Detoxification of diluted azo-dyes at biocompatible pH with the oxone/Co²⁺ reagent in dark and light processes. *J Mol Catal A Chem* **252**, 113–119 (2006).
90. Gupta, S., Fernandes, R., Patel, R., Spreitzer, M. & Patel, N. A review of cobalt-based catalysts for sustainable energy and environmental applications. *Appl Catal A Gen* **661**, 119254 (2023).
91. Liu, W. J., Jiang, H. & Yu, H. Q. Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chem Rev* **115**, 12251–12285 (2015).
92. EBC (2012). European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar'. *European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. Version 6.1 of 19th June*, 1–22 (2015).
93. Ding, Y. *et al.* Biochar to improve soil fertility. A review. *Agron Sustain Dev* **36**, 36 (2016).
94. Tan, X. fei *et al.* Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresour Technol* **212**, 318–333 (2016).
95. Li, H. *et al.* Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* **178**, 466–478 (2017).

96. Zhang, R. *et al.* Remediation and Optimisation of Petroleum Hydrocarbon Degradation in Contaminated Water by Persulfate Activated with Bagasse Biochar-Supported Nanoscale Zerovalent Iron. *Sustainability* **14**, 9324 (2022).
97. Xiong, X. *et al.* A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control. *Bioresour Technol* **246**, 254–270 (2017).
98. Huang, Q. *et al.* Biochar-based materials and their applications in removal of organic contaminants from wastewater: state-of-the-art review. *Biochar* **1**, 45–73 (2019).
99. Ruan, X. *et al.* Formation, characteristics, and applications of environmentally persistent free radicals in biochars: A review. *Bioresour Technol* **281**, 457–468 (2019).
100. Wang, J. *et al.* Treatment of refractory contaminants by sludge-derived biochar/persulfate system via both adsorption and advanced oxidation process. *Chemosphere* **185**, 754–763 (2017).
101. Li, X. *et al.* Efficient removal of bisphenol A by a novel biochar-based Fe/C granule via persulfate activation: Performance, mechanism, and toxicity assessment. *Process Safety and Environmental Protection* **169**, 48–60 (2023).
102. Tao, W. *et al.* Generation Mechanism of Persistent Free Radicals in Lignocellulose-Derived Biochar: Roles of Reducible Carbonyls. *Environ Sci Technol* **56**, 10638–10645 (2022).
103. Li, M., Zheng, Y., Chen, Y. & Zhu, X. Biodiesel production from waste cooking oil using a heterogeneous catalyst from pyrolyzed rice husk. *Bioresour Technol* **154**, 345–348 (2014).
104. Lee, J., Kim, K.-H. & Kwon, E. E. Biochar as a Catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **77**, 70–79 (2017).
105. Lee, Y. *et al.* Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. *Bioresour Technol* **148**, 196–201 (2013).
106. Xiao, X., Chen, Z. & Chen, B. H/C atomic ratio as a smart linkage between pyrolytic temperatures, aromatic clusters and sorption properties of biochars derived from diverse precursory materials. *Sci Rep* **6**, 1–13 (2016).
107. Rafiq, M. K. *et al.* Influence of pyrolysis temperature on physico-chemical properties of corn stover (*zea mays* l.) biochar and feasibility for carbon capture and energy balance. *PLoS One* **11**, (2016).

108. Sajjadi, B. *et al.* Urea functionalization of ultrasound-treated biochar: A feasible strategy for enhancing heavy metal adsorption capacity. *Ultrason Sonochem* **51**, 20–30 (2019).
109. Gholami, L., Rahimi, G. & Khademi Jolgeh Nezhad, A. Effect of thiourea-modified biochar on adsorption and fractionation of cadmium and lead in contaminated acidic soil. *Int J Phytoremediation* **22**, 468–481 (2020).
110. Prati, L. *et al.* Carbons from second generation biomass as sustainable supports for catalytic systems. *Catal Today* **301**, 239–243 (2018).
111. Cho, D. W., Kwon, G., Ok, Y. S., Kwon, E. E. & Song, H. Reduction of Bromate by Cobalt-Impregnated Biochar Fabricated via Pyrolysis of Lignin Using CO₂ as a Reaction Medium. *ACS Appl Mater Interfaces* **9**, 13142–13150 (2017).
112. Xu, J. *et al.* Insights into removal of tetracycline by persulfate activation with peanut shell biochar coupled with amorphous Cu-doped FeOOH composite in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research* **26**, 2820–2834 (2019).
113. Ighalo, J. O. *et al.* Competitive adsorption of heavy metals in a quaternary solution by sugarcane bagasse – LDPE hybrid biochar: equilibrium isotherm and kinetics modelling. *Chemical Product and Process Modeling* **0**, (2022).
114. “5530 PHENOLS (2017)”, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (2017).
115. Casoni, A. I., Bidegain, M., Cubitto, M. A., Curvetto, N. & Volpe, M. A. Pyrolysis of sunflower seed hulls for obtaining bio-oils. *Bioresour Technol* **177**, 406–409 (2015).
116. Casoni, A. I., Gutierrez, V. S. & Volpe, M. A. Conversion of sunflower seed hulls, waste from edible oil production, into valuable products. *J Environ Chem Eng* **7**, 102893 (2019).
117. Vinayagam, M., Ramachandran, S., Ramya, V. & Sivasamy, A. Photocatalytic degradation of orange G dye using ZnO/biomass activated carbon nanocomposite. *J Environ Chem Eng* **6**, 3726–3734 (2018).
118. Velegraki, T. & Mantzavinos, D. Conversion of benzoic acid during TiO₂-mediated photocatalytic degradation in water. *Chemical Engineering Journal* **140**, 15–21 (2008).
119. Tekin, G., Ersöz, G. & Atalay, S. Degradation of benzoic acid by advanced oxidation processes in the presence of Fe or Fe-TiO₂ loaded activated carbon derived from walnut shells: A comparative study. *J Environ Chem Eng* **6**, 1745–1759 (2018).

120. Zrinyi, N. & Pham, A. L. T. Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution. *Water Res* **120**, 43–51 (2017).
121. Rayaroth, M. P., Lee, C. S., Aravind, U. K., Aravindakumar, C. T. & Chang, Y. S. Oxidative degradation of benzoic acid using Fe⁰- and sulfidized Fe⁰-activated persulfate: A comparative study. *Chemical Engineering Journal* **315**, 426–436 (2017).
122. Ha Cam Anh *et al.* Photodegradation of Cinnamic Acid Solution in the Presence of Various Oxidizing Agents on TiO₂ and Fe-TiO₂ Catalysts. *J Mater Sci Eng A* **6**, 289–300 (2016).
123. Flores, N. *et al.* Electrochemical destruction of trans-cinnamic acid by advanced oxidation processes: kinetics, mineralization, and degradation route. *Environmental Science and Pollution Research* **24**, 6071–6082 (2017).
124. Moussavi, G., Aghapour, A. A. & Yaghmaeian, K. The degradation and mineralization of catechol using ozonation catalyzed with MgO/GAC composite in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Journal* **249**, 302–310 (2014).
125. Kermani, M. *et al.* Catalytic ozonation of high concentrations of catechol over TiO₂@Fe₃O₄ magnetic core-shell nanocatalyst: Optimization, toxicity and degradation pathway studies. *J Clean Prod* **192**, 597–607 (2018).
126. Xiao, J. *et al.* Enhancement of Fenton degradation by catechol in a wide initial pH range. *Sep Purif Technol* **169**, 202–209 (2016).
127. Delavaran Shiraz, A., Takdastan, A. & Borghei, S. M. Photo-Fenton like degradation of catechol using persulfate activated by UV and ferrous ions: Influencing operational parameters and feasibility studies. *J Mol Liq* **249**, 463–469 (2018).
128. Bazrafshan, E. *et al.* Photocatalytic degradation of catechol using ZnO nanoparticles as catalyst: Optimizing the experimental parameters using the Box-Behnken statistical methodology and kinetic studies. *Microchemical Journal* **147**, 643–653 (2019).
129. Waclawek, S., Grübel, K. & Černík, M. Simple spectrophotometric determination of monopersulfate. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **149**, 928–933 (2015).
130. Liang, C., Huang, C. F., Mohanty, N. & Kurakalva, R. M. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere* **73**, 1540–1543 (2008).
131. Duan, X., Sun, H., Shao, Z. & Wang, S. Nonradical reactions in environmental remediation processes: Uncertainty and challenges. *Appl Catal B* **224**, 973–982 (2018).

132. Merkel, P. B., Nilsson, R. & Kearns, D. R. Deuterium effects on singlet oxygen lifetimes in solutions. New test of singlet oxygen reactions. *J Am Chem Soc* **94**, 1030–1031 (1972).
133. Zhu, S., Li, X., Kang, J., Duan, X. & Wang, S. Persulfate Activation on Crystallographic Manganese Oxides: Mechanism of Singlet Oxygen Evolution for Nonradical Selective Degradation of Aqueous Contaminants. *Environ Sci Technol* **53**, 307–315 (2019).
134. Tanaka, S. *et al.* A Review on Iron Oxide-Based Nanoarchitectures for Biomedical, Energy Storage, and Environmental Applications. *Small Methods* **3**, 1800512 (2019).
135. Liu, T., Zhang, B. & Sun, L. Iron-Based Molecular Water Oxidation Catalysts: Abundant, Cheap, and Promising. *Chem Asian J* **14**, 31–43 (2019).
136. Pang, Y., Kong, L., Chen, D. & Yuvaraja, G. Rapid Cr(VI) reduction in aqueous solution using a novel microwave-based treatment with MoS₂-MnFe₂O₄ composite. *Appl Surf Sci* **471**, 408–416 (2019).
137. Guan, X. *et al.* Enhanced trichloroethylene dechlorination by carbon-modified zero-valent iron: Revisiting the role of carbon additives. *J Hazard Mater* **394**, 122564 (2020).
138. Liu, J.-J. *et al.* Synergistic reduction of copper (II) and oxidation of norfloxacin over a novel sewage sludge-derived char-based catalyst: Performance, fate and mechanism. *J Clean Prod* **182**, 794–804 (2018).
139. Genuino, H. C., Mazrui, N., Seraji, M. S., Luo, Z. & Hoag, G. E. Green Synthesis of Iron Nanomaterials for Oxidative Catalysis of Organic Environmental Pollutants. in *New and Future Developments in Catalysis* 41–61 (2013).
140. Diao, Z.-H. *et al.* Insights on the nitrate reduction and norfloxacin oxidation over a novel nanoscale zero valent iron particle: Reactivity, products, and mechanism. *Science of The Total Environment* **660**, 541–549 (2019).
141. Luo, H., Zeng, Y., He, D. & Pan, X. Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal* **407**, 127191 (2021).
142. Lai, L. *et al.* Critical review of natural iron-based minerals used as heterogeneous catalysts in peroxide activation processes: Characteristics, applications and mechanisms. *J Hazard Mater* **416**, 125809 (2021).
143. Wang, J. & Tang, J. Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Catalytic mechanisms and applications. *J Mol Liq* **332**, 115755 (2021).

144. Rahim Pouran, S., Abdul Raman, A. A. & Wan Daud, W. M. A. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *J Clean Prod* **64**, 24–35 (2014).
145. Hien, N. T. *et al.* Heterogeneous catalyst ozonation of Direct Black 22 from aqueous solution in the presence of metal slags originating from industrial solid wastes. *Sep Purif Technol* **233**, 115961 (2020).
146. Karim, A. v., Jiao, Y., Zhou, M. & Nidheesh, P. V. Iron-based persulfate activation process for environmental decontamination in water and soil. *Chemosphere* **265**, 129057 (2021).
147. Rastogi, A., Al-Abed, S. R. & Dionysiou, D. D. Sulfate radical-based ferrous–peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. *Appl Catal B* **85**, 171–179 (2009).
148. Shen, M. *et al.* Activation of persulfate for tetracycline degradation using the catalyst regenerated from Fenton sludge containing heavy metal: Synergistic effect of Cu for catalysis. *Chemical Engineering Journal* **396**, 125238 (2020).
149. Zhu, J. *et al.* Green remediation of benzene contaminated groundwater using persulfate activated by biochar composite loaded with iron sulfide minerals. *Chemical Engineering Journal* **429**, 132292 (2022).
150. Zeng, H. *et al.* Magnetic biochar based on platanus leaves and iron sludge for persulfate activation and catalytic degradation of tetracycline. *J Clean Prod* **370**, 133336 (2022).
151. IBI, I. B. I. Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil. International Biochar Initiative, 2015.
152. Leng, L., Huang, H., Li, H., Li, J. & Zhou, W. Biochar stability assessment methods: A review. *Science of the Total Environment* **647**, 210–222 (2019).
153. Ippolito, J. A. *et al.* Feedstock choice, pyrolysis temperature and type influence biochar characteristics: a comprehensive meta-data analysis review. *Biochar* **2**, 421–438 (2020).
154. Hong, M., Zhang, L., Tan, Z. & Huang, Q. Effect mechanism of biochar’s zeta potential on farmland soil’s cadmium immobilization. *Environmental Science and Pollution Research* **26**, 19738–19748 (2019).
155. Xu, C.-Y., Li, Q.-R., Geng, Z.-C., Hu, F.-N. & Zhao, S.-W. Surface properties and suspension stability of low-temperature pyrolyzed biochar nanoparticles: Effects of solution chemistry and feedstock sources. *Chemosphere* **259**, 127510 (2020).

-
156. Castilla-Caballero, D. *et al.* Experimental data on the production and characterization of biochars derived from coconut-shell wastes obtained from the Colombian Pacific Coast at low temperature pyrolysis. *Data Brief* **28**, 104855 (2020).
 157. Qi, F. *et al.* Effects of acidic and neutral biochars on properties and cadmium retention of soils. *Chemosphere* **180**, 564–573 (2017).
 158. Lyu, H. *et al.* Experimental and modeling investigations of ball-milled biochar for the removal of aqueous methylene blue. *Chemical Engineering Journal* **335**, 110–119 (2018).
 159. Shao, D. *et al.* Preparation and catalytic properties of coconut husk fibers char sulfonic acid. *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials* **50**, (2020).
 160. Yang, F. *et al.* Metal chloride-loaded biochar for phosphorus recovery: Noteworthy roles of inherent minerals in precursor. *Chemosphere* **266**, 128991 (2021).
 161. Fonseca, G. C. da, Oliveira, M. S., Martins, C. V. C. & de Souza, J. C. P. How the Carbonization Time of Sugarcane Biomass Affects the Microstructure of Biochar and the Adsorption Process? *Sustainability* **14**, 1571 (2022).
 162. Tran, H. N., Lee, C.-K., Vu, M. T. & Chao, H.-P. Removal of Copper, Lead, Methylene Green 5, and Acid Red 1 by Saccharide-Derived Spherical Biochar Prepared at Low Calcination Temperatures: Adsorption Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics. *Water Air Soil Pollut* **228**, 401 (2017).
 163. Huang H, Tang J, G. K. *et al.* Characterization of KOH modified biochars from different pyrolysis temperatures and enhanced adsorption of antibiotics. *RSC Adv* (2017).
 164. Gonzalez-Canche, N. G. *et al.* Physicochemical and Optical Characterization of Citrus aurantium Derived Biochar for Solar Absorber Applications. *Materials* **14**, 4756 (2021).
 165. Kong, W. G., Wang, A., Freeman, J. J. & Sobron, P. A comprehensive spectroscopic study of synthetic Fe 2+ , Fe 3+ , Mg 2+ and Al 3+ copiapite by Raman, XRD, LIBS, MIR and vis-NIR. *Journal of Raman Spectroscopy* **42**, 1120–1129 (2011).
 166. Jindo, K., Mizumoto, H., Sawada, Y., Sanchez-Monedero, M. A. & Sonoki, T. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences* **11**, 6613–6621 (2014).
 167. R.M.Cornell & U.Schwertmann. *The iron oxides: Structure, properties, occurrences and uses.* (2003).

168. Hwang, S. W., Umar, A., Dar, G. N., Kim, S. H. & Badran, R. I. Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles for Phenyl Hydrazine Sensor Applications. *Sens Lett* **12**, 97–101 (2014).
169. Liu, F., Zuo, J., Chi, T., Wang, P. & Yang, B. Removing phosphorus from aqueous solutions by using iron-modified corn straw biochar. *Front Environ Sci Eng* **9**, 1066–1075 (2015).
170. Ma, J., Zhou, B., Zhang, H., Zhang, W. & Wang, Z. Activated municipal wasted sludge biochar supported by nanoscale Fe/Cu composites for tetracycline removal from water. *Chemical Engineering Research and Design* **149**, 209–219 (2019).
171. Zang, T. *et al.* Fe-doped biochar derived from waste sludge for degradation of rhodamine B via enhancing activation of peroxydisulfate. *Chemosphere* **261**, 127616 (2020).
172. Chen, W. M., Chen, M. Z. & Zhou, X. Y. Characterization of Biochar Obtained by Co-Pyrolysis of Waste Newspaper with High-Density Polyethylene. *Bioresources* **10**, (2015).
173. Song, T. *et al.* Cobalt nanocomposites on N-doped hierarchical porous carbon for highly selective formation of anilines and imines from nitroarenes. *Green Chemistry* **20**, 4629–4637 (2018).
174. Severo, F. F. *et al.* Chemical and physical characterization of rice husk biochar and ashes and their iron adsorption capacity. *SN Appl Sci* **2**, 1286 (2020).
175. Liu, Z., Xue, Y., Gao, F., Cheng, X. & Yang, K. Removal of ammonium from aqueous solutions using alkali-modified biochars. *Chemical Speciation & Bioavailability* **28**, 26–32 (2016).
176. Clayton Baum, J. & McClure, D. S. The Ultraviolet Transitions of Benzoic Acid. 1. Interpretation of the Singlet Absorption Spectrum. *J Am Chem Soc* **101**, 2335–2339 (1979).
177. Gogoi, A., Navgire, M., Sarma, K. C. & Gogoi, P. Fe₃O₄-CeO₂ metal oxide nanocomposite as a Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of catechol. *Chemical Engineering Journal* **311**, 153–162 (2017).
178. Abu-Eittah, R. H., Khedr, M. K., Goma, M. & Zordok, W. The structure of cinnamic acid and cinnamoyl azides, a unique localized π system: The electronic spectra and DFT-treatment. *Int J Quantum Chem* **112**, 1256–1272 (2012).

179. Tadjale, S., Baratta, L. R., Huang, J. & Zhang, H. Interactions in Ternary Mixtures of MnO₂, Al₂O₃, and Natural Organic Matter (NOM) and the Impact on MnO₂ Oxidative Reactivity. *Environ Sci Technol* **50**, 2345–2353 (2016).
180. Lu, X. *et al.* WO_{3-x}@Au@MnO₂ Core-Shell Nanowires on Carbon Fabric for High-Performance Flexible Supercapacitors. *Advanced Materials* **24**, 938–944 (2012).
181. Saputra, E. *et al.* α-MnO₂ activation of peroxymonosulfate for catalytic phenol degradation in aqueous solutions. *Catal Commun* **26**, 144–148 (2012).
182. Liu, C. *et al.* Degradation of Rhodamine B by the α-MnO₂/Peroxymonosulfate System. *Water Air Soil Pollut* **227**, 92 (2016).
183. Huang, J. *et al.* Effects of MnO₂ of different structures on activation of peroxymonosulfate for bisphenol A degradation under acidic conditions. *Chemical Engineering Journal* **370**, 906–915 (2019).
184. Wang, Y. *et al.* New insights into heterogeneous generation and evolution processes of sulfate radicals for phenol degradation over one-dimensional α-MnO₂ nanostructures. *Chemical Engineering Journal* **266**, 12–20 (2015).
185. Wang, G. *et al.* Peroxymonosulfate activation by suspended biogenic manganese oxides for polishing micropollutants in wastewater effluent. *Sep Purif Technol* **306**, 122501 (2023).
186. Zhou, C. *et al.* Single atom Mn anchored on N-doped porous carbon derived from spirulina for catalyzed peroxymonosulfate to degradation of emerging organic pollutants. *J Hazard Mater* **441**, 129871 (2023).
187. Shaheen, S. M. *et al.* Manganese oxide-modified biochar: production, characterization and applications for the removal of pollutants from aqueous environments - a review. *Bioresour Technol* **346**, 126581 (2022).
188. Xing, S., Li, W., Liu, B., Wu, Y. & Gao, Y. Removal of ciprofloxacin by persulfate activation with CuO: A pH-dependent mechanism. *Chemical Engineering Journal* **382**, 122837 (2020).
189. Li, H. *et al.* Structure-dependent catalysis of cuprous oxides in peroxymonosulfate activation via nonradical pathway with a high oxidation capacity. *J Hazard Mater* **385**, 121518 (2020).
190. Zhang, T. *et al.* Efficient Peroxydisulfate Activation Process Not Relying on Sulfate Radical Generation for Water Pollutant Degradation. *Environ Sci Technol* **48**, 5868–5875 (2014).

191. Ji, F., Li, C. & Deng, L. Performance of CuO/Oxone system: Heterogeneous catalytic oxidation of phenol at ambient conditions. *Chemical Engineering Journal* **178**, 239–243 (2011).
192. Jawad, A. *et al.* Tuning of Persulfate Activation from a Free Radical to a Nonradical Pathway through the Incorporation of Non-Redox Magnesium Oxide. *Environ Sci Technol* **54**, 2476–2488 (2020).
193. Liu, C. S., Shih, K., Sun, C. X. & Wang, F. Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. *Science of The Total Environment* **416**, 507–512 (2012).
194. Ding, Y. *et al.* Copper catalysts for radical and nonradical persulfate based advanced oxidation processes: Certainties and uncertainties. *Chemical Engineering Journal* **427**, 131776 (2022).
195. Chen, C.-Y. *et al.* Characterization of nanocrystalline manganese oxide powder prepared by inert gas condensation. *Ceram Int* **34**, 1661–1666 (2008).
196. Mao, W. *et al.* Manganese oxide-modified biochar derived from discarded mushroom-stick for the removal of Sb(III) from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research* **29**, 49322–49334 (2022).
197. Katuska Ramos. Obtención de tetróxido de trimanganeso (Hausmanita) y sulfato de potasio a partir de residuos de laboratorio. *Avances en Química*, vol. 4, núm. 1 45–52 (2009).
198. Tan, G., Wu, Y., Liu, Y. & Xiao, D. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by manganese oxide coated rice straw biochar A low-cost and highly effective sorbent. *J Taiwan Inst Chem Eng* **84**, 85–92 (2018).
199. Biesinger, M. C. *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl Surf Sci* **257**, 2717–2730 (2011).
200. Yang, Z. *et al.* A Novel Manganese-Rich Pokeweed Biochar for Highly Efficient Adsorption of Heavy Metals from Wastewater: Performance, Mechanisms, and Potential Risk Analysis. *Processes* **9**, 1209 (2021).
201. Ilton, E. S., Post, J. E., Heaney, P. J., Ling, F. T. & Kerisit, S. N. XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides. *Appl Surf Sci* **366**, 475–485 (2016).
202. Klu, P. K. *et al.* Mechanism of peroxymonosulfate activation and the utilization efficiency using hollow (Co, Mn)₃O₄ nanoreactor as an efficient catalyst for degradation of organic pollutants. *Environ Res* **207**, 112148 (2022).

203. Saputra, E. *et al.* Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions. *Appl Catal B* **142–143**, 729–735 (2013).
204. Oh, W.-D., Dong, Z. & Lim, T.-T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. *Appl Catal B* **194**, 169–201 (2016).
205. Strandberg, H., Langer, V. & Johansson, L.-G. Structure of $\text{Cu}_{2.5}(\text{OH})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: A novel corrosion product of copper. *Acta Chem Scand* **49**, 5–10 (1995).
206. Svintsitskiy, D. A. *et al.* Study of cupric oxide nanopowders as efficient catalysts for low-temperature CO oxidation. *J Mol Catal A Chem* **368–369**, 95–106 (2013).
207. Elango, M., Deepa, M., Subramanian, R. & Mohamed Musthafa, A. Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Polyindole/Ag–CuO Nanocomposites by Reflux Condensation Method. *Polym Plast Technol Eng* **57**, 1440–1451 (2018).
208. Cha, J. S. *et al.* Mitigation of hazardous toluene via ozone-catalyzed oxidation using MnOx/Sawdust biochar catalyst. *Environmental Pollution* **312**, 119920 (2022).
209. Zhu, F., Li, L., Ma, S. & Shang, Z. Effect factors, kinetics and thermodynamics of remediation in the chromium contaminated soils by nanoscale zero valent Fe/Cu bimetallic particles. *Chemical Engineering Journal* **302**, 663–669 (2016).
210. Ghodselahi, T., Vesaghi, M. A., Shafiekhani, A., Baghizadeh, A. & Lameii, M. XPS study of the Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles. *Appl Surf Sci* **255**, 2730–2734 (2008).
211. Popova, T. V. & Aksenova, N. V. Complexes of Copper in Unstable Oxidation States. *Russian Journal of Coordination Chemistry* **29**, 743–765 (2003).
212. Bard, A. J., Parsons, R. & Jordan, J. *Standard Potentials in Aqueous Solution*. (Routledge, 2017). doi:10.1201/9780203738764.
213. Kim, H.-H. *et al.* Nickel–Nickel oxide nanocomposite as a magnetically separable persulfate activator for the nonradical oxidation of organic contaminants. *J Hazard Mater* **388**, 121767 (2020).
214. Gu, Y., Sun, S., Liu, Y., Dong, M. & Yang, Q. Solvent Effect on the Solvothermal Synthesis of Mesoporous NiO Catalysts for Activation of Peroxymonosulfate to Degrade Organic Dyes. *ACS Omega* **4**, 17672–17683 (2019).
215. Yue, D. *et al.* Secondary battery inspired α -nickel hydroxide as an efficient Ni-based heterogeneous catalyst for sulfate radical activation. *Sci Bull (Beijing)* **63**, 278–281 (2018).

-
216. Yue, D. *et al.* Secondary battery inspired NiO nanosheets with rich Ni(III) defects for enhancing persulfates activation in phenolic waste water degradation. *Chemical Engineering Journal* **360**, 97–103 (2019).
217. Kang, J. *et al.* Nickel in hierarchically structured nitrogen-doped graphene for robust and promoted degradation of antibiotics. *J Clean Prod* **218**, 202–211 (2019).
218. Yao, Y. *et al.* Activation of persulfates by catalytic nickel nanoparticles supported on N-doped carbon nanofibers for degradation of organic pollutants in water. *J Colloid Interface Sci* **529**, 100–110 (2018).
219. Wan, X., Qian, D., Ai, L. & Jiang, J. Highly Efficient Peroxymonosulfate Activation by Surface Oxidized Nickel Phosphide with Dual Active Sites. *Ind Eng Chem Res* **59**, 22040–22048 (2020).
220. Kim, H.-H. *et al.* Nickel–Nickel oxide nanocomposite as a magnetically separable persulfate activator for the nonradical oxidation of organic contaminants. *J Hazard Mater* **388**, 121767 (2020).
221. Yang, S. *et al.* Efficient activation of persulfate by Nickel-supported cherry core biochar composite for removal of bisphenol A. *J Environ Manage* **324**, 116305 (2022).
222. Shan, A. *et al.* Synthesis of nZVI-Ni@BC composite as a stable catalyst to activate persulfate: Trichloroethylene degradation and insight mechanism. *J Environ Chem Eng* **9**, 104808 (2021).
223. Bai, X. *et al.* A new application pattern for sludge-derived biochar adsorbent: Ideal persulfate activator for the high-efficiency mineralization of pollutants. *J Hazard Mater* **419**, 126343 (2021).
224. Chu, Z. *et al.* Magnetic Nitrogen–Doped biochar for adsorptive and oxidative removal of antibiotics in aqueous solutions. *Sep Purif Technol* **297**, 121508 (2022).
225. Ge, Y. *et al.* Electro-activating persulfate via biochar catalytic cathode for sulfamethazine degradation: Performance and mechanism insight. *J Environ Chem Eng* **10**, 109020 (2022).
226. Fdez-Sanromán, A., Martínez-Treinta, R., Pazos, M., Rosales, E. & Sanromán, M. Á. Heterogeneous Electro-Fenton-like Designs for the Disposal of 2-Phenylphenol from Water. *Applied Sciences* **11**, 12103 (2021).
227. Fatimah, I. *et al.* Nanocomposite of Nickel Nanoparticles-Impregnated Biochar from Palm Leaves as Highly Active and Magnetic Photocatalyst for Methyl Violet Photocatalytic Oxidation. *Molecules* **27**, 6871 (2022).

-
228. Chen, Y., Liu, M., Fan, W. & Xiao, P. Pine needle biochar loaded with iron-nickel bimetal composite as heterogeneous catalysts to activate peroxymonosulfate for efficient degradation of oxytetracycline. *Desalination Water Treat* **282**, 220–236 (2023).
229. Feng, L. *et al.* Efficient degradation of atrazine through in-situ anchoring NiCo₂O₄ nanosheets on biochar to activate sulfite under neutral condition. *Journal of Environmental Sciences* **126**, 81–94 (2023).
230. Mer, K. *et al.* Enhanced degradation of organic contaminants using catalytic activity of carbonaceous structures: A strategy for the reuse of exhausted sorbents. *Journal of Environmental Sciences* **99**, 267–273 (2021).
231. Zhang, H. *et al.* Construction of Bi₂O₃/CuNiFe LDHs composite and its enhanced photocatalytic degradation of lomefloxacin with persulfate under simulated sunlight. *J Hazard Mater* **383**, 121236 (2020).
232. Guan, R. *et al.* Accelerated tetracycline degradation by persulfate activated with heterogeneous magnetic Ni_xFe_{3-x}O₄ catalysts. *Chemical Engineering Journal* **350**, 573–584 (2018).
233. Kang, J. *et al.* Nitrogen-doped bamboo-like carbon nanotubes with Ni encapsulation for persulfate activation to remove emerging contaminants with excellent catalytic stability. *Chemical Engineering Journal* **332**, 398–408 (2018).
234. Yang, Q., Choi, H., Al-Abed, S. R. & Dionysiou, D. D. Iron–cobalt mixed oxide nanocatalysts: Heterogeneous peroxymonosulfate activation, cobalt leaching, and ferromagnetic properties for environmental applications. *Appl Catal B* **88**, 462–469 (2009).
235. Yuan, R., Ramjaun, S. N., Wang, Z. & Liu, J. Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: Implications for formation of chlorinated aromatic compounds. *J Hazard Mater* **196**, 173–179 (2011).
236. Zeng, T., Zhang, X., Wang, S., Niu, H. & Cai, Y. Spatial Confinement of a Co₃O₄ Catalyst in Hollow Metal–Organic Frameworks as a Nanoreactor for Improved Degradation of Organic Pollutants. *Environ Sci Technol* **49**, 2350–2357 (2015).
237. Yang, Q., Choi, H., Chen, Y. & Dionysiou, D. D. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by supported cobalt catalysts for the degradation of 2,4-dichlorophenol in water: The effect of support, cobalt precursor, and UV radiation. *Appl Catal B* **77**, 300–307 (2008).

-
238. Yang, Q., Choi, H. & Dionysiou, D. D. Nanocrystalline cobalt oxide immobilized on titanium dioxide nanoparticles for the heterogeneous activation of peroxymonosulfate. *Appl Catal B* **74**, 170–178 (2007).
239. Wang, N. *et al.* Prussian blue analogues derived porous nitrogen-doped carbon microspheres as high-performance metal-free peroxymonosulfate activators for non-radical-dominated degradation of organic pollutants. *J Mater Chem A Mater* **6**, 884–895 (2018).
240. Chen, L., Zuo, X., Yang, S., Cai, T. & Ding, D. Rational design and synthesis of hollow $\text{Co}_3\text{O}_4@Fe_2\text{O}_3$ core-shell nanostructure for the catalytic degradation of norfloxacin by coupling with peroxymonosulfate. *Chemical Engineering Journal* **359**, 373–384 (2019).
241. Linna, A. *et al.* Respiratory health of cobalt production workers. *Am J Ind Med* **44**, 124–132 (2003).
242. Packer, M. Cobalt Cardiomyopathy. *Circ Heart Fail* **9**, (2016).
243. Linna, A. *et al.* Effects of occupational cobalt exposure on the heart in the production of cobalt and cobalt compounds: a 6-year follow-up. *Int Arch Occup Environ Health* **93**, 365–374 (2020).
244. Hu, P. & Long, M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Appl Catal B* **181**, 103–117 (2016).
245. Zhao, W. *et al.* Cobalt-based catalysts for heterogeneous peroxymonosulfate (PMS) activation in degradation of organic contaminants: Recent advances and perspectives. *J Alloys Compd* **958**, 170370 (2023).
246. Guo, W., Su, S., Yi, C. & Ma, Z. Degradation of antibiotics amoxicillin by Co_3O_4 -catalyzed peroxymonosulfate system. *Environ Prog Sustain Energy* **32**, 193–197 (2013).
247. Saputra, E. *et al.* Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation. *Catal Today* **190**, 68–72 (2012).
248. Shukla, P. R., Wang, S., Sun, H., Ang, H. M. & Tadé, M. Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution. *Appl Catal B* **100**, 529–534 (2010).
249. Su, S., Guo, W., Leng, Y., Yi, C. & Ma, Z. Heterogeneous activation of Oxone by $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanocatalysts for degradation of rhodamine B. *J Hazard Mater* **244–245**, 736–742 (2013).

250. Ren, Y. *et al.* Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosinell MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Mn,$ and Zn) as heterogeneous catalysts in the water. *Appl Catal B* **165**, 572–578 (2015).
251. Chan, K. H. & Chu, W. Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate: Different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process. *Water Res* **43**, 2513–2521 (2009).
252. Lai, T.-L., Lai, Y.-L., Lee, C.-C., Shu, Y.-Y. & Wang, C.-B. Microwave-assisted rapid fabrication of Co_3O_4 nanorods and application to the degradation of phenol. *Catal Today* **131**, 105–110 (2008).
253. Trotochaud, L., Young, S. L., Ranney, J. K. & Boettcher, S. W. Nickel–Iron Oxyhydroxide Oxygen-Evolution Electrocatalysts: The Role of Intentional and Incidental Iron Incorporation. *J Am Chem Soc* **136**, 6744–6753 (2014).
254. Yang, J., Liu, H., Martens, W. N. & Frost, R. L. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 111–119 (2010).
255. Thimmasandra Narayan, R. Effect of Crystallinity of β - and β_{bc} -Nickel Hydroxide Samples on Chemical Cycling. *Indian Journal of Materials Science* **2015**, 1–7 (2015).
256. Kaviyarasu, K. *et al.* Synthesis and characterization studies of NiO nanorods for enhancing solar cell efficiency using photon upconversion materials. *Ceram Int* **42**, 8385–8394 (2016).
257. Smith, M., Scudiero, L., Espinal, J., McEwen, J.-S. & Garcia-Perez, M. Improving the deconvolution and interpretation of XPS spectra from chars by ab initio calculations. *Carbon N Y* **110**, 155–171 (2016).
258. Mijangos, F., Varona, F. & Villota, N. Changes in Solution Color During Phenol Oxidation by Fenton Reagent. *Environ Sci Technol* **40**, 5538–5543 (2006).
259. Lin, Y.-T., Liang, C. & Chen, J.-H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere* **82**, 1168–1172 (2011).
260. Xie, R. *et al.* Surface-bound radicals generated from cobalt single-atom catalyst: Mechanism of boosting Fenton-like reactions. *Chemical Engineering Journal* **461**, 141920 (2023).
261. You, J. *et al.* Degradation of bisphenol A by peroxymonosulfate activated with oxygen vacancy modified nano-NiO-ZnO composite oxides: A typical surface-bound radical system. *Chemical Engineering Journal* **400**, 125915 (2020).

-
262. Ding, D. *et al.* Mechanism insight of degradation of norfloxacin by magnetite nanoparticles activated persulfate: Identification of radicals and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal* **308**, 330–339 (2017).
263. Yang, S. *et al.* Efficient activation of persulfate by Nickel-supported cherry core biochar composite for removal of bisphenol A. *J Environ Manage* **324**, 116305 (2022).
264. Li, Z., Liu, D., Huang, W., Wei, X. & Huang, W. Biochar supported CuO composites used as an efficient peroxymonosulfate activator for highly saline organic wastewater treatment. *Science of The Total Environment* **721**, 137764 (2020).
265. Jiang, M., Lu, J., Ji, Y. & Kong, D. Bicarbonate-activated persulfate oxidation of acetaminophen. *Water Res* **116**, 324–331 (2017).
266. Jing, X.-R., Wang, Y.-Y., Liu, W.-J., Wang, Y.-K. & Jiang, H. Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by methanol-modified biochar. *Chemical Engineering Journal* **248**, 168–174 (2014).
267. Liu, C. *et al.* Preparation of Acid- And Alkali-Modified Biochar for Removal of Methylene Blue Pigment. *ACS Omega* **5**, 30906–30922 (2020).
268. Regmi, P. *et al.* Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *J Environ Manage* **109**, 61–69 (2012).
269. Jin, H. *et al.* Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation. *Bioresour Technol* **169**, 622–629 (2014).
270. Yakout, S. M., Daifullah, A. E. H. M. & El-Reefy, S. A. Pore structure characterization of chemically modified biochar derived from rice straw. *Environ Eng Manag J* **14**, 473–480 (2015).
271. Salah, M. Ben *et al.* Nuclear and Magnetic Structures and Magnetic Properties of $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Comparison to the Mn and Ni Analogues Table S1. Final Atomic Parameters for $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ from X-ray Data.
272. Liu, Y.-C., Koza, J. A. & Switzer, J. A. Conversion of electrodeposited $\text{Co}(\text{OH})_2$ to CoOOH and Co_3O_4 , and comparison of their catalytic activity for the oxygen evolution reaction. *Electrochim Acta* **140**, 359–365 (2014).
273. Liu, L. *et al.* The efficient degradation of sulfisoxazole by singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) derived from activated peroxymonosulfate (PMS) with $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SnO}_2/\text{RSBC}$. *Environ Res* **187**, 109665 (2020).

-
274. Alex, C., Sarma, S. Ch., Peter, S. C. & John, N. S. Competing Effect of Co^{3+} Reducibility and Oxygen-Deficient Defects Toward High Oxygen Evolution Activity in Co_3O_4 Systems in Alkaline Medium. *ACS Appl Energy Mater* **3**, 5439–5447 (2020).
275. Maier, G. P., Bernt, C. M. & Butler, A. Catechol oxidation: considerations in the design of wet adhesive materials. *Biomater Sci* **6**, 332–339 (2018).
276. Pinnataip, R. & Lee, B. P. Oxidation Chemistry of Catechol Utilized in Designing Stimuli-Responsive Adhesives and Antipathogenic Biomaterials. *ACS Omega* **6**, 5113–5118 (2021).
277. Delgado, F., Gutierrez, V. S., Dennehy, M. & Alvarez, M. Stable and efficient metal-biochar supported catalyst: degradation of model pollutants through sulfate radical-based advanced oxidation processes. *Biochar* **2**, 319–328 (2020).
278. Tao, W. *et al.* Formation of persistent free radicals in biochar derived from rice straw based on a detailed analysis of pyrolysis kinetics. *Science of The Total Environment* **715**, 136575 (2020).
279. Fang, G., Liu, C., Gao, J., Dionysiou, D. D. & Zhou, D. Manipulation of Persistent Free Radicals in Biochar to Activate Persulfate for Contaminant Degradation. *Environ Sci Technol* **49**, 5645–5653 (2015).
280. Doumer, M. E. *et al.* Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. *J Anal Appl Pyrolysis* **113**, 434–443 (2015).
281. Shah, N. S. *et al.* Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: A comparative study. *J Hazard Mater* **263**, 584–592 (2013).
282. Buelow, M. C., Steenwerth, K., Silva, L. C. R. & Parikh, S. J. Characterization of Winery Wastewater for Reuse in California. *Am J Enol Vitic* **66**, 302–310 (2015).
283. Li, J. C. *et al.* Study on the composition of resistant organics in winery wastewater and their degradation technique. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* **191**, 012057 (2018).
284. Welz, P. J., Holtman, G., Haldenwang, R. & le Roes-Hill, M. Characterisation of winery wastewater from continuous flow settling basins and waste stabilisation ponds over the course of 1 year: implications for biological wastewater treatment and land application. *Water Science and Technology* **74**, 2036–2050 (2016).
285. Fan, C. *et al.* Origin of synergistic effect over Ni-based bimetallic surfaces: A density functional theory study. *J Chem Phys* **137**, 014703 (2012).

286. Tian, Y. *et al.* Efficient fenton-like degradation of ofloxacin over bimetallic Fe–Cu@Sepiolite composite. *Chemosphere* **257**, 127209 (2020).
287. Zhang, Y. *et al.* Carbon nanofibers supported Co/Ag bimetallic nanoparticles for heterogeneous activation of peroxymonosulfate and efficient oxidation of amoxicillin. *J Hazard Mater* **400**, 123290 (2020).