

04-015

### **USE OF PHENOLIC CATECHOL FOR CIRCUMNEUTRAL PH PHOTO-FENTON TREATMENT OF EMERGING CONCERN POLLUTANTS.**

Vallés Ferrer, Ivan <sup>(1)</sup>; Arques, Antonio <sup>(2)</sup>; Amat, Ana <sup>(2)</sup>; Santos-Juanes, Lucas <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Universitat Politècnica de València, <sup>(2)</sup> Universitat Politècnica de València

The presence of contaminants of emerging concern (CECs) in the environment has gained attention due to their negative effects on ecosystems and human health, and conventional treatment methods are, in general, poorly effective to remove CECs. The Fenton-based processes have shown a great ability to decontaminate different types of waste effluents. However, the ability to maintain the iron active during this process at mild pH is still a major challenge. In this work, an approach to increase iron availability in Fenton processes, based in the presence of phenolic compounds, has been proposed. Catechol have been tested as a complexant. Six CECs have been chosen as target pollutants. The presence of this phenol notably reduced the reaction time for CECs abatement in the pH value of 5. The results obtained for catechol and the ability of this substances to enhance (photo)-Fenton seems to be ruled by the position of the –OH groups. Also, experiments have been carried out in salty water as a previous step to be applied in marine water. Finally, behavior of the phenolic compounds during the process has also been investigated and they seem to be oxidized to their respective benzoquinones.

Keywords: Photocatalysis; photo-fenton; complexing agents; phenolic compounds.

### **USO DE CATECOL PARA EL TRATAMIENTO FOTO-FENTON A PH 5 DE CONTAMINANTES EMERGENTES.**

La presencia de contaminantes emergentes (CECs) en el medio está ganando importancia debido a sus efectos negativos en el ecosistema y la salud humana, y los métodos de tratamiento convencionales son, generalmente, poco efectivos para su eliminación. Los procesos foto-Fenton muestran una gran eficacia para eliminar diferentes contaminantes de las aguas. No obstante, el mayor reto es el de conseguir mantener el hierro activado a pH neutro. En el presente trabajo se propone un aumento de la viabilidad del hierro en los procesos foto-Fenton mediante la presencia de compuestos fenólicos. Para ello, se estudia el efecto del catecol en el medio. Seis CECs han sido elegidos como contaminantes problema. La presencia de catecol ha reducido el tiempo de reacción de eliminación de los CECs al valor de pH 5. Los resultados obtenidos mediante la adición de catecol y la habilidad de este para aumentar el foto-Fenton se debe a su posición de los grupos -OH. Los experimentos también se han llevado a cabo en agua salina como un paso previo para su posterior aplicación en aguas marinas. Finalmente, se ha investigado el comportamiento del compuesto fenólico y parece que se oxida hacia sus respectivas benzoquinonas.

Palabras claves: Fotocatálisis; foto-Fenton; complejantes; compuestos fenólicos.

Lucas Santos-Juanes Jordà lusanju1@txp.upv.es" Ivan Vallés Ferrer ivvalfer@epsa.upv.es

Agradecimientos: The authors want to acknowledge the financial support from Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (RTI2018-097997-B-C31).

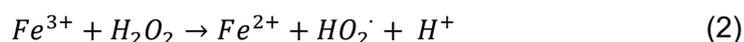


©2021 by the authors. Licensee AEIPRO, Spain. This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. Introducción

Los procesos Fenton se encuentran entre los más prometedores de los Procesos Avanzados de Oxidación (AOP) para la desinfección y, específicamente, para la eliminación de Contaminantes Emergentes (CECs), cuyos tratamientos convencionales son poco efectivos (Rizzo et al., 2019). Estos procesos están basados en la reacción de Haber-Weiss, donde las sales de hierro catalizan la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en radicales hidroxilo altamente reactivos y/u otros reactivos de especies oxidantes (Fenton, 1894) (Haber & Weiss, 1934) (Pignatello & Oliveros & MacKay, 2006) (Barb et al., 1951) ], brevemente descritos por las ecuaciones (1) y (2) (Ecuación (1):  $k = 63 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; Equation (2):  $k = 0.01\text{--}0.001 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) Esto puede ocurrir de manera natural en ecosistemas acuáticos (Gligorovski et al., 2015) (Pérez-Almeida et al., 2019) (Lueder et al., 2020) pero también puede ser aplicado en sistemas de agua diseñados (Giannakis et al., 2016). Los iones de hierro también pueden activar las sales de persulfato (Ecuación (3);  $k = 12\text{--}27 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) para producir radicales de sulfato, que también son oxidantes potentes pero con una mayor selectividad y una vida útil más prolongada (vida media: 30–40  $\mu\text{s}$ ) en comparación con  $\cdot\text{OH}$  (vida media:  $10^{-3} \mu\text{s}$ ) (Olmez-Hanci & Arslan-Alaton, 2013).

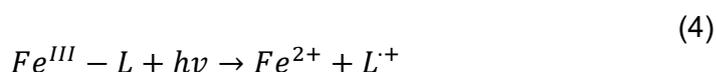
La especiación del hierro juega un papel importante en la química de Fenton, pero la desactivación del hierro también ocurre a pH por encima de 3, lo que limita la aplicabilidad de estos procesos basados en hierro en medios ligeramente ácidos o básicos (Pignatello & Oliveros & MacKay, 2006). En consecuencia, la investigación sobre estrategias para mejorar la regeneración de hierro ferroso tanto en Fenton como en sistemas basados en persulfato está recibiendo creciente atención. Por ejemplo, el uso de ligandos orgánicos capaces de formar compuestos fotoactivos con Fe (III) están siendo examinados, utilizando diferentes sustancias para este propósito tales como oxalato, citrato, EDTA o EDDS (Giannakis et al., 2016) (Clarizia et al., 2017) (Dong et al., 2017). Dado que deben agregarse a la disolución, su biodegradabilidad y / o toxicidad potencial son factores clave para su uso en sistemas de tratamiento de agua. De ahí que, la búsqueda de sustancias naturales que se utilicen como los auxiliares químicos para los procesos de foto-Fenton están recibiendo interés científico.



El uso de hierro para los organismos vivos es esencial para el crecimiento, pero su baja solubilidad en el pH fisiológico también limita su disponibilidad (Sandy & Butler, 2009). En este sentido, la mayor parte del Fe disponible en los ecosistemas acuáticos se encuentra complejo por ligandos orgánicos de unión. Estos quelatos orgánicos, que se conocen como la reserva de ligandos de Fe, pueden ser liberados por microorganismos, o generados como productos de transformación de materia orgánica natural. Por ejemplo, una interesante fuente de ligandos de hierro es la producción de sideróforos por microorganismos (Gledhill & Buck, 2012). Estos están definidos como quelatos de hierro producidos principalmente por células bacterianas, que facilitan la absorción de hierro en microorganismos. Los sideróforos se clasifican típicamente en función de su naturaleza química y grupos funcionales; entre ellos se encuentran los catecolatos (también denominados fenolatos), que están presentes en varias especies de bacterias y cianobacterias (Avdeef et al., 1978) (Årstøl & Hohmann-Marriott, 2019). Estos grupos funcionales se consideran un contribuyente importante a la estabilidad de los complejos metal-sideróforo.

Otra fuente interesante de ligandos de hierro son las sustancias de tipo húmico, que han demostrado ser eficientes para la mejora de los procesos de foto-Fenton (García-Negueroles et al., 2019) (García-Ballesteros et al., 2018) (Gomis et al., 2015). Curiosamente, un estudio reciente sugiere que el hierro quelado por sustancias húmicas es el principal reservorio de Fe complejoado en los océanos (Whitby et al., 2020). Las sustancias húmicas son macromoléculas orgánicas complejas con algunos grupos funcionales específicos, como carboxílico, carbonilo o restos de catecol (Huang et al., 2021) (Xu et al., 2020). Estos grupos funcionales se han empleado como compuestos del modelo simplificado para simular el efecto de sustancias húmicas en diferentes procesos tales como sorción (Xu et al., 2020) o fotooxidación de As (III) (Huang et al., 2021).

El compuesto funcional orgánico catecol presenta una moderada capacidad de unión con Fe (III) ( $\text{Log } K_1 = 20,01$ ) (Perron et al., 2010) y alta fotorreactividad como ligando libre (Barbeau et al., 2003). Esta fotorreactividad UV del complejo Fe (III) es importante ya que conduce a la oxidación del ligando y reducción de Fe (III) a Fe (II) generalmente a través de la Ecuación (4), por lo que podría introducir Fe (II) nuevamente en el ciclo de Fenton. Se ha propuesto que una vez que el catecol está obligado a Fe (III), el metal se reduce a Fe (II) (Chen et al., 2002) (Xiao & Wang & Liu, 2020) (Santana-Casiano et al., 2010), mientras que el ligando se oxida a una quinona (a través de semiquinona). Los intermedios de quinona pueden regenerarse por sí mismos (principalmente por reacción con especies  $\text{HO}_2\cdot$ , que son abundantes en los procesos tipo Fenton) y pueden resultar en un ciclo catalítico redox (Zanta et al., 2010). Sin embargo, la mayoría de los estudios se han centrado en la catecol como contaminante objetivo, ya que es un intermedio de la degradación del fenol (Nichela et al., 2015) (Calza et al., 2012) (Lofrano et al., 2009), pero muy pocos han investigado sobre la mejora del proceso basado en Fenton por el complejo Fe catecol (Xiao et al., 2016).



En este escenario, el objetivo principal de este estudio es investigar el catecol como un posible asistente en procesos basados en hierro foto-impulsados para el tratamiento del agua, conocido como proceso foto-Fenton, por ejemplo, basado en el proceso  $\text{H}_2\text{O}_2$  o persulfato (PDS;  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ). Esto es interesante de dos maneras: (i) la posibilidad de utilizar catecol como auxiliar para AOPs y (ii) para ser empleado como sustituto y comprender mejor el comportamiento de complejos de macromoléculas como las sustancias húmicas (HLS) donde los restos de catecol pueden actuar como lugares activos para la complejación del hierro y para impulsar reacciones tipo foto-Fenton.

Se utilizaron seis contaminantes diferentes de preocupación emergente (CEC) como contaminantes objetivo, concretamente acetamiprid (insecticida), amoxicilina (antibiótico), acetaminofén (analgésico), cafeína (agente estimulante), ácido clofíbrico (metabolito del clofibrato, también empleado como herbicida) y carbamazepina (fármaco psiquiátrico). Fueron seleccionados de acuerdo con: (i) su presencia en diferentes efluentes de diverso origen, tales como acuicultura, aguas residuales urbanas, envío, rechazo de membranas (Lulijwa & Rupia & Alfaro, 2019) (Ganiyu et al., 2015) (García-Vaquero et al., 2014) (Vicente-Cera et al., 2019) (Carra et al., 2016) (Gavrilescu et al., 2015), (ii) su detección en aguas naturales (Álvarez-Muñoz et al., 2016) (Lara-Martín et al., 2020) pero también (iii) su inclusión en la lista de seguimiento europea, es decir, la Lista de Vigilancia de Sustancias (Decisión 2018/840 / UE), en la que se incluyen la amoxicilina y el acetamiprid.

Para abordar la matriz hídrica se estudiaron diferentes regímenes de salinidad, nombradas: agua baja en sal (LSW) o una matriz de agua salada (SW), para representar efluentes de agua dulce y salina. Para obtener más información sobre el modo de acción de los sistemas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y PDS, las pruebas de barrido se realizaron con los CECs probados divididos en dos grupos, de acuerdo con su diferente reactividad con radicales sulfato o hidroxilo. Finalmente, una metodología de respuesta de superficie basada en el diseño de Doehlert se usó para determinar el efecto de pH y concentración de catecol en los diferentes procesos foto-impulsados. En consecuencia, la hipótesis principal es que el catecol puede acelerar los procesos basados en el hierro en un amplio rango de pH y salinidad. Su uso potencial puede conllevar biomiméticos y algunas ventajas en el tratamiento del agua dulce (residual) o agua salina (marítima o de la industria de la acuicultura).

## 2. Objetivos

El objetivo del presente trabajo es, mediante el uso del catecol, comprobar si los fenoles pueden ser usado en procesos foto-Fenton realizados a pH ligeramente ácido para la complejación del hierro y la mejora del proceso de eliminación de CECs. Además, se estudiarán los efectos en diferentes matrices de agua, variando su salinidad, para comprobar de este modo el efecto que las sales en el medio.

## 3. Caso de estudio

### 3.1 Reactivos

Acetamiprid, acetaminofén, cafeína, amoxicilina, ácido clofíbrico y carbamazepina de alta pureza (> 98%) fue suministrado por Sigma-Aldrich (Madrid, España). Catecol, fue utilizado como reactivo de grado de alta pureza (95,0%, Sigma-Aldrich).

Las reacciones basadas en Fenton se realizaron con cloruro de hierro (III) (FeCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O), y peróxido de hidrógeno (30% p / p) adquirido de PanReac (Barcelona, España). El proceso a base de persulfato se realizó con peroxodisulfato de potasio, PDS (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), 99.0% (PanReac). Cuando fue necesario, se realizaron ajustes de pH con hidróxido de sodio y ácido sulfúrico (PanReac). El agua empleada en todas las soluciones fue de grado Milli-Q. La salinidad se modificó agregando NaCl, 99% (Panreac) al agua Milli-Q. Las pruebas de barrido fueron realizadas con 2-propanol de grado analítico y terc-butanol (Sigma-Aldrich).

### 3.2 Disolución objetivo y matrices de agua

La disolución objetivo consistía en una mezcla de seis CEC diferentes, a saber, acetamiprid, amoxicilina, acetaminofén, cafeína, ácido clofíbrico y carbamazepina. La concentración inicial de cada uno se fijó en 5 mg·L<sup>-1</sup>, que está ligeramente por encima de la concentración comúnmente que se encuentran en los ecosistemas, pero se eligió para garantizar buenos datos cinéticos para comparar los diferentes procesos y reacciones.

Se utilizaron dos matrices de agua diferentes como soluciones acuosas: agua baja en sal, LSW y agua salada, SW, que se preparó agregando 1 g·L<sup>-1</sup> o 30 g·L<sup>-1</sup> de NaCl respectivamente, a agua destilada (grado Milli-Q) para representar efluentes de agua dulce y salina. Adicionalmente, también se realizaron pruebas en agua destilada como experimentos de control. PH inicial de las soluciones fue 5.35 (S.D. ± 0.12) y 4.93 (S.D. ± 0.34), la conductividad se determinó como 1,68 (S.D. ± 0,07) y 30,7 (S.D. ± 0,96) mS·cm<sup>-1</sup> para LSW

y SW, respectivamente. La temperatura se mantuvo a ca. 30 C durante toda la experimentación.

### 3.3 Montaje experimental

Todos los experimentos se realizaron en reactores de vidrio abiertos cilíndricos de 250 mL. Un simulador solar (Oriel Instruments, Modelo 81160 equipado con una lámpara de xenón de 300-W, Oriel Corp. Stratford, CT, EE. UU.) se usó como fuente de irradiación. Se emplearon filtros de vidrio específicos para cortar la transmisión de longitudes de onda  $\lambda < 300$  nm. La irradiancia UVA (315-400 nm) fue de  $32 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  (Santos-Juanes et al., 2017). Los experimentos de control mostraron que la fotólisis directa de los contaminantes era insignificante en las condiciones empleadas. Todos los sistemas se probaron con  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de hierro, según estudios anteriores (Gomis et al., 2015) (Xiao et al., 2019). Se añadió peróxido de hidrógeno a  $146,16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , que es la cantidad estequiométrica para mineralizar la mezcla de CECs. Se considera un procedimiento útil comúnmente empleado (i) para normalizar la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  agregada al medio de reacción, y (ii) para asegurar que el proceso no se detiene debido al agotamiento del  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Gomis et al., 2015). La misma cantidad de masa de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  fue seleccionado con fines comparativos. Principales factores operativos, como el pH y la concentración inicial de catecol ( $[\text{CAT}]_0$ ) se variaron para evaluar los procesos foto-impulsados.

Se siguió el mismo procedimiento experimental para todos los sistemas probados: los CECs se prepararon en las diferentes matrices acuosas (LSW y SW). Luego, los reactivos se agregaron cuando fue requerido por la experimentación en el siguiente orden: (i) catecol, (ii) hierro, (iii)  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Es importante tener en cuenta que cuando fue necesario, el pH se ajustó al valor deseado mediante la adición gota a gota de  $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH o  $0,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  antes  $\text{H}_2\text{O}_2$  /  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Luego se inició la irradiación y se llevó a cabo el experimento por hasta dos horas. Periódicamente se tomaron muestras de la solución para determinar la concentración de CECs, catecol, consumo de oxidante, hierro disuelto y pH. Los sometidos al análisis de HPLC se diluyeron 1: 0,4 con metanol para extinguir el exceso de oxidante.

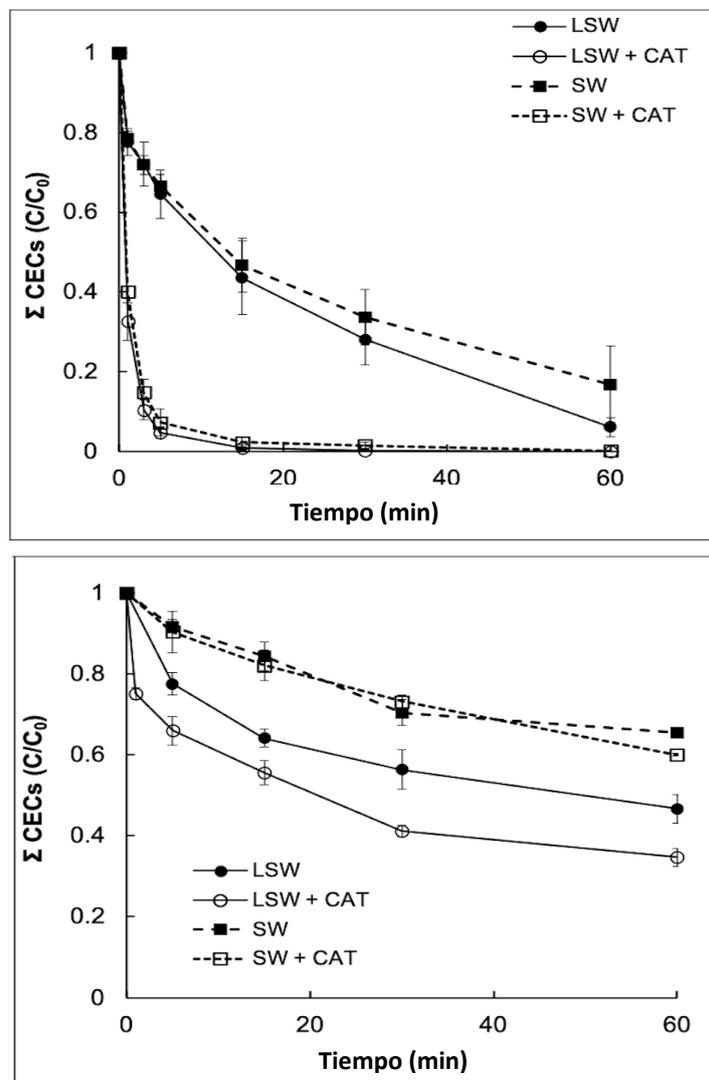
## 4. Resultados

### 4.1 Efecto del catecol en procesos foto-Fenton y en base de persulfato

Se dedicó una primera serie de experimentos a evaluar el papel del catecol en ambos procesos foto-inducidos, es decir, un sistema basado en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Fenton) y un sistema basado en persulfato en  $\text{pH} = 5$ . Se obtuvieron datos resueltos en el tiempo de la concentración acumulativa de las  $\Sigma$  CECs (Figura 1A). La Figura 1A compara los procesos de foto-Fenton sin y con catecol, en matrices de alta y baja salinidad, pero también incluye un experimento de control en ausencia de cloruros, es decir, agua destilada (DW). Una mejora muy fuerte del proceso puede ser observada al observar como la concentración de CECs era insignificante después de 15 min de irradiación cuando estaba presente el catecol (CAT), mientras que permanecieron cantidades significativas incluso después de 60 min (ca.20% en SW y 10% en LSW) en ausencia de CAT. Este hecho podría atribuirse a la formación de un complejo entre hierro y CAT que evita la inactivación del papel catalizador del hierro a pH suave.

**Figura 1. Perfiles de degradación de la suma de la concentración total de contaminantes emergentes (CECs) en matrices de agua destilada (DW), agua baja en sal (LSW) y agua salada (SW) bajo (Arriba) un sistema foto-Fenton (Fe (III) /  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en la presencia y ausencia de catecol**

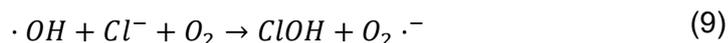
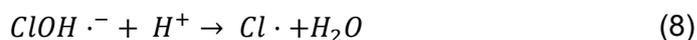
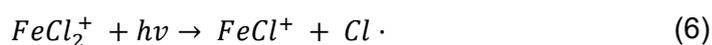
(CAT). (Abajo) Sistema de Fe (III) / persulfato (PDS) en presencia y ausencia de catecol (CAT).  
Condiciones experimentales: ( $[Fe(III)] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2]$  o  $[S_2O_8] = 146 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[CAT] = 13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $pH_0 = 5$ ).



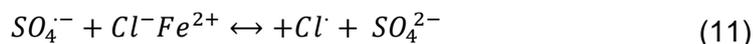
En comparación con estudios anteriores, se han observado tendencias similares cuando las sustancias húmicas (HLS) se utilizan como auxiliares de la reacción de foto-Fenton (Tabla 1). Por ejemplo, García-Ballesteros et al. 2018 y García-Negueroles et al. 2019 han concluido que la degradación de la cafeína (en un sistema foto-Fenton a  $pH = 5$ ) se incrementó por la adición de diferentes HLS en el rango de 10 a  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Además, Gomis et al. 2014, probó sustancias solubles de base biológica probadas (con la presencia de carbono fenólico, fenoxi y grupos funcionales carboxílicos), obteniendo una potenciación de la reacción foto-Fenton en  $pH 5,2$ . Por lo tanto, si se puede suponer que el catecol (y en general los restos fenólicos) se encuentran entre los sitios activos de estos HLS podría proponerse como un compuesto modelo simplificado para simular el efecto de HLS en los procesos de oxidación (Huang et al., 2021) (Xu et al., 2020).

Siguiendo el mismo enfoque que con la reacción de foto-Fenton, la capacidad del hierro para activar PDS se evaluó bajo irradiación (Figura 1B). Como se ha mencionado en la Introducción, el PDS puede ser activado por  $Fe^{2+}$  (Ecuación (3)) pero también por irradiación ( $S_2O_8^{2-} + hv \rightarrow SO_4^{\cdot-}$ ), por lo que estos dos factores de activación son fuentes esperadas de producción de radicales (Wu et al., 2019). Además, la irradiación también puede foto-reducir los complejos de hierro férrico en hierro ferroso (Ecuación (4)). Por lo tanto, se espera que la presencia de CAT en el sistema PDS pueda ayudar a la formación de  $Fe^{2+}$  a través de la fotorreducción de los complejos Fe (III) -CAT. La degradación de los perfiles de las  $\Sigma$ CECs según el tiempo de irradiación se muestran en la Figura 1B, donde se realizaron una serie de experimentos con la presencia de CAT a pH = 5 y en comparación con los resultados obtenidos en ausencia de catecol. Tanto en DW como en LSW, se puede percibir una ligera mejoría cuando el catecol está presente en la solución. Por ejemplo, en LSW, las  $\Sigma$ CECs alcanzan una degradación del 53,4% y 65,3% con y sin catecol en solución, respectivamente. En contraste, el proceso basado en PDS fue escasamente eficiente en SW, ya sea con o sin CAT en solución.

La alta salinidad (en términos de concentración de  $Cl^-$ ) generalmente parece disminuir la eficiencia de ambos procesos, lo que es especialmente notable en el sistema basado en PDS. En presencia de cloruros, Fe (III) puede ceder a complejo  $Fe(Cl)^{2+}$  y  $FeCl_2^+$ , que son altamente fotoactivo y puede promover la reducción del hierro en radicales de Fe (II) y cloruro (Ecuaciones (5) y (6)) (Kiwi et al., 2000) (Rommozzi et al., 2020). Este hecho podría explicar la leve mejora del proceso foto-Fenton en LSW. Por otro lado, los cloruros también presentan un efecto depurador con radicales OH (Ecuaciones (7) - (10)) (Machulek Amilcar et al., 2007). La generación de estos radicales cloruro (menos reactivo y con mayor selectividad) podría ser la razón por la cual se observa una ralentización del proceso foto-Fenton a medida que aumenta la salinidad, como se observa en SW. sin embargo, la presencia de catecol en solución podría ayudar con éxito al proceso de foto-Fenton, ya que se obtuvieron resultados similares en las matrices DW, LSW y SW (Figura 1A).



De manera similar, los radicales sulfato también pueden interactuar con los cloruros en solución, dando como resultado radicales menos reactivos como  $Cl\cdot$ ,  $Cl_2\cdot^-$  (Ecuaciones (11) y (12)). De hecho, vale la pena notar que la oxidación del  $Cl\cdot$  es más favorecida por el  $SO_4\cdot^-$  que por el  $\cdot OH$  (Yang et al., 2014) (Moreno-Andrés et al., 2019). Esto podría explicar el mal desempeño del sistema en matriz de alta salinidad para el sistema PDS (Figura 1B). Además, se sabe que los radicales sulfato y cloruro pueden reaccionar selectivamente con compuestos específicos (Nihemaiti et al., 2018) (Lei et al., 2019) (Ye et al., 2017). En este sentido, algunas ideas obtenidas al evaluar las CCA individuales se abordarán en la siguiente subsección.



#### 4.2 Algunas ideas sobre la evaluación del comportamiento individual de los diferentes CECs

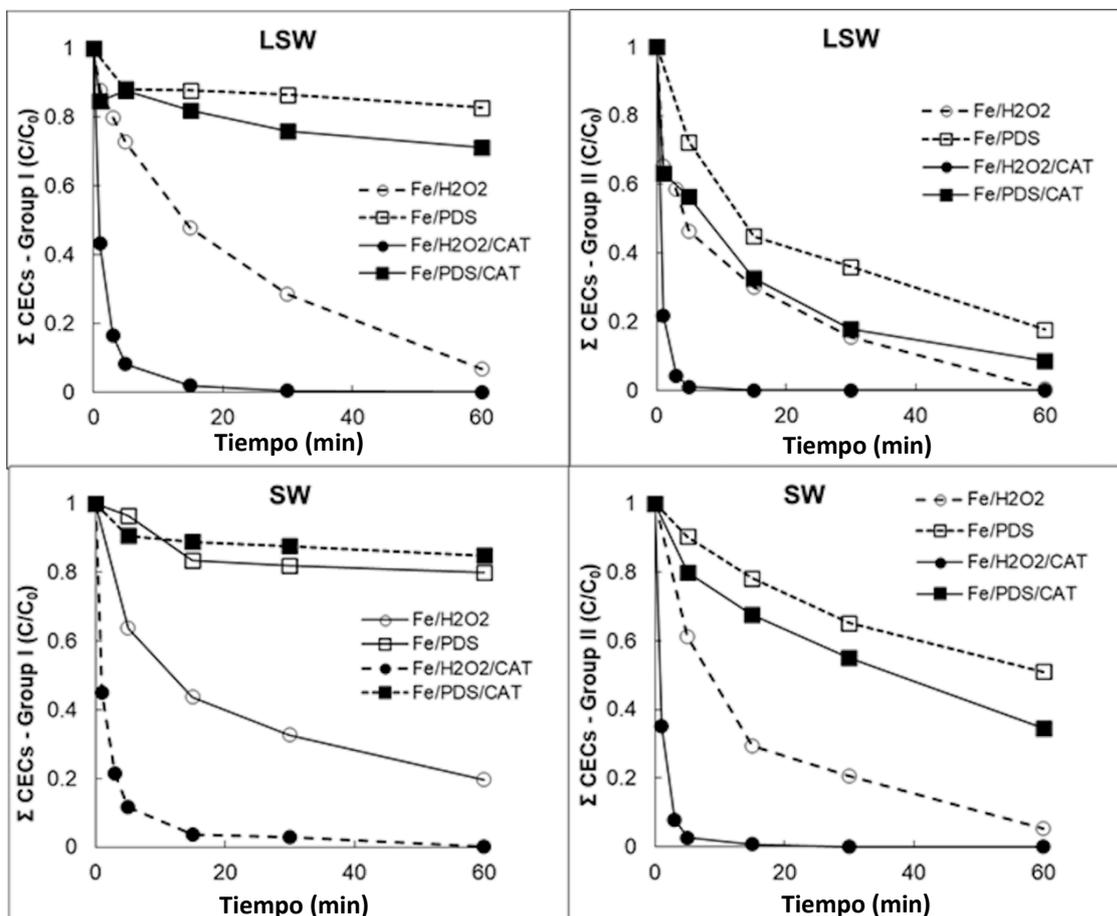
Para obtener más información sobre el modo de acción de  $H_2O_2$  y  $S_2O_8^{2-}$  precursores de radicales, los CECs evaluados se clasificaron en dos grupos de acuerdo con su diferente reactividad con radicales sulfato o hidroxilo (Lu et al., 2018) (Li et al., 2020). Por tanto, el grupo I incluye esos compuestos que exhiben una mayor reactividad con  $\cdot OH$ , en lugar de  $SO_4\cdot^-$  (es decir, carbamazepina, cafeína y acetamiprid), con  $k_{\cdot OH} \approx 6 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$ ;  $k_{SO_4\cdot^-} \approx 1-3 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$ . El grupo II incluye los compuestos que podrían tener más afinidad por la reacción con  $SO_4\cdot^-$  (es decir, ácido clofibrico, amoxicilina y acetaminofén), con  $k_{SO_4\cdot^-} \approx 2-7 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$ .

Las curvas de degradación se pueden dividir en ambos grupos: Figura 2-superior (grupo I) y Figura 2-inferior (grupo II). Aunque se observan resultados y tendencias similares entre los grupos I y II en el proceso de foto-Fenton, se pueden encontrar algunas diferencias en el sistema PDS. Aquí, se pueden observar tasas de degradación más bajas para aquellos compuestos que pertenecen al grupo I, con tendencias similares en matrices DW, LSW y SW (Figura 2-superior). Curiosamente, estos resultados coinciden con estudios recientes que utilizan contaminantes objetivo similares (Deemter et al., 2020). Por el contrario, las tasas de degradación de los compuestos del grupo II aumentan notablemente en las tres disoluciones acuosas (Figura 2-abajo).

En general, el  $\cdot OH$  tiene un alto potencial de oxidación (ca. 2.8 V), y el del radical sulfato es 2.43 V (Neta et al., 1977). Esto hace que  $SO_4\cdot^-$  presente una mayor selectividad hacia algunas sustancias, cediendo reacciones rápidas generales hacia anillos aromáticos que se activan para el ataque electrofílico. Ese es el caso del acetaminofén, ácido clofibrico y amoxicilina, con grupos electrodonantes directamente unidos al anillo. Por otro lado, el grupo piridínico de acetamiprid o el resto imidazol de la cafeína son reacios a atacar electrofílicamente, esto explica el mal comportamiento del radical sulfato frente a estos compuestos.

Por consiguiente, en el caso de compuestos del grupo II, la adición de CAT puede promover la eficiencia del sistema basado en PDS tanto en LSW como en SW, lo que significa que el tiempo para alcanzar el 50% de degradación se reduce aproximadamente a la mitad en presencia de CAT en solución. Por otro lado, la selectividad de los radicales sulfato primarios puede limitar el proceso a contaminantes específicos, ya que no se ha observado ningún efecto en los compuestos del grupo I. En consecuencia, se ha obtenido la eficiencia limitada del sistema PDS (Sección 2.1) cuando se estudia la suma total de contaminantes.

Figura 2. Perfiles de degradación de la suma de CECs en un sistema de foto-Fenton (Fe / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y un sistema de Fe / PDS irradiado con presencia / ausencia de catecol (CAT) en DW (A,D) LSW (B,E) y SW (C,F). Los CECs se han dividido en el Grupo I (Superior): carbamazepina, cafeína y acetamidrid; y Grupo II (Inferior): Ácido clofibrico, Amoxicilina y Acetaminofén. La desviación estándar de cada punto experimental es siempre S.D. <0,05. Condiciones experimentales: [Fe (III)] = 5 mg·L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] o [PDS] = 146,16 mg·L<sup>-1</sup>, [CAT] = 13 mg·L<sup>-1</sup>, pH<sub>0</sub> = 5.



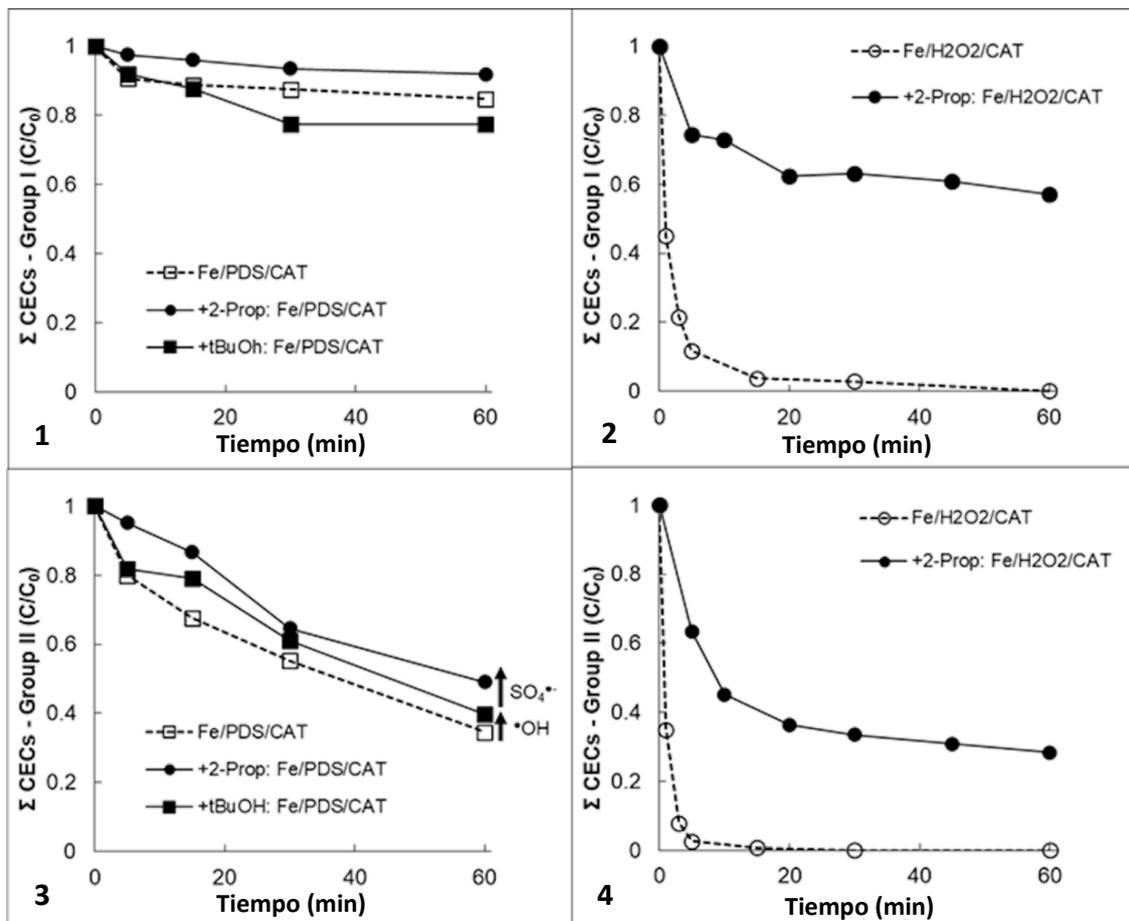
También se realizaron experimentos de barrido para considerar la participación de diferentes especies radicalarias. 2-propanol ( $k_{\text{OH-2-Prop}} = 1,9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_{\text{SO}_4^{\cdot-} \text{-2-Prop}} = 6,9 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), y terc-butanol (t-BuOH) ( $k_{\text{OH-t-BuOH}} = 6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_{\text{SO}_4^{\cdot-} \text{-t-BuOH}} = 8,4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) se utilizaron como sondas de radicales, considerando que el 2-propanol puede extinguir eficazmente tanto  $\cdot\text{OH}$  como  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , mientras que el t-BuOH reacciona selectivamente con  $\cdot\text{OH}$  (Buxton et al., 1988) (Neta et al., 1988). El mismo enfoque fue realizado con éxito en estudios anteriores (Wu et al., 2019). En consecuencia, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3, donde se evaluó la presencia de capturadores de radicales en la matriz SW en condiciones operativas de [Fe (III)] = 5 mg·L<sup>-1</sup>, [CAT] = 13 mg·L<sup>-1</sup>, pH<sub>0</sub> = 5.

Para los compuestos del grupo I, se obtuvo una tasa de degradación similar para el sistema PDS. en presencia de ambos capturadores de radicales (Figura 3/1). Sin embargo, en el sistema de foto-Fenton, se observa una clara inhibición en presencia de 2-propanol (Figura 3B), lo que sugiere un papel principal en la degradación de radicales hidroxilo. Por otro lado, para compuestos del grupo II, se observa una ligera inhibición en el sistema PDS, principalmente atribuida al  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , sino también al OH derivado de la fotólisis de los complejos

de hierro-agua (Figura 3/3). En el sistema foto-Fenton, la degradación de las CECs se inhibe notablemente (28%), aunque a tasa menor que los compuestos del grupo I (56%).

Esos resultados apoyan que los radicales  $\cdot\text{OH}$  desempeñan un papel importante en la degradación de las CECs de ambos compuestos del grupo I y del grupo II. Además, también sugieren que el papel de  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  en la degradación de los CECs es ligeramente mayor para el grupo II y casi insignificante en los compuestos del grupo I, apoyando la selectividad de estos  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  hacia compuestos específicos. También cabe destacar que, a pesar de la presencia de capturadores de radicales, la degradación de las CECs es notable, especialmente para aquellos contaminantes del grupo II. Por tanto, es supuesta la implicación de otras especies reactivas. Teniendo en cuenta la alta concentración de  $\text{Cl}^-$ , probablemente los radicales  $\text{Cl}\cdot$  y  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  también participan en el proceso de degradación, debido a la rápida oxidación de  $\text{Cl}^-$  en presencia de  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  ( $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}-\text{Cl}^-} = 3\text{-}6\cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y  $\cdot\text{OH}$  ( $k_{\cdot\text{OH}-\text{Cl}^-} = 3\text{-}4,3\cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ), especialmente adecuado para la producción de  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  (Neta et al., 1988) (Wang et al., 2020). Además, la alta reactividad de los radicales  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  con compuestos del grupo II, como el acetaminofén ( $k_{\text{Cl}_2^{\cdot-}} = 4.32\cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) frente a compuestos del grupo I, como la carbamazepina ( $k_{\text{Cl}_2^{\cdot-}} = 0,43\cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) apoya los resultados obtenidos (Lei et al., 2019).

**Figura 3. Perfiles de degradación de la suma de CECs en un sistema Fe / PDS / CAT irradiado (1, 3) y sistema foto-Fenton (Fe / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / CAT) (2, 4) con presencia de capturadores de radicales en SW. Los CECs han sido divididos en el Grupo I (1, 2): carbamazepina, cafeína y acetamiprid; y Grupo II (3,4): ácido Clofibrico, amoxicilina y acetaminofén. Condiciones experimentales: [Fe (III)] = 5 mg·L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] / [PDS] = 146,16 mg·L<sup>-1</sup>, [CAT] = 13 mg·L<sup>-1</sup>, pH0 = 5.**



## 5. Conclusiones

Según los resultados obtenidos, el catecol demostró ser un digno ayudante para el proceso foto-Fenton, tanto en LSW como en SW, desde tiempos prometedores para la degradación se obtuvieron diferentes CECs, p.e., se alcanzan valores de  $t_{50\%}$  en menos de 60 min con  $[CAT] > 7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en todos los rangos de pH probados. Los mejores rangos operativos se estiman alrededor de pH 5 y  $[CAT] = 10\text{--}15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . La mejora del proceso es claramente más fuerte en el caso de las aguas muy salinas, que es la matriz donde el desempeño es peor. Por otro lado, en el sistema PDS, los  $[CAT]$  tienen una influencia significativa en la degradación de  $\Sigma$  CECs, en lugar del pH, destacando que  $[CAT] > 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  implica efectos adversos sobre la degradación de los CECs. El sistema basado en PDS dependía en gran medida de la salinidad, condiciones y naturaleza de los CECs. Es importante resaltar que el compuesto de catecol es eliminado eficientemente en ambos sistemas dentro del proceso de degradación.

El buen desempeño de la reacción foto-Fenton basada en CAT en SW es de gran interés, ya que abre la puerta a un nicho de aplicación de estos procesos, a saber, el tratamiento de efluentes de agua de mar, como piscifactorías o aguas de lastre. Además, el uso de persulfato en los procesos puede ser de interés para el grupo de contaminantes que presentan escasa selectividad entre el radical hidroxilo y otras especies menos reactivas.

Cabe señalar que se pueden encontrar restos fenólicos en sustancias húmicas, que han demostrado mejorar la reacción de foto-Fenton a pH suave, aunque su estructura es demasiado compleja para realizar un estudio mecanicista preciso. Si el catecol (y en general restos fenólicos) se puede suponer que se encuentran entre los sitios activos de estas macromoléculas, pueden proponerse como modelos para obtener una mayor comprensión del papel de las sustancias húmicas en la fotooxidación de xenobióticos. Por lo tanto, más investigaciones para estudiar el papel de otros aromáticos. fracciones (por ejemplo, ácidos fenólicos) pueden ser de interés en el futuro, pero también la investigación sobre la participación de especies reactivas transitorias mediante mediciones fotofísicas.

## Bibliografía

- Álvarez-Muñoz, D.; Llorca, M.; Blasco, J.; Barceló, D. (2016). Chapter 1—Contaminants in the Marine Environment; Blasco, J., Chapman, P.M., Campana, O., Hampel, M., Eds.; *Academic Press: Cambridge, MA, USA*, pp. 1–34, ISBN 9780128033715.
- Årstøl, E.; Hohmann-Marriott, M.F. (2019). Cyanobacterial siderophores—Physiology, structure, biosynthesis, and applications. *Mar. Drugs* 17, 281.
- Avdeef, A.; Sofen, S.R.; Bregante, T.L.; Raymond, K.N. (1978). Coordination chemistry of microbial iron transport compounds. 9.1 Stability constants for catechol models of enterobactin. *J. Am. Chem. Soc.* 100, 5362–5370.
- Barb, W.G.; Baxendale, J.H.; George, P.; Hargrave, K.R. (1951). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II.—The ferric ion reaction. *Trans. Faraday Soc.* 47, 591–616.
- Barbeau, K.; Rue, E.L.; Trick, C.G.; Bruland, K.W.; Butler, A. (2003). Photochemical reactivity of siderophores produced by marine heterotrophic bacteria and cyanobacteria based on characteristic Fe(III) binding groups. *Limnol. Oceanogr.* 48, 1069–1078.
- Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B. (1988). Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O<sup>-</sup>) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.* 17, 513–886.
- Calza, P.; Campra, L.; Pelizzetti, E.; Minero, C. (2012). Role of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the photo-transformation of phenol in artificial and natural seawater. *Sci. Total Environ.* 431, 84–91.
- Carra, I.; Sánchez Pérez, J.A.; Malato, S.; Autin, O.; Jefferson, B.; Jarvis, P. (2016). Performance of different advanced oxidation processes for tertiary wastewater treatment to remove the pesticide acetamiprid. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91, 72–81.
- Chen, F.; Ma, W.; He, J.; Zhao, J. (2002). Fenton degradation of malachite green catalyzed by aromatic additives. *J. Phys. Chem. A.* 106, 9485–9490.
- Clarizia, L.; Russo, D.; Di Somma, I.; Marotta, R.; Andreozzi, R. (2017). Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Appl. Catal. B Environ.* 209, 358–371.
- Deemter, D.; Oller, I.; Amat, A.M.; Malato, S. (2020). Effect of salinity on preconcentration of contaminants of emerging concern by nanofiltration: Application of solar photo-Fenton as a tertiary treatment. *Sci. Total Environ.* 756, 143593.
- Dong, H.; Qiang, Z.; Hu, J.; Sans, C. (2017). Accelerated degradation of iopamidol in iron activated persulfate systems: Roles of complexing agents. *Chem. Eng. J.* 316, 288–295.
- Fenton, H.J.H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.* 65, 899–910.
- Ganiyu, S.O.; Van Hullebusch, E.D.; Cretin, M.; Esposito, G.; Oturan, M.A. (2015). Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Sep. Purif. Technol.* 156, 891–914.
- García-Ballesteros, S.; Grimalt, J.; Berto, S.; Minella, M.; Laurenti, E.; Vicente, R.; López-Pérez, M.F.; Amat, A.M.; Bianco Prevot, A.; Arques, A. (2018). New route for valorization of oil mill wastes: Isolation of humic-like substances to be employed in solar-driven processes for pollutants removal. *ACS Omega* 3, 13073–13080.
- García-Negueroles, P.; García-Ballesteros, S.; Amat, A.M.; Laurenti, E.; Arques, A.; Santos-Juanes, L. (2019). Unveiling the dependence between hydroxyl radical generation and performance of fenton systems with complexed iron. *ACS Omega* 4, 21698–21703.
- García-Vaquero, N.; Lee, E.; Jiménez Castañeda, R.; Cho, J.; López-Ramírez, J.A. (2014). Comparison of drinking water pollutant removal using a nanofiltration pilot plant powered by renewable energy and a conventional treatment facility. *Desalination* 347, 94–102.
- Gavrilescu, M.; Demnerová, K.; Amand, J.; Agathos, S.; Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *N. Biotechnol.* 32, 147–156.
- Giannakis, S.; López, M.I.P.; Spuhler, D.; Pérez, J.A.S.; Ibáñez, P.F.; Pulgarin, C. (2016). Solar disinfection is an augmentable, in situ generated photo-Fenton reaction-Part 2: A review of

- the applications for drinking water and wastewater disinfection. *Appl. Catal. B Environ.* **198**, 431–446.
- Gledhill, M.; Buck, K.N. (2012). The organic complexation of iron in the marine environment: A review. *Front. Microbiol.* **3**, 1–17.
- Glgorovski, S.; Strekowski, R.; Barbati, S.; Vione, D. (2015). Environmental implications of hydroxyl radicals ( $\text{OH}$ ). *Chem. Rev.* **115**, 13051–13092.
- Gomis, J.; Bianco Prevot, A.; Montoneri, E.; González, M.C.; Amat, A.M.; Mártire, D.O.; Arques, A.; Carlos, L. (2014). Waste sourced bio-based substances for solar-driven wastewater remediation: Photodegradation of emerging pollutants. *Chem. Eng. J.* **235**, 236–243.
- Gomis, J.; Carlos, L.; Bianco Prevot, A.; Teixeira, A.C.S.C.; Mora, M.; Amat, A.M.; Vicente, R.; Arques, A. (2015). Bio-based substances from urban waste as auxiliaries for solar photo-Fenton treatment under mild conditions: Optimization of operational variables. *Catal. Today.* **240**, 39–45.
- Haber, F.; Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Sci.* **147**, 332–351.
- Huang, X.; Peng, Y.; Xu, J.; Wu, F.; Mailhot, G. (2021). Iron(III)-induced photooxidation of arsenite in the presence of carboxylic acids and phenols as model compounds of natural organic matter. *Chemosphere* **263**, 128142.
- Kiwi, J.; Lopez, A.; Nadtochenko, V. (2000). Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2162–2168.
- Lara-Martín, P.A.; Chiaia-Hernández, A.C.; Biel-Maeso, M.; Baena-Nogueras, R.M.; Hollender, J. (2020). Tracing urban wastewater contaminants into the atlantic ocean by nontarget screening. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 3996–4005.
- Lei, Y.; Cheng, S.; Luo, N.; Yang, X.; An, T. (2019). Rate constants and mechanisms of the reactions of Cl<sup>-</sup> and Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> with Trace Organic Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 11170–11182.
- Li, B.; Ma, X.; Deng, J.; Li, Q.; Chen, W.; Li, G.; Chen, G.; Wang, J. (2020). Comparison of acetaminophen degradation in UV-LED-based advance oxidation processes: Reaction kinetics, radicals contribution, degradation pathways and acute toxicity assessment. *Sci. Total Environ.* **723**, 137993.
- Lofrano, G.; Rizzo, L.; Grassi, M.; Belgiorno, V. (2009). Advanced oxidation of catechol: A comparison among photocatalysis, Fenton and photo-Fenton processes. *Desalination.* **249**, 878–883.
- Lulijwa, R.; Rupia, E.J.; Alfaro, A.C. (2019, 2000). Antibiotic use in aquaculture, policies and regulation, health and environmental risks: A review of the top 15 major producers. *Rev. Aquac.* 1–24.
- Lu, X.; Shao, Y.; Gao, N.; Chen, J.; Deng, H.; Chu, W.; An, N.; Peng, F. (2018). Investigation of clofibric acid removal by UV/persulfate and UV/chlorine processes: Kinetics and formation of disinfection byproducts during subsequent chlor(am)ination. *Chem. Eng. J.* **331**, 364–371.
- Lueder, U.; Jørgensen, B.B.; Kappler, A.; Schmidt, C. (2020). Photochemistry of iron in aquatic environments. *Environ. Sci. Process. Impacts* **22**, 12–24.
- Machulek Amilcar, J.; Moraes Jose, E.F.; Vautier-Giongo, C.; Silverio Cristina, A.; Friedrich Leidi, C.; Nascimento Claudio, A.O.; Gonzalez Monica, C.; Quina Frank, H. (2007). Abatement of the inhibitory effect of chloride anions on the photo-Fenton process. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 8459–8463.
- Moreno-Andrés, J.; Farinango, G.; Romero-Martínez, L.; Acevedo-Merino, A.; Nebot, E. (2019). Application of persulfate salts for enhancing UV disinfection in marine waters. *Water Res.* **163**, 114866.
- Neta, P.; Madhavan, V.; Zemel, H.; Fessenden, R.W. (1977). Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 163–164.
- Neta, P.; Huie, R.E.; Ross, A.B. (1988). Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **17**, 1027–1284.

- Nichela, D.A.; Donadelli, J.A.; Caram, B.F.; Haddou, M.; Rodriguez Nieto, F.J.; Oliveros, E.; García Einschlag, F.S. (2015). Iron cycling during the autocatalytic decomposition of benzoic acid derivatives by Fenton-like and photo-Fenton techniques. *Appl. Catal. B Environ.* 170–171, 312–321.
- Nihemaiti, M.; Miklos, D.B.; Hübner, U.; Linden, K.G.; Drewes, J.E.; Croué, J.P. (2018). Removal of trace organic chemicals in wastewater effluent by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/PDS. *Water Res.* 145, 487–497.
- Olmez-Hanci, T.; Arslan-Alaton, I. (2013). Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chem. Eng. J.* 224, 10–16.
- Pérez-Almeida, N.; González, A.G.; Santana-Casiano, J.M.; González-Dávila, M. (2019). Iron and copper redox interactions in UV seawater: A kinetic model approach. *Chem. Geol.* 506, 149–161.
- Perron, N.R.; Wang, H.C.; Deguire, S.N.; Jenkins, M.; Lawson, M.; Brumaghim, J.L. (2010). Kinetics of iron oxidation upon polyphenol binding. *Dalt. Trans.* 39, 9982–9987.
- Pignatello, J.J.; Oliveros, E.; MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36, 1–84.
- Rizzo, L.; Malato, S.; Antakyali, D.; Beretsou, V.G.; Đolić, M.B.; Gernjak, W.; Heath, E.; Ivancev-Tumbas, I.; Karaolia, P.; Lado Ribeiro, A.R.; et al. (2019). Consolidated vs. new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Sci. Total Environ.* 655, 986–1008.
- Rommozzi, E.; Giannakis, S.; Giovannetti, R.; Vione, D.; Pulgarin, C. (2020). Detrimental vs. beneficial influence of ions during solar (SODIS) and photo-Fenton disinfection of E. coli in water: (bi)carbonate, chloride, nitrate and nitrite effects. *Appl. Catal. B Environ.* 270, 118877.
- Sandy, M.; Butler, A. (2009). Microbial iron acquisition: Marine and terrestrial siderophores. *Chem. Rev.* 109, 4580–4595.
- Santana-Casiano, J.M.; González-Dávila, M.; González, A.G.; Millero, F.J. (2010). Fe(III) reduction in the presence of Catechol in seawater. *Aquat. Geochem.* 16, 467–482.
- Santos-Juanes, L.; García Einschlag, F.S.; Amat, A.M.; Arques, A. (2017). Combining ZVI reduction with photo-Fenton process for the removal of persistent pollutants. *Chem. Eng. J.*, 310, 484–490.
- Vicente-Cera, I.; Moreno-Andrés, J.; Amaya-Vías, D.; Biel-Maeso, M.; Pintado-Herrera, M.G.; Lara-Martín, P.A.; Acevedo-Merino, A.; López-Ramírez, J.A.; Nebot, E. (2019). Chemical and microbiological characterization of cruise vessel wastewater discharges under repair conditions. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 169, 68–75.
- Wang, L.; Zhang, Q.; Chen, B.; Bu, Y.; Chen, Y.; Ma, J.; Rosario-Ortiz, F.L.; Zhu, R. (2020). Some issues limiting photo(cata)lysis application in water pollutant control: A critical review from chemistry perspectives. *Water Res.* 174, 115605.
- Whitby, H.; Planquette, H.; Cassar, N.; Bucciarelli, E.; Osburn, C.L.; Janssen, D.J.; Cullen, J.T.; González, A.G.; Völker, C.; Sarthou, G. (2020). A call for refining the role of humic-like substances in the oceanic iron cycle. *Sci. Rep.* 10, 6144.
- Wu, Y.; Monfort, O.; Dong, W.; Brigante, M.; Mailhot, G. (2019). Enhancement of iron-mediated activation of persulfate using catechin: From generation of reactive species to atenolol degradation in water. *Sci. Total Environ.* 697.
- Xiao, J.; Wang, C.; Lyu, S.; Liu, H.; Jiang, C.; Lei, Y. (2016). Enhancement of Fenton degradation by catechol in a wide initial pH range. *Sep. Purif. Technol.* 169, 202–209.
- Xiao, J.; Wang, C.; Liu, H. (2020). Fenton-like degradation of dimethyl phthalate enhanced by quinone species. *J. Hazard. Mater.* 382, 121007.
- Xu, S.; Zhao, J.; Yu, Q.; Qiu, X.; Sasaki, K. (2020). Understanding how specific functional groups in humic acid affect the sorption mechanisms of different calcinated layered double hydroxides. *Chem. Eng. J.* 392, 123633.

- Yang, Y.; Pignatello, J.J.; Ma, J.; Mitch, W.A. (2014). Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs). *Environ. Sci. Technol.* *48*, 2344–2351.
- Ye, T.; Wei, Z.; Spinney, R.; Tang, C.J.; Luo, S.; Xiao, R.; Dionysiou, D.D. (2017). Chemical structure-based predictive model for the oxidation of trace organic contaminants by sulfate radical. *Water Res.* *116*, 106–115.
- Zanta, C.L.P.S.; Friedrich, L.C.; Machulek, A.; Higa, K.M.; Quina, F.H. (2010). Surfactant degradation by a catechol-driven Fenton reaction. *J. Hazard. Mater.* *178*, 258–263.

**Comunicación alineada con los  
Objetivos de Desarrollo Sostenible**

