



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DESARROLLO DE UN CÁTODO DE FIELTRO DE GRAFITO
MODIFICADO CON NEGRO DE HUMO Y PTFE PARA LA
DEGRADACIÓN DE SULFAMETOXAZOL MEDIANTE EL
PROCESO ELECTRO-FENTON”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

SEBASTIÁN MORI HUERTA

DIRIGIDA POR

Dr. LUIS ARTURO GODÍNEZ MORA-TOVAR

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2024.

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DESARROLLO DE UN CÁTODO DE FIELTRO DE
GRAFITO MODIFICADO CON NEGRO DE HUMO Y
PTFE PARA LA DEGRADACIÓN DE SULFAMETOXAZOL
MEDIANTE EL PROCESO ELECTRO-FENTON”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

SEBASTIÁN MORI HUERTA

DIRIGIDA POR

Dr. LUIS ARTURO GODÍNEZ MORA-TOVAR

SINODALES

Dr. LUIS ARTURO GODÍNEZ MORA-TOVAR _____
DIRECTOR

Dra. MARÍA LETICIA SALAZAR LÓPEZ _____
SINODAL

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ _____
SINODAL

Dr. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ _____
SINODAL

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMEN	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	3
II.1. El agua y su problemática	3
II.2. Aguas residuales	3
II.3. Contaminantes emergentes	4
II.3.1. Clasificación de los CE	5
II.4. Productos farmacéuticos	7
II.4.1. Sulfametoxazol	8
II.5. Procesos avanzados de oxidación (PAO)	9
II.5.1. Proceso Fenton	10
II.5.2. Proceso Electro-Fenton	11
II.6. Filtro de grafito como cátodo en EF.	11
II.7. Modificación del cátodo para mejorar el rendimiento de EF	11
III. HIPÓTESIS	14
IV. OBJETIVOS	15
IV.1. Objetivo general	15
IV.2. Objetivos específicos	15
V. METODOLOGÍA	16

V.1. Materiales	16
V.2. Métodos	16
V.2.1. Modificación del electrodo con NH	16
V.2.2. Caracterización electroquímica	17
V.2.3. Modificación del electrodo con PTFE	18
V.2.4. Caracterización fisicoquímica	18
V.2.5. Decoloración de azul de metileno como molécula modelo	19
V.2.6. Degradación de SMX	20
V.3. Diseño experimental	21
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
VI.1. Diseño y elaboración del cátodo de FG/NH/PTFE	23
VI. 2. Caracterización del cátodo de FG modificado con NH	24
VI. 3. Desempeño del cátodo de FG/NH para la producción de H ₂ O ₂	30
VI. 4. Caracterización de la superficie modificada con PTFE	34
VI. 5. Degradación de AM como molécula modelo	37
VI. 6. Degradación de SMX	44
VII. CONCLUSIONES	51
VIII. REFERENCIAS	53

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
1. Categorías de CE.	5
2. Contaminantes emergentes y sus principales fuentes en sistemas acuáticos.	7
3. Concentraciones de SMX reportadas en algunas partes de México.	9
4. Potenciales de oxidación de algunos oxidantes comunes.	10
5. Cátodos de materiales carbonosos modificados y empleados en EF.	13
6. Capacitancia y área electroactiva del FG/NH.	27
7. Producción de H ₂ O ₂ del material catódico modificado con respecto al material sin modificar.	34

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Fórmula estructural del SMX.	8
2. Diagrama de la estrategia experimental.	17
3. Montaje de la celda electroquímica.	17
4. Representación gráfica del procedimiento de modificación del FG/NH con PTFE.	19
5. Configuraciones empleadas para la decoloración de AM.	20
6. Diagrama de la estrategia experimental.	22
7. Representación gráfica del funcionamiento del electrodo de FG modificado con NH y PFTE.	23
8. a) Grupos funcionales presentes en FG y en NH determinados mediante titulación BOEHM; b) porcentaje atómico de carbono y oxígeno en FC/NH obtenidos mediante EDS.	25
9. Mediciones de corriente capacitiva para determinar el área electroactiva del cátodo de FG/NH.	26
10. Respuesta de VC de soluciones electrolíticas NaSO ₄ 0.05 M a pH 3 saturadas de O ₂ empleando el cátodo de FC/NH como electrodo de trabajo.	28
11. Imágenes de MEB del cátodo de FG/NH, a) 0 mg cm ⁻² , b) 0.5 mg cm ⁻² , c) 1.5 mg cm ⁻² y d) 3.5 mg cm ⁻² .	29
12. Respuesta de VC de soluciones electrolíticas NaSO ₄ 0.05 M a pH 3 saturadas de O ₂ o N ₂ a empleando FG como electrodo de trabajo.	31
13. a) Producción de H ₂ O ₂ durante 30 min empleando el cátodo de FC/NH como electrodo de trabajo y b) producción de H ₂ O ₂ normalizada en base a la cantidad de NH.	32
14. Superficie del FG/PTFE, a) fotografía de una gota de agua sobre FG/PTFE y b) ángulo de contacto de la superficie del cátodo con PFTE.	36

15. Curvas de decoloración de AM, con burbujeo de aire en la solución y sin presencia de Fe^{2+} . Cuando el cátodo se encuentra flotando (◆) y cuando se encuentra hundido (▼).	38
16. Curvas de decoloración de AM, con burbujeo de aire en la solución y con presencia de Fe^{2+} . Cuando el cátodo se encuentra flotando (■) y cuando se encuentra hundido (●).	39
17. Curvas de decoloración de AM, con burbujeo de N_2 en la solución y con presencia de Fe^{2+} . Cuando el cátodo se encuentra flotando (◆) y cuando se encuentra hundido (■).	41
18. Curvas de decoloración de AM, sin burbujeo en la solución y con presencia de Fe^{2+} . Cuando el cátodo se encuentra flotando (★) y cuando se encuentra hundido (●).	42
19. Curvas de decoloración de AM, con presencia de Fe^{2+} en la solución. Cuando el cátodo se encuentra flotando sin burbujeo (★), con burbujeo de aire (■) y con burbujeo de N_2 (◆).	43
20. Rutas de degradación de SMX propuestas por Qin y col. (2023).	45
21. Espectro de UV-Visible de las muestras tomadas de la degradación de SMX.	46
22. Cromatogramas de HPLC medidos en la degradación EF de SMX (3.1 min) empleando el cátodo de FG/NH/PTFE con burbujeo de aire, a los a) 0 min, b) 60 min y c) 180 min.	47
23. Degradación de SMX, a) midiendo la absorbancia del fármaco a 270 nm y b) cuantificando la concentración por HPLC.	48
24. Ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético de primer orden. El logaritmo natural de [SMX] vs t.	50

RESUMEN

El uso excesivo de antibióticos ha generado un problema de contaminación en los cuerpos de agua, siendo uno de ellos el sulfametoxazol (SMX). Su presencia puede afectar el equilibrio del ecosistema, lo que representa un riesgo para la salud humana, ya que los métodos tradicionales de tratamiento de aguas no pueden eliminarlo de manera efectiva. Para su degradación, actualmente, se han implementado procesos avanzados de oxidación (PAO) como el proceso electro-Fenton (EF). Esta aproximación consiste en la electrogeneración *in-situ* de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que en presencia de iones ferroso produce radicales hidroxilo ($\cdot OH$), mismos que son empleados para la degradación de contaminantes orgánicos, en este caso, el SMX. En el proceso EF, los materiales de carbono, como el fieltro de grafito (FG), han sido ampliamente utilizados como cátodos para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO) vía 2 electrones. Con la finalidad de incrementar el área electroactiva e hidrofobicidad del FG, en el presente proyecto se realizaron modificaciones a la superficie del cátodo, empleando negro de humo (NH) y politetrafluoroetileno (PTFE). El sustrato de carbono con una proporción de 1.5 mg cm^{-2} de NH, presentó la mayor tasa de producción H_2O_2 por cada mg de NH ($0.220 \text{ mM de } H_2O_2$), cuando se aplicaron $-0.9 \text{ V vs Ag|AgCl}$ durante 30 min. La implementación de un cátodo de FG/NH/PTFE en el proceso EF, permite remover o eliminar de manera efectiva el SMX; alcanzando una degradación del 91% al aplicar potencial durante 180 min.

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad nos enfrentamos a importantes desafíos relacionados con la calidad y disponibilidad del agua. Debido a las actividades antropogénicas se ha detectado la presencia de contaminantes emergentes (CE) en cuerpos de agua, lo que representa una amenaza para los ecosistemas y la salud de la población. Dentro de estos contaminantes está el sulfametoxazol (SMX), el cual se encuentra dentro del grupo de los antibióticos de sulfonamida, que es ampliamente utilizado para el tratamiento de infecciones respiratorias y del tracto urinario.

Debido a que estos contaminantes son persistentes a procesos convencionales, como el tratamiento biológico por plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), resulta imprescindible la existencia de métodos que permitan la eliminación de dichos contaminantes. En este contexto se puede implementar un proceso avanzado de oxidación (PAO), que al estar basado en la generación *in situ* de especies oxidantes muy reactivas y no selectivas como los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), permiten la degradación de contaminantes como el SMX. Uno de estos procesos es el electro-Fenton (EF), el cual resuelve el problema de almacenamiento y manipulación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) del proceso Fenton tradicional. Además, el proceso EF ha demostrado ser efectivo para la degradación de productos farmacéuticos (PF) y otros CE.

En el proceso EF el material catódico a emplear juega un papel muy importante puesto que sus propiedades van a tener un efecto sobre la eficiencia de la reacción de reducción de oxígeno (RRO). En esta investigación se busca desarrollar un cátodo de fieltro de grafito (FG) al cual se le realizarán modificaciones, se incorporará en una de sus superficies negro de humo (NH) y en la otra politetrafluoroetileno (PTFE), con la finalidad de incrementar el rendimiento de la reacción.

El NH brindará un aumento en el área electroactiva y el PTFE dará flotabilidad al electrodo eliminando la limitación de oxígeno disponible en la superficie del electrodo para llevar a cabo la RRO. Esto resultará en una mayor cantidad de H_2O_2

electrogenerado y en la posibilidad de degradar SMX en solución acuosa empleando el proceso EF.

Este estudio busca ofrecer nuevos conocimientos sobre el diseño y desarrollo de materiales catódicos para ser empleados para la degradación de SMX, así como para otros antibióticos y CE. Permitiendo tener una nueva alternativa para implementar en un reactor de tratamiento de aguas.

II. ANTECEDENTES

II.1. El agua y su problemática

El agua es un recurso esencial para el bienestar humano y un medio ambiente saludable. Actualmente la demanda de agua se encuentra superada por crecimiento demográfico, provocando que la mitad de la población mundial sufra de escasez al menos durante un mes al año (Naciones Unidas, 2023b).

Esta problemática se encuentra contemplada en el Objetivo de Desarrollo Sostenible 6 de las Naciones Unidas que busca la disponibilidad y la gestión sostenible del agua para todas las personas (Naciones Unidas, 2023b). La disponibilidad de este recurso esta intrínsecamente vinculada a la calidad del agua, puesto que la contaminación de los cuerpos de agua puede imposibilitar su utilización. Por lo tanto, para mejorar la calidad del agua es necesario minimizar el vertido de sustancias y materiales tóxicos o peligrosos y reducir a la proporción de aguas residuales sin tratar (Naciones Unidas, 2023b; WWPA, 2017).

II.2. Aguas residuales

En informes de las Naciones Unidas se define como aguas residuales a “una combinación de uno o más de los siguientes: efluentes domésticos que consisten en aguas negras (excremento, orina y lodos fecales) y aguas grises (aguas servidas de lavado y baño); agua de establecimientos comerciales e instituciones, incluidos hospitales; efluentes industriales, aguas pluviales y otras escorrentías urbanas; y escorrentías agrícola, hortícola y acuícola” (United Nations Environment Programme, 2023).

Frecuentemente es reportado que la composición de las aguas residuales es aproximadamente 99 % agua y un 1 % sólidos en suspensión, coloides y disueltos. Lógicamente la composición exacta varía dependiendo la fuente, por lo que puede presentar distintos tipos de contaminantes en concentraciones variables (WWPA, 2017).

En el 2020 se estimó que el 44% de las aguas residuales domésticas del mundo se vertieron al medio ambiente sin ser tratadas de manera segura. Esto provoca contaminación de las aguas superficiales, suelo y aguas subterráneas y, a su vez, puede tener consecuencias negativas en el medio ambiente, la salud humana e incluso efectos en la economía (Naciones Unidas, 2023a).

En México, se reporta una tasa de tratamiento de aguas residuales del 54 %; sin embargo, no todas las PTAR se encuentran en funcionamiento. Esto se debe a diversos factores, por ejemplo, que la tecnología que se emplea en nuestro país requiere un alto consumo de energía eléctrica, así como también una inadecuada y/o falta de planificación de gestión y reutilización de aguas residuales. Como consecuencia en los cuerpos de agua se produce eutrofización, pérdida de hábitat, aumento de contaminantes tóxicos, entre otros (de Anda y Shear, 2021).

II.3. Contaminantes emergentes

Los CE pueden ser definidos, en términos generales, como cualquier producto químico sintético o natural, así como también cualquier microorganismo con potenciales o presuntos efectos adversos sobre la salud humana y el ambiente, que generalmente no se encuentran bajo regulación rutinaria por la legislación nacional o internacional (Krishnakumar y col., 2022; UNESCO, 2020).

Cabe señalar que el término “emergente” no solo aplica para contaminantes que se incorporan o se están detectando recientemente en el medio ambiente; puede ser empleado para aquellos cuyo origen, ruta al ser humano o técnica de tratamiento ha cambiado. En este sentido, este término se atribuye a aquellas sustancias que no se consideraban un problema ambiental, pero la conciencia y preocupación están surgiendo en las comunidades internacionales por los riesgos previsibles, probables o reales para la salud humana y el medio ambiente (Gogoi y col., 2018; Scaria y col., 2021).

II.3.1. Clasificación de los CE

Los CE pueden ser clasificados de varias maneras diferentes, puesto que aún no se tiene una clasificación general reconocida internacionalmente. Pueden ser catalogados según sus propiedades químicas, su origen, su destino y los mecanismos implicados en sus acciones (Gogoi y col., 2018; Shahid y col., 2021).

De acuerdo con Gogoi y colaboradores (2018) la clasificación de los CE puede conceptualizarse en tres categorías amplias:

- 1) Productos farmacéuticos (PF)
- 2) Productos de cuidado personal (PCP)
- 3) Compuestos disruptores endocrinos (CDE)

Sin embargo, no se limita a la clasificación anterior, ya que también pueden ser incluidos biocidas, químicos industriales, surfactantes, nanomateriales, metabolitos, etcétera (Cuadro 1) (Gogoi y col., 2018; Shahid y col., 2021).

Cuadro 1. Categorías de CE (Shahid y col., 2021).

Categoría de CE	Subcategorías
Productos de cuidado personal	Repelentes de insectos, almizcle sintético, agentes bloqueadores solares/filtros UV.
Productos farmacéuticos	Medicamentos antiinflamatorios no esteroides, antidepresivos, antibióticos, anticonvulsivos y hormonas.
Compuestos disruptores endocrinos	Bisfenol, xenohormonas y ftalatos.
Compuestos regulados	Pesticidas e hidrocarburos poliaromáticos.
Biocidas	Herbicidas, fungicidas y molusquicidas.
Químicos industriales	Plastificantes y retardantes de fuego.
Sustancias perfluoroalquiladas	Ácidos perfluorocarboxílicos y perfluorosulfónicos.
Surfactantes	Tensioactivos iónicos y no iónicos.

Otra manera de catalogar los CE es la que expone Gwenzi, W. (2022) empleando cuatro grupos focales:

- 1) Productos químicos orgánicos sintéticos: Este conjunto corresponde a una amplia variedad de productos industriales y de consumo, incluyendo drogas ilícitas, PCP, PF, disolventes, plastificantes, tensioactivos, retardantes de llama, fragancias y aditivos químicos alimentarios como colorantes o tintes (Gwenzi, 2022).
- 2) Microplásticos: Este grupo, en un concepto amplio, incluye varios tipos de desechos plásticos. Una definición generalmente aceptada considera microplásticos a una matriz polimérica sintética con un tamaño de partícula menor a 5 mm (Gwenzi, 2022; Krishnan y col., 2023).
- 3) Genes y bacterias resistentes a antibióticos y antimicrobianos: En esta categoría se agrupan los organismos patógenos, como bacterias, virus, hongos, entre otros, que tienen o desarrollan la capacidad para eludir los mecanismos que utilizan los medicamentos contra ellos (Christaki y col., 2020; Gwenzi, 2022).
- 4) Elementos de tierras raras con aplicaciones en alta tecnología: Se incluyen los lantánidos desde el lantano (La) hasta el lutecio (Lu), así como otros elementos, como el escandio y el itrio, que cuentan con propiedades fisicoquímicas y aplicaciones industriales similares. Su creciente uso en la producción de dispositivos electrónicos y sistemas de ingeniería avanzada se acompaña de un relativo aumento en el medio ambiente como un CE (Gwenzi, 2022; Gwenzi y col., 2018).

Al crecer la aplicación de los productos o procesos que involucran los CE, también lo hace la contaminación, puesto que los CE pueden ingresar al medio ambiente de varias maneras y fuentes (Cuadro 2). Un ejemplo son los efluentes de las PTAR convencionales que no cuentan con tecnología para la remediación de CE contribuyendo a su propagación (Shahid y col., 2021).

Cuadro 2. Contaminantes emergentes y sus principales fuentes en sistemas acuáticos (Gwenzi, 2022; Shahid y col., 2021).

CE	Fuentes
Productos químicos orgánicos sintéticos	Higiene y cuidado personal humano, agricultura, industria cárnica e industrias manufactureras, entre otras. Efluentes de plantas de tratamiento de aguas, lixiviados de vertederos y agua superficial.
Microplásticos	Descomposición o fragmentación de plásticos. Industrias y bienes de consumo específicos.
Genes y bacterias resistentes a antibióticos y antimicrobianos	Efluentes provenientes de la industria farmacéutica, hospitales y centros de salud, industria ganadera y aguas residuales domésticas.
Elementos de tierras raras	Fuentes naturales (geológicas) y antropogénicas como la industria minera, plantas de reciclaje y residuos electrónicos.

Cabe recalcar que existen múltiples maneras de catalogar los CE con diferentes enfoques puesto que aún no se tiene una clasificación genérica.

El punto siguiente es, en cualquier caso, un tipo aceptado de CE que ocupa un lugar preponderante en cualquier clasificación, debido a que los PF se han empleado amplia y progresivamente, y causan importantes consecuencias para el ecosistema.

II.4. Productos farmacéuticos

La presencia de PF se ha detectado en aguas subterráneas, aguas superficiales, suelos y PTAR. Entre los PF encontrados tenemos una amplia variedad de antibióticos utilizados tanto en medicina humana como veterinaria, medicamentos con y sin prescripción médica, y también algunas hormonas y esteroides (Chaturvedi y col., 2021; Gogoi y col., 2018). Se ha descubierto que las PTAR no eliminan eficientemente dichos contaminantes. De hecho, en América Latina la principal fuente de PF en los cuerpos de agua son las aguas residuales. Por ende, se vuelve imperativo destinar esfuerzo y recursos al desarrollo de tecnologías de tratamiento

eficientes y asequibles, así como también una adecuada gestión de las aguas residuales (Chaturvedi y col., 2021; Valdez-Carrillo y col., 2020).

Los antibióticos son particularmente importantes puesto que su uso excesivo y no regulado en acuicultura, agricultura, veterinaria y aplicación humana plantea una amenaza significativa para el medio ambiente. Su presencia persistente provoca el desarrollo de bacterias resistentes a los antibióticos (BRA) y genes resistentes a los antibióticos (GRA). Estos representan un alto riesgo, debido a que se estima que la resistencia a los antimicrobianos podría provocar alrededor de 10 millones de muertes al año en 2050 (Chaturvedi y col., 2021; Koch y col., 2021). De entre los antibióticos de uso más frecuente y mayor producción y consumo, es posible encontrar el SMX.

II.4.1. Sulfametoxazol

El SMX (Figura 1) es un antibiótico de sulfonamida, empleado principalmente para el tratamiento de infecciones del tracto urinario y respiratorio, que puede ser identificado con frecuencia en ambientes acuáticos donde favorece la formación de BRA y GRA, representando una amenaza para el ecosistema y la salud (Li y col., 2020; Zou y col., 2022).

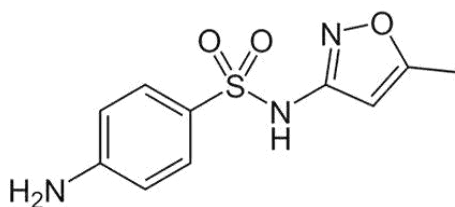


Figura 1. Fórmula estructural del SMX.

Las sulfonamidas presentan una escasa biodegradabilidad; debido a esto, los procesos tradicionales de tratamiento de aguas residuales tienen una reducida eficiencia de eliminación de SMX, y por esta razón resulta importante buscar nuevos

métodos rentables y efectivos para la eliminación de este contaminante (Fu y col., 2022; Zou y col., 2022).

En México, el SMX ha sido encontrado en aguas subterráneas, aguas superficiales, aguas residuales y en efluentes de PTAR, en concentraciones que van desde los 76 hasta los 6350 ng/L (Cuadro 3) (Aguilar-Aguilar y col., 2023).

Cuadro 3. Concentraciones de SMX reportadas en algunas partes de México.

Concentración reportada (ng/L)	Matriz	Localización geográfica	Referencia
76 – 222	Agua superficial	Morelos	(Rivera-Jaimes y col., 2018)
2.08 – 6350	Aguas subterráneas y aguas residuales	Hidalgo	(Lesser y col., 2018)
3462.1	Efluentes de plantas de tratamiento	Hidalgo	(Garduño-Jiménez y col., 2023)
3344.5	Agua superficial	Hidalgo	

II.5. Procesos avanzados de oxidación (PAO)

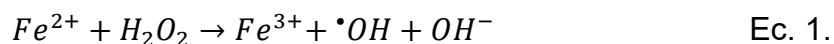
En este contexto, los PAO han demostrado ser potencialmente efectivos en la degradación de antibióticos (Li y col., 2020). Estos se basan en la generación *in situ* de oxidantes fuertes para la oxidación de compuestos orgánicos, dentro de los que se encuentran procesos basados en la producción de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), que constituyen la mayoría de los POA disponibles, pero también se incluyen procesos basados en otras especies oxidantes que favorecen la formación de radicales sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) o cloro ($\text{Cl}\cdot$), los cuales se enlistan en función a su potencial de oxidación en el Cuadro 4. Siendo el $\cdot\text{OH}$ un potente oxidante capaz de destruir de forma no selectiva la mayoría de los contaminantes orgánicos y organometálicos hasta su completa mineralización en dióxido de carbono (CO_2), iones inorgánicos y agua, con un potencial de oxidación de 2.8 V vs Electrodo normal de hidrógeno (ENH), solo superado por el flúor con 3.0 V vs ENH (Ma y col., 2021; Miklos y col., 2018).

Cuadro 4. Potenciales de oxidación de algunos oxidantes comunes (Guerra-Rodríguez y col., 2018; Hilles y col., 2019).

Especie oxidante	Potencial de oxidación (V vs. ENH)
Flúor (F ₂)	3.0
Radical hidroxilo ([•] OH)	2.8
Radical sulfato (SO ₄ ^{•-})	2.6
Ozono (O ₃)	2.1
Persulfato (S ₂ O ₈ ²⁻)	2.1
Peroximonosulfato (HSO ₅ ⁻)	1.8
Peróxido de hidrogeno (H ₂ O ₂)	1.8
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1.7
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1.5
Cloro (Cl ₂)	1.4

II.5.1. Proceso Fenton

Uno de los PAO más estudiados es el proceso Fenton, fue descubierto por Henry John Horstman Fenton en 1876. En este, a partir de H₂O₂ en presencia de ion ferroso (Fe²⁺) y en condiciones acidas, se genera el radical [•]OH (Ec. 1). El hierro actúa como catalizador con máxima actividad catalítica a pH=3, debido a la precipitación de oxihidróxido férrico a un valor de pH más alto (Miklos y col., 2018; Pimentel y col., 2022)



Es un proceso de simple operación y con alta eficiencia, además no necesita que se aporte energía, lo que hace que tenga una amplia aplicación en el tratamiento de aguas. Sin embargo, existen desventajas como la acumulación de lodos de hierro, el alto costo y los riesgos relacionados con el almacenamiento y transporte de H₂O₂, y el bajo pH de funcionamiento (Jiao y col., 2020a; Sirés y Brillas, 2017).

II.5.2. Proceso Electro-Fenton

Una alternativa al proceso Fenton clásico es el proceso EF, que consiste en la electrogeneración *in-situ* de H₂O₂, por medio de la RRO vía dos electrones (Ec. 2), que en presencia de iones ferroso producen radicales hidroxilos (Pérez y col., 2019; Sirés y Brillas, 2017).



Al generar H₂O₂ *in situ* y bajo demanda, se evitan los problemas relacionados con la adquisición, transporte, almacenamiento y/o manipulación de este compuesto presentes en el proceso Fenton convencional (Pérez y col., 2019).

II.6. Filtro de grafito como cátodo en EF.

En el proceso EF, el cátodo que se emplea tiene un papel esencial puesto que determina el mecanismo electrocatalítico y la cinética donde el Fe³⁺ se reduce a Fe²⁺, y en donde también se dará la RRO (Chen y col., 2019).

Los materiales de carbón han sido ampliamente aplicados como cátodos, entre los cuales se han reportado los electrodos de grafito, carbón vítreo reticulado, filtro de carbón (FC), FG, esponja de carbón, nanotubos de carbono (NTC) y fibra de carbón activado (FCA). De entre estos, destaca el FG debido a su gran superficie activa, buena conductividad eléctrica, disponibilidad comercial, fácil adquisición y reducción efectiva de Fe³⁺ (Pan y col., 2020; Yu y col., 2015). Al mismo tiempo, su producción de H₂O₂ puede no ser satisfactoria, por lo que para aumentarla se aplican modificaciones al cátodo para mejorar el rendimiento del proceso EF (M. Zhou y col., 2017).

II.7. Modificación del cátodo para mejorar el rendimiento de EF

Al estar estrechamente ligadas las propiedades del cátodo a la producción de H₂O₂, se ha optado por realizar diversos tipos de modificaciones con la finalidad de mejorar

la actividad electroquímica. Para lograrlo, se han reportado métodos como tratamiento térmico, pretratamiento con plasma, tratamiento con ácido, dopaje, oxidación química y electroquímica (M. Zhou y col., 2017).

Dichos métodos han mejorado el rendimiento catódico en base a dos enfoques: aumentar la conductividad del cátodo para incrementar la velocidad de transferencia de electrones y/o modificar la superficie del cátodo, aumentando el área electroactiva, para potenciar la eficiencia de la RRO (Gao y col., 2022).

En el Cuadro 5 se enlistan una serie de artículos en los que se han empleado materiales de carbón modificados como cátodos para degradar de manera efectiva algunos CE y PF por medio de EF. Dentro de estos, cabe destacar el uso del NH y PTFE, que por sus propiedades fisicoquímicas incrementan la producción de H₂O₂ del cátodo al modificar su superficie.

El NH es un material a base de carbono que tiene una gran área superficial, excelente conductividad eléctrica, se dispersa en solventes, y además de incrementar el área superficial también puede incrementar la cinética de transferencia de electrones que incrementaría la actividad electroquímica del material soporte (Burnat y col., 2022). Por su parte, el PTFE tiene propiedades hidrofóbicas que al entrar en contacto con un material poroso como el FG forma canales hidrofóbicos permitiendo un fácil acceso de oxígeno a los sitios activos en la superficie del cátodo (Hamdan y Abdullah, 2022).

El PTFE, al generar una superficie hidrofóbica que brinde flotabilidad al electrodo, favorece la tasa de producción de H₂O₂. Esto se debe a que una limitante importante de la RRO es la solubilidad del oxígeno en fase acuosa, aproximadamente 1×10^{-3} mol L⁻¹, mientras que en la atmósfera la concentración de este es alrededor de 45 veces mayor. Así que al emplear de manera directa el aire para la electrogeneración de H₂O₂, mejora la eficiencia del proceso EF (W. Zhou y col., 2018).

Cuadro 5. Cátodos de materiales carbonosos modificados y empleados en EF.

Cátodo	Tasa de producción de H ₂ O ₂	Contaminante	Eficiencia	Referencia
FC (tratado térmicamente)	24.6 mg L ⁻¹	Paracetamol	94% de carbono orgánico total (COT) después de 10 h	(Le y col., 2016)
FG/NTC/NH	309.0 mg L ⁻¹	Amoxicilina	Degradación del 97.5% después de 120 minutos	(Pan y col., 2020)
FG/NTC/NH	10.73 mg h ⁻¹ cm ⁻²	Diclofenaco	Degradación del 99% después de 30 minutos	(Yu y col., 2018)
FCA/NH/PTFE	98 mg L ⁻¹	Naranja II	96.7% de COT después de 120 minutos	(Jiao y col., 2020b)
FG flotante	61.3 mg L ⁻¹	Ibuprofeno	78.3% de degradación en 120 minutos	(W. Zhou y col., 2018)

En resumen, el uso de PTFE permite la flotabilidad del electrodo y el NH aumenta el área superficial promoviendo la RRO.

III. HIPÓTESIS

La incorporación de NH y PFTE sobre cátodos de fieltro de grafito (FG) resultará en una mayor cantidad de H₂O₂ electrogenerado y en la posibilidad de degradar SMX en solución acuosa mediante el proceso EF.

IV. OBJETIVOS

IV.1. Objetivo general

Aumentar la actividad electroquímica del FG modificándolo con NH y PTFE para ser empleado como cátodo en el proceso electro-Fenton.

IV.2. Objetivos específicos

- Diseñar, construir y caracterizar un cátodo de FG modificado con NH y PTFE, empleando voltamperometría cíclica (VC), microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), titulación de Boehm y medición de ángulo de contacto.
- Evaluar la producción de H_2O_2 empleando diferentes cantidades de NH soportadas en el FG a distintos potenciales.
- Caracterizar la decoloración de azul de metileno (AM), empleándola como molécula modelo, variando el suministro de oxígeno y la posición del cátodo en la celda electroquímica.
- Caracterizar la degradación de SMX empleando la configuración y condiciones con el mejor desempeño en la decoloración de AM.

V. METODOLOGÍA

V.1. Materiales

Se empleó FG WDF (Grupo ROOE, S. A. de C. V.). Para modificar la superficie del FG se utilizó NH (VULCAN XC72) y PTFE (Sigma-Alrich). El SMX, oxisulfato de titanio (IV) y Nafion 5% fueron adquiridos de Sigma-Alrich. El ácido nítrico 69 – 70 %, ácido sulfúrico, metanol, peróxido de hidrogeno, sulfato de sodio anhidrido y el sulfato de ferroso 7-hidratado fueron obtenidos de J. T. Baker. De Meyer se obtuvo el AM.

Las soluciones acuosas mencionadas en este estudio se prepararon utilizando agua desionizada obtenida a través de un sistema Millipore Milli-Q, con una conductividad de 18.2 MΩ cm a 25 °C.

V.2. Métodos

V.2.1. Modificación del electrodo con NH

El FG se colocó en HNO₃ al 10 % durante 120 h. Posterior a ese tiempo se retiró del ácido y se lavó con agua desionizada hasta obtener un pH de 3.5 y se secó durante 24 h a temperatura ambiente.

La tinta de NH se preparó dispersando 0.1 g en NH en 20 mL de una mezcla de isopropanol y agua (70:30) y se sónico durante 30 min. Después se adicionó 1.5 mL de Nafion al 5 % y nuevamente se sometió la mezcla a sonicación durante 60 min.

La tinta de NH se colocó de manera uniforme en el material (Figura 2.), hasta alcanzar la masa de NH deseada en la superficie: 0.5, 1.5, 2.5 y 3.5 mg cm⁻² (Pérez y col., 2017).

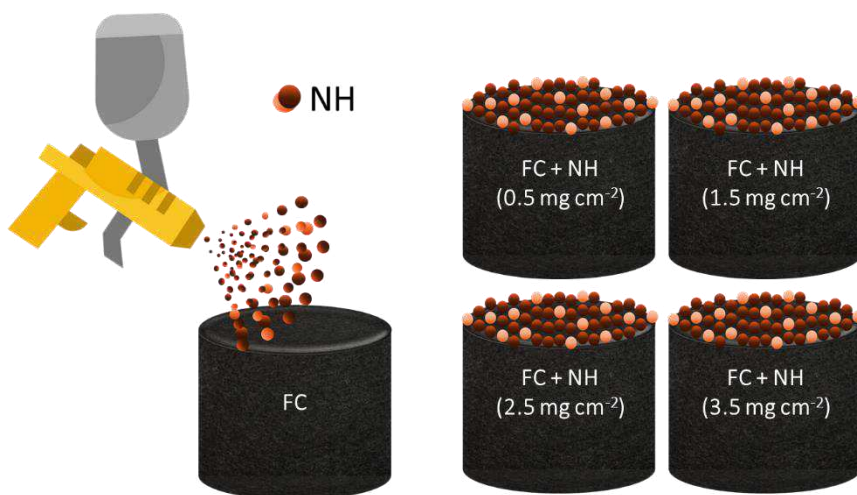


Figura 2. Representación gráfica del procedimiento de modificación del FG con NH.

V.2.2. Caracterización electroquímica

En una celda electroquímica de 150 mL se utilizó el FG/NH como electrodo de trabajo (WE), un electrodo de grafito como contraelectrodo (CE) y un electrodo de referencia de Ag|AgCl (RE), empleando como electrolito soporte de NaSO₄ 0.05 M a pH 3 (Figura 3).

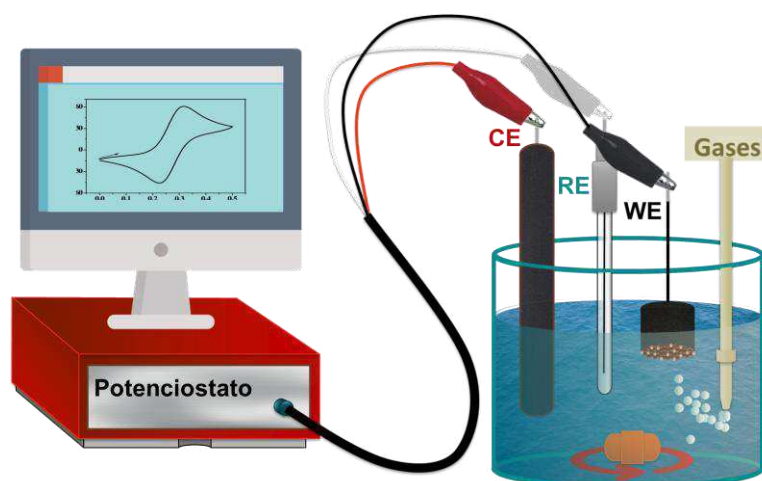


Figura 3. Montaje de la celda electroquímica.

Se evaluó la capacitancia electroquímica y área electroactiva de cada FG modificado con 0, 0.5, 1.5, 2.5 y 3.5 mg cm⁻² de NH utilizando la técnica de voltamperometría cíclica (VC) en una ventana de potencial de 0.1 V centrada en el potencial de circuito abierto (PCA) del sistema a 8 velocidades de barrido: 0.05, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 y 0.8 V s⁻¹ (McCrorry y col., 2013).

Para evaluar a qué potencial se lleva a cabo la RRO se realizaron voltamperometrías cíclicas (CV) en una ventana de potencial de 0.1 a -1.5 V a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ teniendo saturación de oxígeno o nitrógeno (Liu y col., 2017).

Se aplicaron los potenciales -0.55, -0.7 y -0.9 V vs Ag|AgCl para evaluar la producción de H₂O₂ durante 30 min del FG/NH 0.5, 1.5, 2.5 y 3.5 mg cm⁻² mientras se burbujeaba aire. La concentración de H₂O₂ se determina mediante el método espectrofotométrico de oxisulfato de titanio (IV) a una λ_{\max} = 408 nm (Pérez y col., 2017).

V.2.3. Modificación del electrodo con PTFE

Se preparó una solución con 5 mL de PTFE 60 % en peso en 25 mL de una mezcla de isopropanol y agua (1:10). Empleando un aerógrafo se colocó 0.1 g cm⁻² sobre la cara opuesta a la que se aplicó el NH del material con mejor eficiencia electroquímica determinado en los pasos anteriores (Figura 4). Posteriormente se colocó en la estufa a 360°C durante 1 hora (Pérez y col., 2017).

V.2.4. Caracterización fisicoquímica

Para conocer las características fisicoquímicas de la superficie con NH se empleó EDS y titulación Boehm con la finalidad de conocer la composición química (Goertzen y col., 2010); MEB para obtener imágenes de la superficie, mientras que para la superficie con PTFE se utilizó un instrumento de medición de ángulo de contacto para determinar si se trata de una superficie hidrofóbica (Zhang y col., 2020).

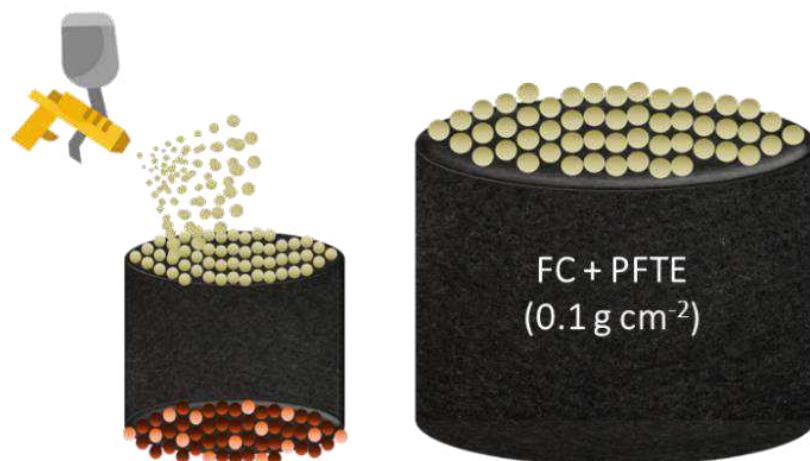


Figura 4. Representación gráfica del procedimiento de modificación del FG/NH con PTFE.

V.2.5. Decoloración de azul de metileno como molécula modelo

Los experimentos de degradación se realizaron con el cátodo de FG/NH/PTFE en la celda mencionada en la parte V.2.2., empleando una concentración de 20 mg L^{-1} de AM. Se aplicó durante un tiempo de 30 min el potencial con mayor producción de H_2O_2 . La decoloración se monitoreó mediante la disminución de la absorbancia a 664 nm empleando un espectrofotómetro UV-Vis (Soto y col., 2020).

Se realizó la degradación de cuatro maneras distintas. La primera fue por aplicación de potencial donde la solución se encontraba saturada de N_2 y en presencia de 0.8 mM de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La segunda fue degradación por H_2O_2 , donde la solución se saturó con O_2 . La tercera fue por EF, la solución se encontraba saturada de O_2 y en presencia de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. En los tres casos se burbujeó el gas correspondiente durante todo el experimento, mientras que en el última configuración no se empleó burbujeo, para observar la contribución del O_2 disponible en la atmósfera.

En todos los experimentos se evaluaron dos formas de acomodo del cátodo de FG/NH/PTFE sumergido y flotando en la solución (Qin y col., 2023). Dando un total de ocho escenarios diferentes (Figura 5.).

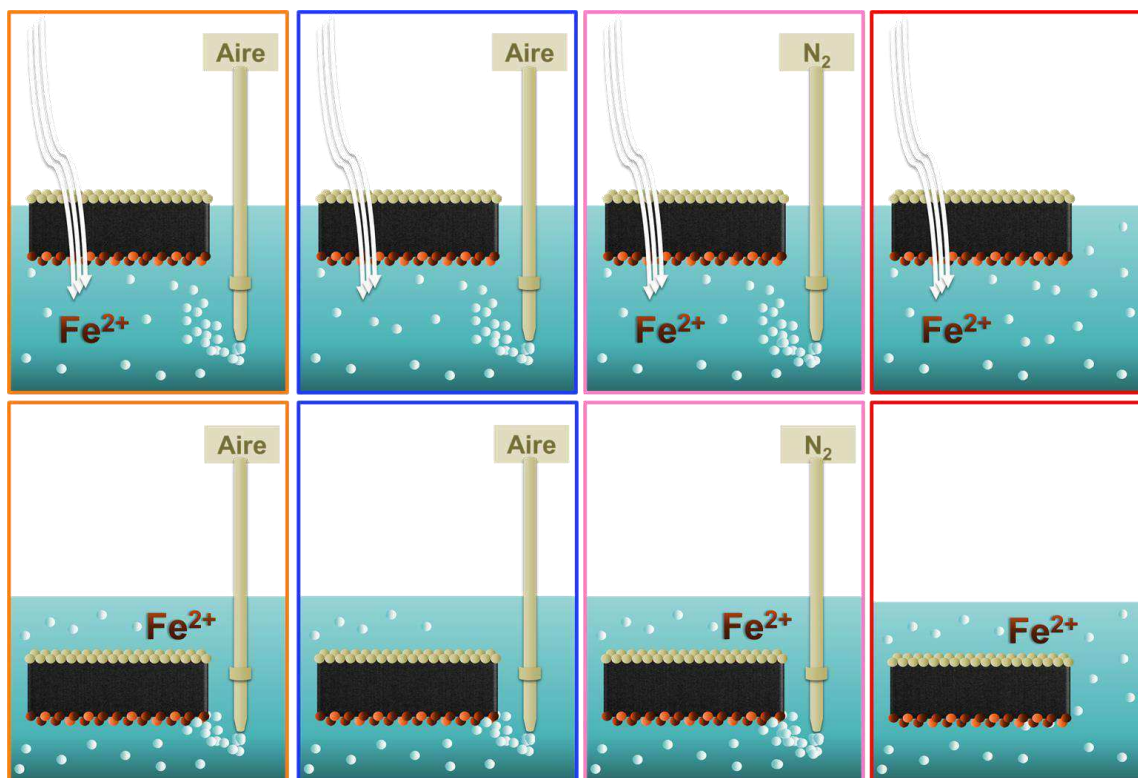


Figura 5. Configuraciones empleadas para la decoloración de AM.

V.2.6. Degradación de SMX

Se realizó la degradación de SMX, a una concentración inicial de 100 mg L⁻¹, empleando la configuración con un mejor desempeño en la decoloración de AM determinada en el punto anterior.

El experimento de degradación se llevó a cabo durante un tiempo de 3 h, se extrajeron muestras de 2 mL cada 30 min. Las muestras fueron filtradas empleando un filtro de nylon de 0.45 µm (Milli pore®) posteriormente con la finalidad de detener

la reacción Fenton se adicionó acetonitrilo. La degradación de SMX se siguió mediante un instrumento de HPLC equipado con una columna Zorbax Eclipse C-18 (5 μm , 150 mm X 3.8 mm) y un detector de fotodiodos en serie (PDA). La longitud de onda de detección empleada fue de 270 nm (Xu y col., 2019). La fase móvil consistió en acetonitrilo y una solución 10 mM de KH_2PO_4 a $\text{pH}= 3.0$, con una proporción 40:60 (v/v), la velocidad de flujo 0.6 mL min^{-1} y la temperatura de la columna de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Qin y col., 2023).

V.3. Diseño experimental

El diseño experimental (Figura 6.) inicia con el pretratamiento del FG para homogenizar sus características. Posteriormente se realizó la modificación de una de sus superficies con NH, empleando 4 cantidades distintas. A esta superficie se le realizó una caracterización electroquímica, determinando capacitancia, área electroactiva, potencial de la RRO y producción de H_2O_2 .

A partir de los resultados de la caracterización electroquímica se determinó cual es el material con el mejor desempeño y fue al que se le aplicó sobre la superficie opuesta el PTFE. Una vez elaborado el cátodo con ambas superficies modificadas se realizó una caracterización fisicoquímica.

El cátodo se implementó para la decoloración de AM como molécula modelo, empleando cuatro configuraciones con condiciones distintas y cada una con dos formas de acomodo diferentes, suministrando aire o nitrógeno. Con la configuración y condiciones adecuadas, se realizó la degradación de SMX y se dio seguimiento por medio de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés).

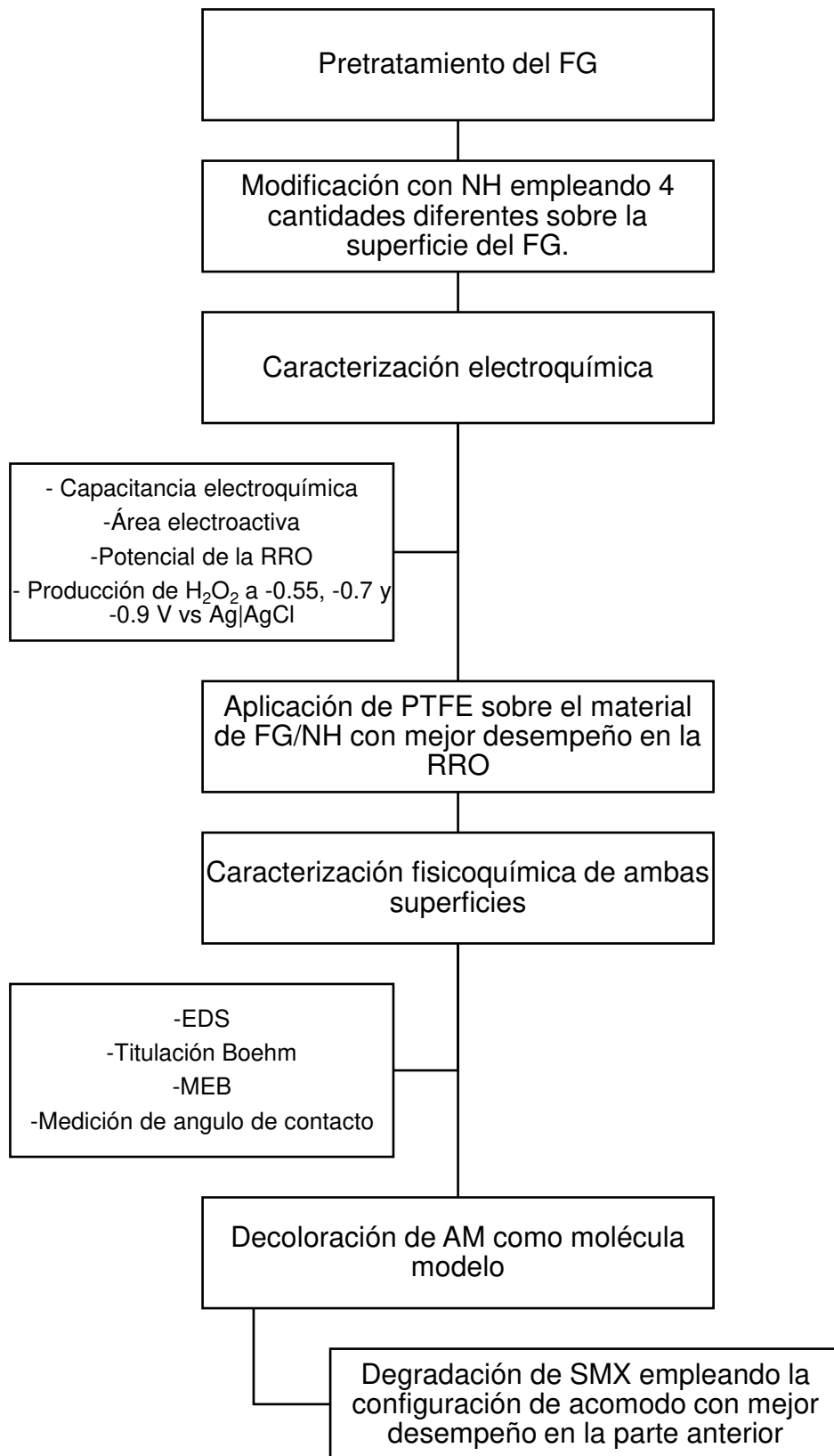


Figura 6. Diagrama de la estrategia experimental.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.1. Diseño y elaboración del cátodo de FG/NH/PTFE

Como se mencionó en la introducción, el material empleado como cátodo es muy importante para llevar a cabo el proceso EF, debido a que ahí es donde ocurre la RRO, es decir, donde el oxígeno se reduce para producir H_2O_2 . Al utilizar FG existen principalmente dos problemas:

- La concentración de oxígeno disponible en fase acuosa, aproximadamente $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (W. Zhou y col., 2018).
- La superficie electroactiva disponible para llevar a cabo la RRO.

En aras de contribuir a eliminar o disminuir estas desventajas, se diseñó un cátodo empleando FG, al cual en una de sus superficies se colocó una capa de PTFE y en la otra NH (Figura 7).

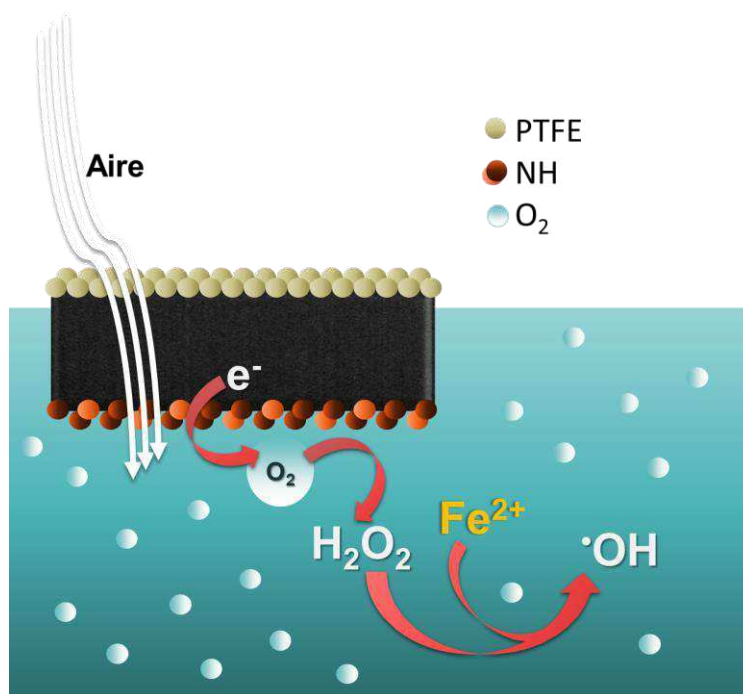


Figura 7. Representación gráfica del funcionamiento del electrodo de FG modificado con NH y PTFE.

El PTFE tiene la finalidad de generar una superficie hidrofóbica que permita la flotabilidad del electrodo y, aprovechando la porosidad del FG, el acceso al oxígeno de la atmósfera a los sitios activos del cátodo para que se lleve a cabo la RRO. Por su parte, el NH al ser un material con una gran área superficial, permitirá aumentar el área electroactiva y, de esta manera, incrementar la producción de H_2O_2 .

Considerando el grado de oxidación del FG, así como las propiedades del específicas tanto del NH como del PTFE, se elaboró el cátodo de FG/NH/PTFE siguiendo los pasos descritos en la metodología.

VI. 2. Caracterización del cátodo de FG modificado con NH

El FG fue tratado con HNO_3 , durante 120 h, con el propósito de oxidarlo y mantener la hidrofobicidad controlada, la cual está relacionada con una inadecuada actividad electroquímica en soluciones acuosas (Le y col., 2017).

Añadiendo NH se consigue aumentar la presencia de grupos oxigenados (GO) en la superficie del cátodo. Esto se debe a la existencia de grupos fenólicos y lactónicos en el NH, como lo demuestra la titulación Boehm (Figura 8a.), los cuales carece el FG antes de la modificación. En los resultados de EDS (Figura 8b.), se observa un incremento aproximadamente del 2% en el porcentaje atómico de oxígeno al realizar la adición de NH al FG; dicho aumento corresponde a la presencia de GO.

Los GO generan afinidad de las especies de oxígeno por el cátodo, lo que mejora la eficiencia de la RRO y la conductividad eléctrica. En consecuencia, promueven la electrogeneración de H_2O_2 (J.-M. Liu y col., 2020).

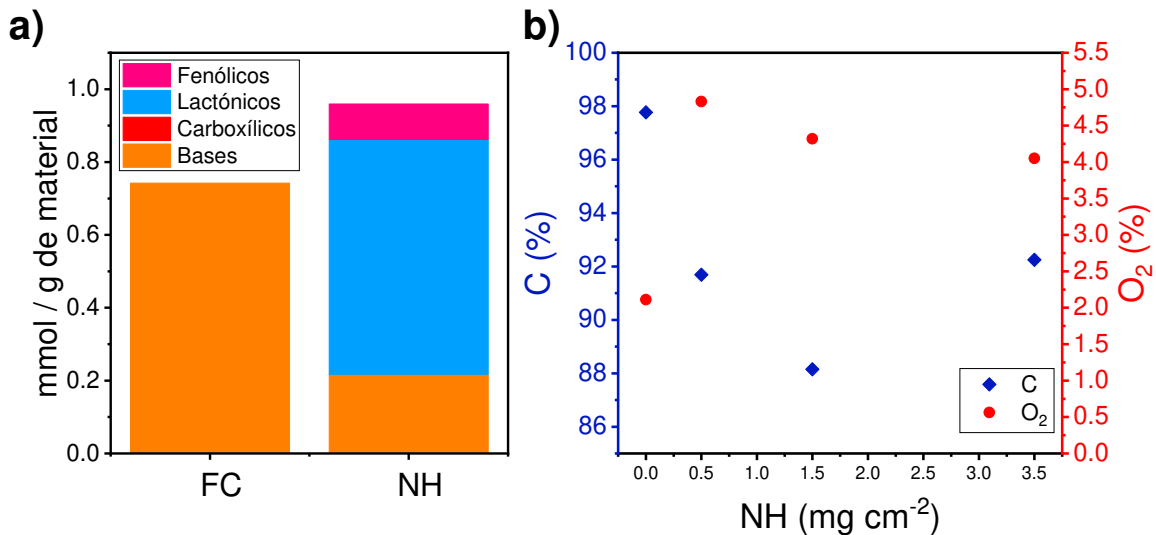


Figura 8. a) Grupos funcionales presentes en FG y en NH determinados mediante titulación BOEHM; b) porcentaje atómico de carbono y oxígeno en FC/NH obtenidos mediante EDS.

Otro factor importante al buscar mejorar el rendimiento de la RRO es área electroactiva (A_{ea}) del cátodo. Esta se refiere a la superficie total que está en contacto con el electrolito y que contribuye al proceso de transferencia de electrones (Zhang y col., 2020). El A_{ea} fue estimada a partir de la capacitancia de la doble capa (C_{DC}), cuando se impone un potencial en la región donde solo ocurre el cargado de la doble capa. Esta región suele ser una ventana de potencial de 0.1 V centrada en el PCA del sistema (McCrorry y col., 2013). A partir de VC a diferentes velocidades de barrido (v_b), se muestra un ejemplo en la Figura 9a, se grafica la corriente capacitiva (i_c) en el PCA contra la velocidad de barrido (Figura 9b). La pendiente de esta gráfica corresponde a la C_{DC} debido a que la i_c equivale al producto de v_b y de la C_{DC} , como lo muestra la Ec. 3 (Łukaszewski y col., 2016).

$$i_c = \frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dQ}{dE}\right) \left(\frac{dE}{dt}\right) = (C_{DC})(v_b) \quad \text{Ec. 3.}$$

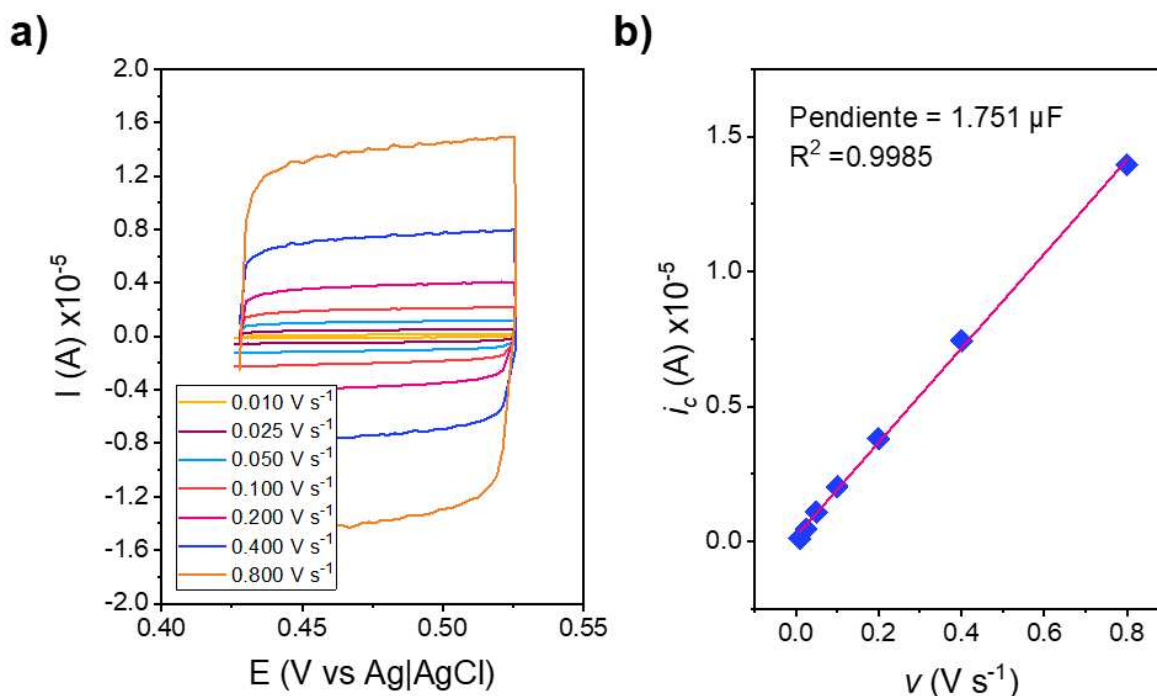


Figura 9. Mediciones de corriente capacitiva para determinar el área electroactiva del cátodo de FG/NH. a) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido; b) Corriente capacitiva medida a 0.476 V vs Ag|AgCl en función a la velocidad de barrido para el material de 0 mg cm^{-2} de NH.

El A_{ea} se calcula a partir de la Ec. 4, donde C_{ref} es un valor de referencia que corresponde a la capacitancia por unidad de área del material. El valor de C_{ref} es de 10.7 μFcm^{-2} para grafito (Pandolfo & Hollenkamp, 2006).

$$A_{ea} = \frac{C_{DC}}{C_{ref}} \quad \text{Ec. 4}$$

En el Cuadro 6 se muestran tabulados los valores de C_{DC} y del A_{ea} . En estos resultados, se puede observar que al colocar NH sobre la superficie del cátodo genera una mayor A_{ea} , así como también una mayor capacitancia. El FG/NH con una mayor A_{ea} es el de 3.5 mg cm^{-2} de NH. Sin embargo, el cátodo de 1.5 mg cm^{-2} de NH

consigue tener 2.4 veces el A_{ea} del FG sin NH y tener un área muy similar al de 2.5 mg cm⁻² de NH. Esto lo convierte en el que logra un mayor aumento en el A_{ea} por gramo de NH.

Cuadro 6. Capacitancia y área electroactiva del FG/NH

NH (mg cm ⁻²)	C _{DC} (μF)	A_{ea} (cm ²)
0	17.51	1.64 ± 0.08
0.5	23.16	2.16 ± 0.11
1.5	41.80	3.91 ± 0.20
2.5	41.29	3.86 ± 0.19
3.5	57.08	5.33 ± 0.26

El A_{ea} de un electrodo está directamente relacionada con la corriente faradaica observada durante un experimento electroquímico. Esta corriente es resultado de la transferencia de electrones durante una reacción redox en la interfaz entre el electrodo y la solución, y es proporcional a la cantidad de sustancia que se oxida o reduce. Al incrementar el A_{ea} , hay más lugares disponibles para que ocurran las reacciones electroquímicas, lo que conduce a una corriente faradaica más alta (Trachioti y col., 2023). Por lo tanto, es de esperar que exista una respuesta de corriente mayor al emplear los cátodos de FG/NH, puesto que hay una mayor número de sitios activos para que se produzca la RRO.

En la Figura 10 se puede observar que efectivamente todos los cátodos de FG/NH exhibieron una corriente más alta en comparación al no modificado. Estos datos indican que el añadir NH, la cantidad de sitios activos aumenta, lo que propicia una mayor conductividad y, en consecuencia, la actividad electroquímica del material soporte incrementa (Yu y col., 2015).

En la Figura 10 se aprecia que el FG/NH de 2.5 mg cm^{-2} de NH tiene una respuesta de corriente muy similar al de 3.5 mg cm^{-2} de NH, lo que se interpretaría como que el aumento en la cantidad de NH deja de tener un efecto positivo en la eficiencia de la RRO, es decir, la superficie del material se satura. La razón de este fenómeno puede ser identificada al observar la superficie del cátodo modificado, para esto se recurrió a MEB (Figura 11).

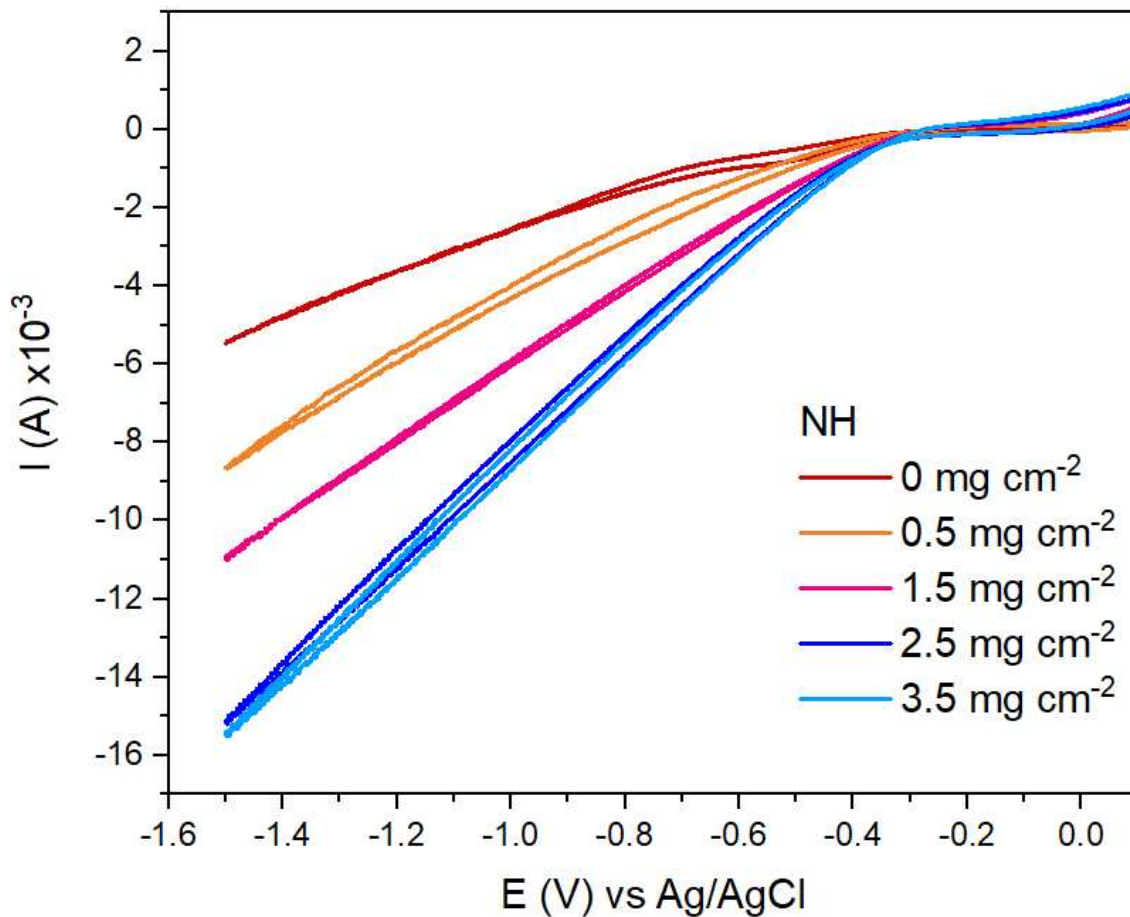


Figura 10. Respuesta de VC de soluciones electrolíticas NaSO_4 0.05 M a $\text{pH } 3$ saturadas de O_2 empleando el cátodo de FC/NH como electrodo de trabajo. Velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

En la Figura 11a se observa que el FG, antes de ser modificado, presenta una estructura de fibra limpia con tamaño uniforme. Sin embargo, al ir aumentando la cantidad de NH, la superficie se va recubriendo progresivamente. En el FG/NH de 0.5 mg cm^{-2} se comienzan a observar pequeños puntos o zonas cubiertas de NH, que en la imagen son visiblemente más blancas y brillantes (Figura 11b). El FG/NH de 1.5 mg cm^{-2} muestra una fibra más gruesa con un recubrimiento uniforme (Figura 11c), mientras que en el material de 3.5 mg cm^{-2} la distribución del NH no es homogénea y hay formación de agregados (Figura 11d).

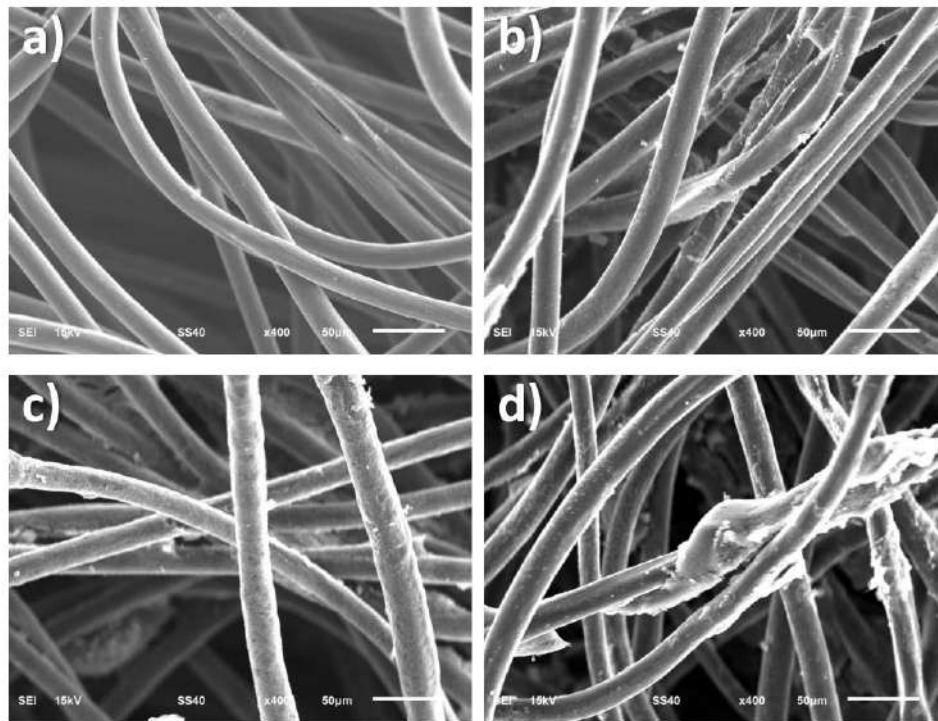


Figura 11. Imágenes de MEB del cátodo de FG/NH, a) 0 mg cm^{-2} , b) 0.5 mg cm^{-2} , c) 1.5 mg cm^{-2} y d) 3.5 mg cm^{-2} .

Es importante señalar la diferencia entre el área geométrica, el área real y el área electroactiva de un electrodo. La primera se refiere a la superficie física del electrodo definida por su forma y dimensiones, mientras que el área real considera factores

como la rugosidad y porosidad por lo que puede diferir sustancialmente de la geométrica. El A_{ea} de un electrodo es la porción del área real que participa activamente en la transferencia de electrones durante las reacciones electroquímicas.

Una vez bien definidos estos conceptos podríamos decir que al saturarse de NH la superficie del FG y darse la formación de agregados, estos generan un aumento en el área real del electrodo. Sin embargo, no propician una mejora en la electroactividad del cátodo, es decir, no incrementan el A_{ea} . Una vez que las partículas de NH se comienzan a depositar una sobre otra, es de esperar que el efecto de añadir o colocar una mayor cantidad de NH no sea el mismo sobre el área electroactiva que tenía en un inicio. Explicando lo observado en la Figura 10, donde los electrodos con una mayor cantidad de NH tienen respuestas de corriente muy similares.

Además del fenómeno de saturación, al haber agregados en la superficie del cátodo se podría generar la obstrucción de los poros del FG, dificultando o mostrando resistencia a la difusión del aire a través del cátodo, por lo que se vería afectado el rendimiento de la RRO. Pérez y col. (2017) reportó un fenómeno similar para un cátodo de tela de grafito, en el que, al tener altas cantidades de NH, el suministro de oxígeno a la interfaz gas-líquido-sólido se reduce drásticamente, lo que ralentiza la cinética general de la electrogeneración de H_2O_2 .

VI. 3. Desempeño del cátodo de FG/NH para la producción de H_2O_2

Para evaluar la producción de H_2O_2 del cátodo modificado con las distintas proporciones de NH, primero se determinó a partir de una VC el intervalo de potencial en el que se da la RRO. Como se puede ver en la respuesta de la VC en la Figura 12, al aplicar un potencial de -0.7 V vs Ag|AgCl al cátodo de FG en una solución saturada de O_2 da como resultado la RRO vía $2 e^-$, a este potencial se observa el pico catódico correspondiente a esta reacción.

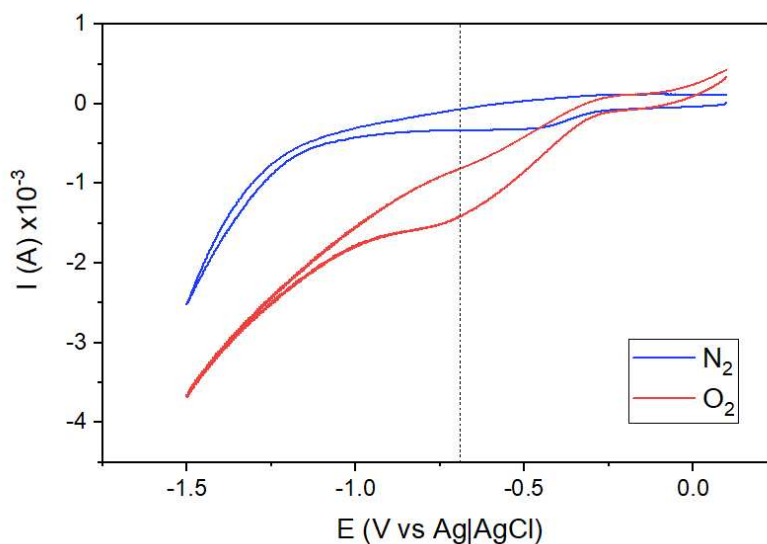


Figura 12. Respuesta de VC de soluciones electrolíticas NaSO_4 0.05 M a pH 3 saturadas de O_2 o N_2 a empleando FG como electrodo de trabajo. Velocidad de exploración 50 mV s^{-1} .

Es por lo que se evaluó un potencial por arriba de este valor, $-0.55 \text{ V vs Ag|AgCl}$ donde aproximadamente inicia el pico catódico, y un potencial por debajo, $-0.9 \text{ V vs Ag|AgCl}$, donde aproximadamente termina el pico catódico.

En la Figura 13a se observa la producción de H_2O_2 aplicando los tres distintos potenciales antes mencionados. Se obtuvo que la mayor producción de H_2O_2 para los cátodos de FG/NH de 1.5 y 2.5 mg cm^{-2} fue de 0.358 mM y 0.428 mM , respectivamente, aplicando $-0.9 \text{ V vs Ag|AgCl}$. Mientras que para el FG/NH de 3.5 mg cm^{-2} , su producción máxima fue de 0.567 mM al aplicar $-0.7 \text{ V vs Ag|AgCl}$.

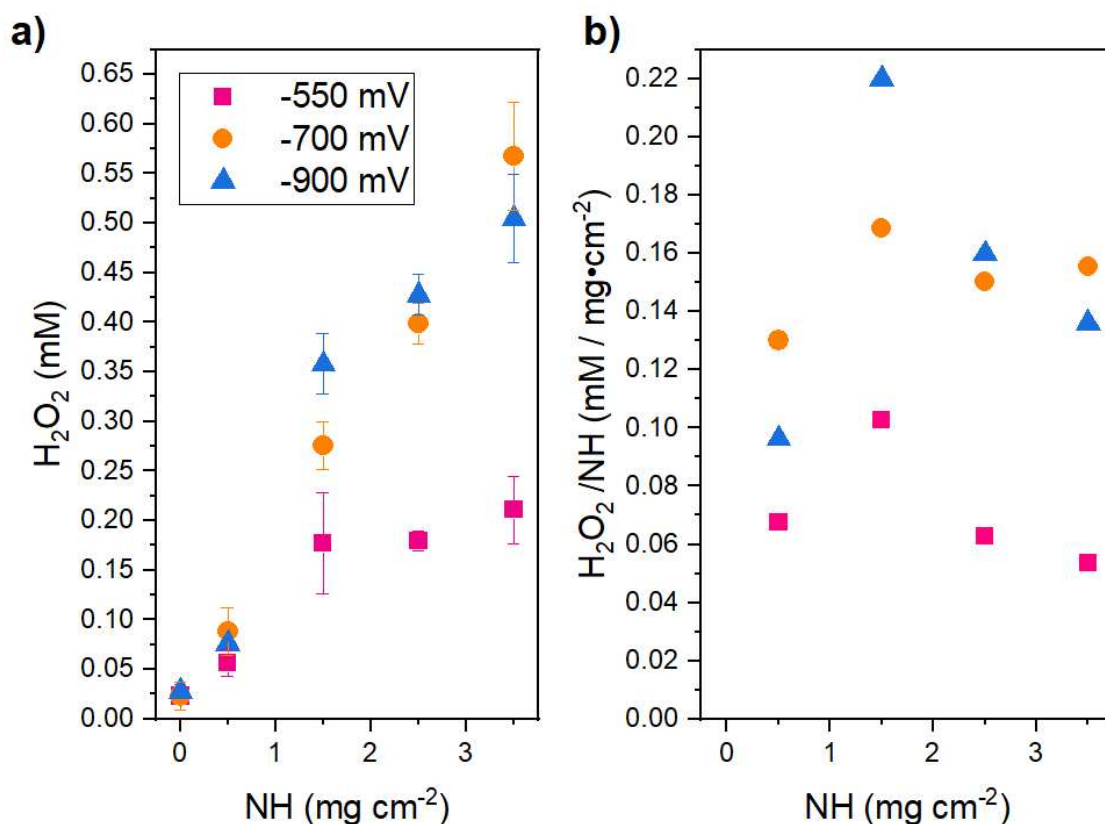


Figura 13. a) Producción de H₂O₂ durante 30 min empleando el cátodo de FC/NH como electrodo de trabajo y b) producción de H₂O₂ normalizada en base a la cantidad de NH.

Cabe señalar que el comportamiento que cada material muestra con respecto al potencial aplicado se explica por la densidad de corriente, que es directamente proporcional al voltaje e inversamente proporcional al A_{ea} (Ec. 5). Un aumento en el voltaje aplicado ocasiona que la densidad de corriente aumente, por ende, los iones migrarán más rápido, promoviendo la RRO y, en consecuencia, la producción de H₂O₂ aumentará (Y. Wang y col., 2020). Sin embargo, otro factor a considerar es que un aumento en la densidad de corriente puede favorecer reacciones parasitarias al haber una mayor disponibilidad de electrones para que estas se lleven a cabo. Algunas de estas reacciones serían la descomposición catódica del H₂O₂ (Ec. 6), la

RRO vía $4 e^-$ (Ec. 7) o la evolución de hidrogeno (Ec. 8). Por lo tanto, la concentración del H_2O_2 medida equivale a la diferencia entre sus tasas de generación y destrucción (Pérez y col., 2017).

$$J = \frac{I}{A_{ea}} = \frac{V}{R * A_{ea}} \quad \text{Ec. 5}$$



De manera general en la Figura 13a se observa una tendencia muy clara en la que al aumentar la cantidad de NH se produce una mayor cantidad de H_2O_2 ; esto se atribuye al incremento del área electroactiva. Sin embargo, al normalizar la producción de H_2O_2 en base a la cantidad de NH (Figura 13b), se obtienen datos de la electroactividad del NH cuando se encuentra a distintas proporciones, aquí es donde la tendencia se rompe. Siendo el cátodo con 1.5 mg cm^{-2} de NH, el que exhibe la mayor producción de H_2O_2 por mg de NH, generando 0.220 mM de H_2O_2 . Y esta pérdida de la tendencia confirma el fenómeno de saturación, explicado en la sección 6. 2., en el que al darse la formación de agregados en los materiales de 2.5 y 3.5 mg cm^{-2} la electroactividad del NH muestra una disminución y en consecuencia una menor producción de H_2O_2 normalizada. Por lo tanto, la proporción de NH a emplear en el resto de los experimentos será la de 1.5 mg cm^{-2} .

Al comparar la producción de H_2O_2 del cátodo de 1.5 mg cm^{-2} de NH con lo reportado por otros autores (Cuadro 7), se puede observar que el arreglo planteado en este trabajo de investigación tiene una producción de H_2O_2 equivalente a 12.79 veces el FG sin modificar. Por lo que se encuentra dentro del intervalo de lo existente en el estado del arte. Con respecto a dos de las investigaciones mostradas en el Cuadro 7 el desempeño del cátodo desarrollado en este trabajo es superior. Cabe señalar que en dichas investigaciones si bien emplean materiales similares, las condiciones

experimentales son diferentes, debido a esto Pan y col. (2020) reportan un rendimiento superior al modificar el FG.

Cuadro 7. Producción de H₂O₂ del material catódico modificado con respecto al material sin modificar.

Cátodo	$\frac{[H_2O_2] \text{ del cátodo modificado}}{[H_2O_2] \text{ del cátodo sin modificar}}$	Referencia
FG/NH/PTFE	10.7	(Yu y col., 2015)
Tela de grafito/NH/PTFE	2.88	(Pérez y col., 2017)
FG/NH/PTFE	25.67	(Pan y col., 2020)
FG/NH/PTFE	12.79	Esta investigación

VI. 4. Caracterización de la superficie modificada con PTFE

Una vez determinada la proporción de NH a emplear para el resto de los experimentos, se procedió a aplicar el PTFE sobre la superficie opuesta a la que se le aplicó el NH. Como se muestra en la Figura 7, una parte importante del diseño de este cátodo es que debe tener la capacidad de flotar. Para ello, es necesario que una de sus caras sea hidrofóbica.

Para comprobar que la cantidad de PTFE aplicada sobre el cátodo generaba una superficie hidrofóbica, una buena técnica a emplear es la medición del ángulo de contacto, considerada como un método simple y además ampliamente utilizado para investigar las propiedades de la superficie en una amplia variedad de aplicaciones. Esta consiste en colocar una gota de líquido sobre la superficie y luego medir el ángulo formado entre la interfaz líquido-aire y la superficie sólida en el punto de contacto de la gota. Se puede proyectar una imagen de la gota adherida a la superficie del sólido en una pantalla, como se muestra en la Figura 14b.

Posteriormente, un software se encarga del procesamiento de la imagen, traza los contornos de la gota y procede a realizar la medición del ángulo (Akbari & Antonini, 2021; Hebbar y col., 2017).

El valor del ángulo de contacto (θ) nos dice cómo interactúan las superficies con los líquidos, relacionándose con la energía superficial de los materiales. Un θ con un valor menor a 90 grados indica una naturaleza hidrofílica es decir la superficie tiene afinidad hacia el líquido. La hidrofílicidad se refiere a la tendencia de la superficie a mojarse o formar una delgada película de hidratación sobre ella. Mientras que, si θ es mayor a 90 grados, la superficie se denominada hidrofóbica debido a que muestra menos afinidad hacia el líquido. Las superficies con un ángulo de contacto del agua por encima de 140 grados se identifican como superficies superhidrofóbicas (Hebbar y col., 2017).

En superficies sólidas hidrofóbicas, pequeñas cantidades de agua tienden a formar "gotas" debido a la falta de atracción de la superficie con las moléculas de agua. Como se muestra en la Figura 14a, la superficie de FG con la aplicación de PTFE a simple vista muestra la formación de estas "gotas" indicando de manera cualitativa que se trata de una superficie hidrofóbica. Por otro lado, esta característica observable se comprueba con el valor numérico del ángulo de contacto, en promedio θ es igual a 139.7 grados (Figura 14b), con lo que se comprueba que efectivamente se trata de una superficie hidrofóbica (Zhang y col., 2020).

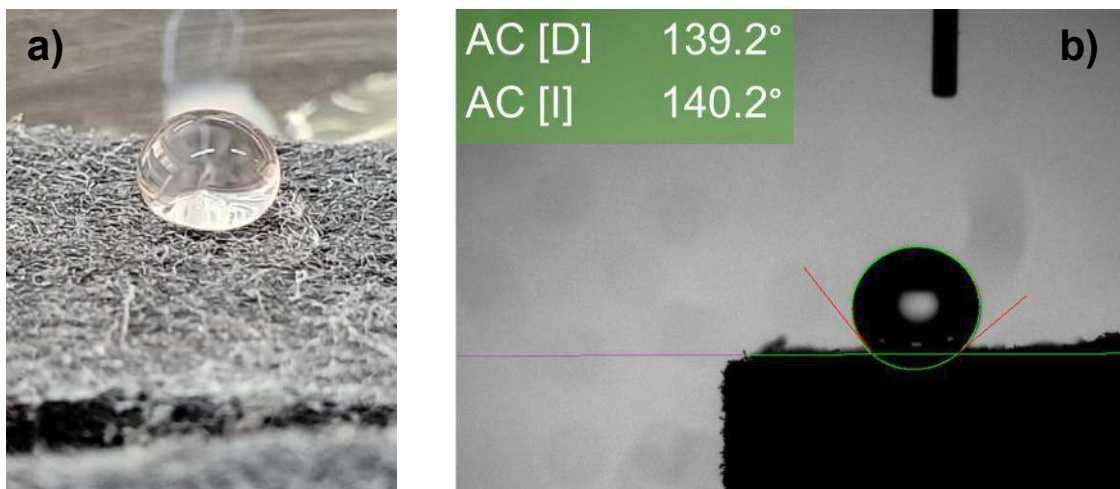


Figura 14. Superficie del FG/PTFE, a) fotografía de una gota de agua sobre FG/PTFE y b) ángulo de contacto de la superficie del cátodo con PTFE.

Para que el electrodo flote, debemos considerar que se trata de un material con una densidad de 0.08 g cm^{-3} según la hoja de especificaciones técnicas del FG adquirido. A pesar de esto, al ser un material poroso su capacidad para hundirse o flotar se ve influenciada por la humectabilidad. El FG después de su pretratamiento se da la formación de GO, como se menciona en la sección 6.2., que favorece la humectabilidad, tendiendo a absorber líquido lo que daría como resultado el aumento aparente en su densidad, propiciando el hundimiento. Aquí es donde el comportamiento flotante es producto de la naturaleza hidrofóbica del PTFE, que repele el agua, y a la estructura porosa del fieltro de grafito. Esta combinación que permite que el aire quede atrapado dentro de los poros, lo que reduce la densidad general del material y le permite flotar en el agua. Además, con los poros se crean canales hidrofóbicos a través de los cuales el oxígeno presente en el aire llega a los sitios activos del cátodo (Hamdan y Abdullah, 2022). Por lo tanto, tenemos las características deseadas en ambas caras del electrodo.

VI. 5. Degradación de AM como molécula modelo

Una vez elaborado el cátodo de FG modificado con NH y PTFE, se evaluó su desempeño para la degradación de CE. Como se mencionó en los antecedentes, los colorantes también son CE, y pueden emplearse como moléculas modelo para evaluar la efectividad de un proceso electro-Fenton de manera sencilla, por varias razones, entre las que destacan:

- Estos compuestos coloreados permiten una detección visual rápida y directa de sus cambios de concentración durante el proceso EF.
- Existe una amplia gama de colorantes disponibles comercialmente. Los más comúnmente empleados para estas aplicaciones son AM (Esteban-Bravo y col., 2023), naranja de metilo (Adachi y col., 2022), rodamina B (H. Xu y col., 2022), entre otros.
- En comparación con otros métodos de análisis, como las técnicas instrumentales sofisticadas, el uso de colorantes es relativamente económico, puesto que se puede seguir su decoloración por medio de espectroscopia de UV-Visible, como se hace en los artículos antes mencionados. Esto lo hace accesible para aplicaciones donde se busca una evaluación rápida y rentable de la efectividad del proceso.

Tomando en cuenta estas ventajas se determinó emplear AM. Este es un colorante catiónico del grupo azo, que presenta un pKa de 3.63 (National Center for Biotechnology Information, 2024). Esto significa que, en un medio ácido, como el generado durante el proceso EF, la forma protonada del azul de metileno predomina en la solución. Esta forma protonada es más susceptible a la oxidación por los $\cdot\text{OH}$. Además, puede electroadsorberse más fácilmente en la superficie del cátodo.

Por las razones mencionadas anteriormente, el AM se empleó como molécula modelo para probar el desempeño del cátodo de FG/NH/PTFE en el proceso EF. Se realizaron experimentos de decoloración de AM en ocho configuraciones distintas, y

a partir de los datos obtenidos se realizaron las curvas de la cinética de decoloración, C/C_0 vs t , que se muestran en la Figura 15-18.

Al aplicar un potencial a la solución de AM, mientras se burbujea aire saturando la solución de O_2 (Figura 15), se obtiene una degradación del 18% después de 30 minutos con el cátodo de FG/NH/PTFE flotando. Sin embargo, el electrodo hundido logró una degradación del 44%.

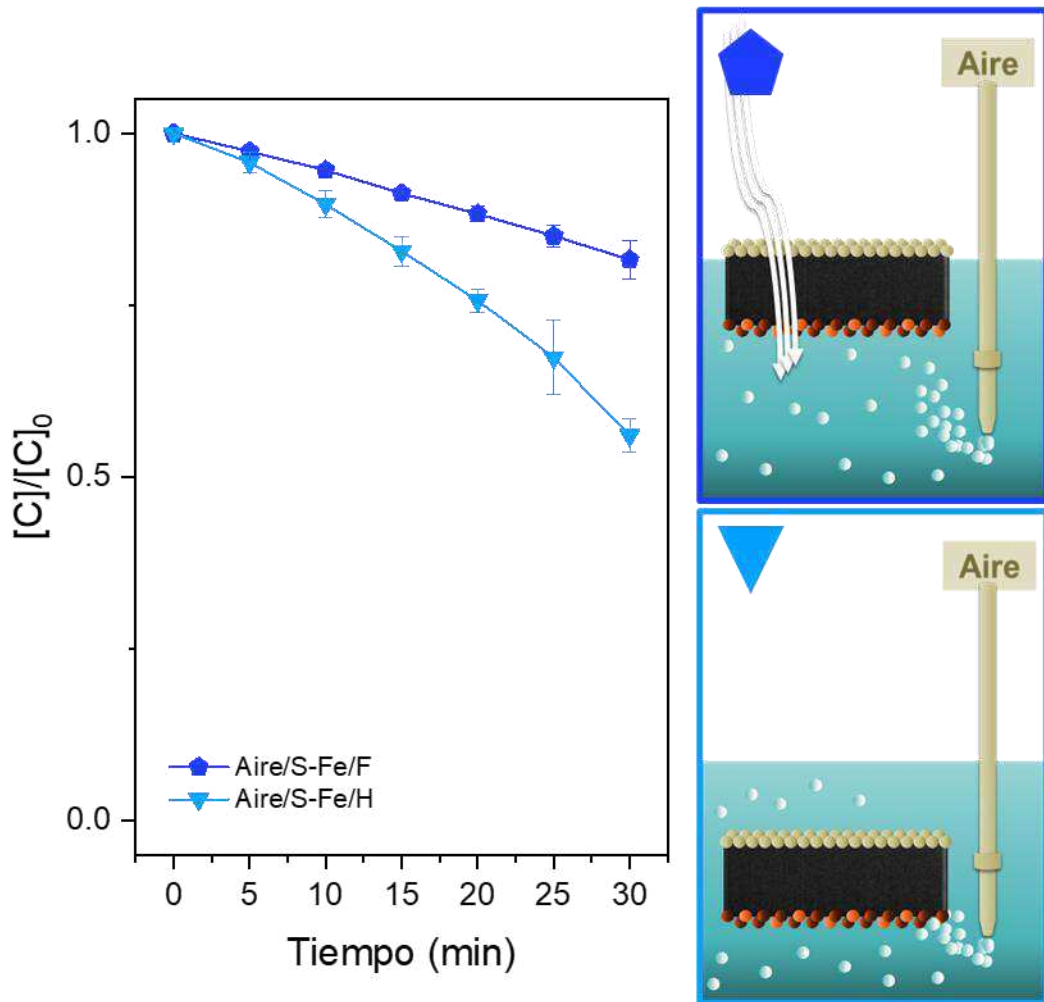


Figura 15. Curvas de decoloración de AM, con burbujeo de aire en la solución y sin presencia de Fe^{2+} . Cuando el cátodo se encuentra flotando (◆) y cuando se encuentra hundido (▼).

En este caso, se da una degradación mayor en el electrodo hundido debido a que hay una mayor cantidad de área en la que se adsorbe el colorante, encontrándose más cerca de la interfaz donde se está electrogenerando el H_2O_2 . La decoloración del AM observada en estos experimentos se debe únicamente al H_2O_2 , producto de la RRO, que actúa como agente oxidante. Si bien se considera un oxidante fuerte, su potencial es menor al del $\cdot\text{OH}$, por ende, la decoloración es menor a los casos en los que no se encuentran presente estos radicales.

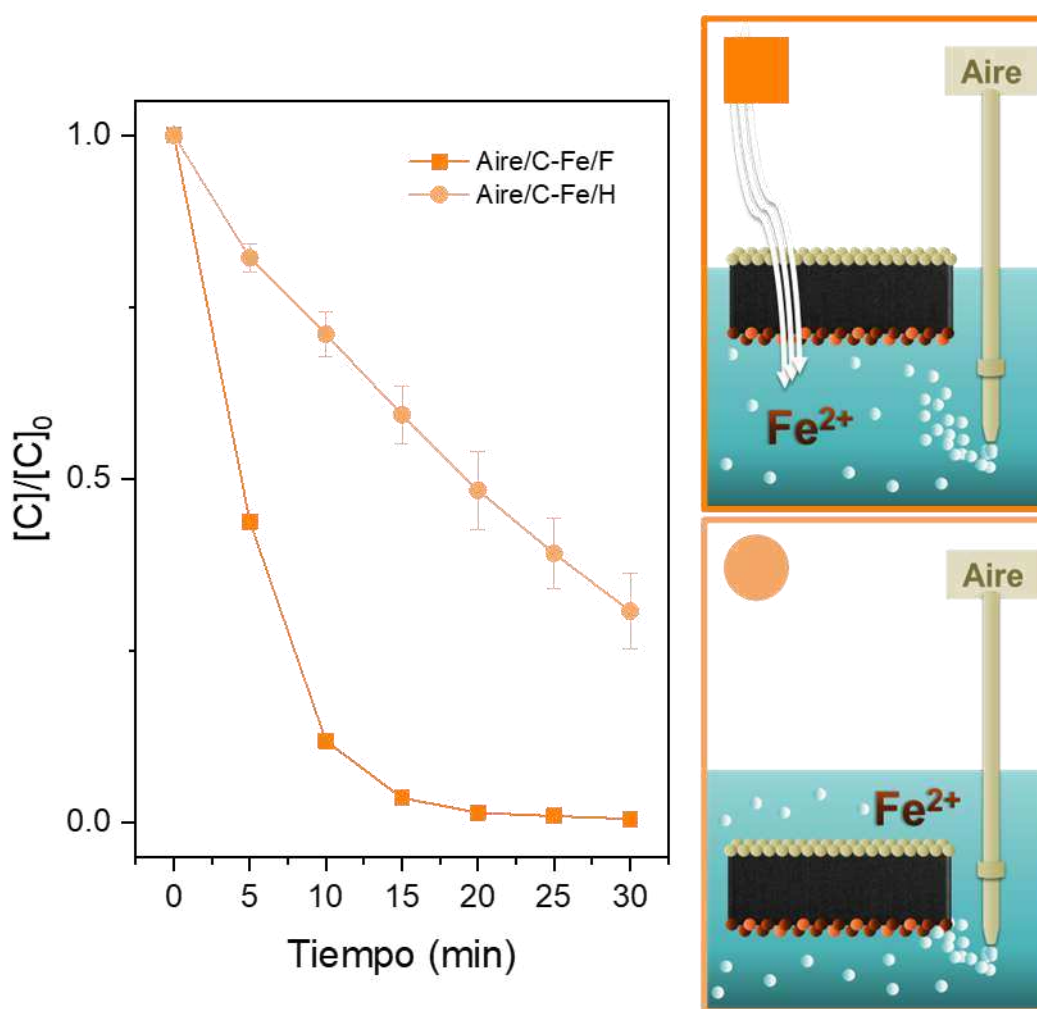


Figura 16. Curvas de decoloración de AM, con burbujeo de aire en la solución y con presencia de Fe^{2+} . Cuando el cátodo se encuentra flotando (■) y cuando se encuentra hundido (●).

Incorporando a la solución Fe^{2+} , se lleva a cabo la reacción de Fenton (Ec. 1) en la que se generan $\cdot\text{OH}$. El resultado de la decoloración de AM al realizar esta adición se muestra en la Figura 16, en la que resulta clara la contribución del proceso EF al haber un mayor grado de desaparición del color, alcanzando 69% después de 30 minutos con el cátodo hundido y 99% después de 20 minutos cuando el cátodo se encuentra flotando. Estos experimentos son una prueba de la interpretación de los primeros experimentos, realizados sin la presencia de Fe^{2+} , puesto que aquí pierde importancia el área por lo que se logra una mayor degradación cuando el electrodo se encuentra flotando. Esto se debe a que, en este caso, el O_2 disponible para llevar a cabo la RRO no se encuentra limitado por el soluble en la solución, sino que tiene acceso al O_2 presente en la atmósfera para producir H_2O_2 . A su vez, se lleve a cabo la reacción de Fenton, produciendo $\cdot\text{OH}$, que son especies muy reactivas y de un alto poder oxidante.

Además, el resultado al emplear el cátodo de FG/NH/PTFE flotando para llevar a cabo el proceso EF es prueba del éxito del diseño, ya que se demuestra que el funcionamiento es el esperado, como se muestra en la Figura 7.

Se llevó a cabo un experimento en el que el cátodo de FG/NH/PTFE se encontraba flotando y la solución se saturó con N_2 (Figura 17). De esta forma se elimina el O_2 disuelto en la solución electrolítica por lo que la RRO se llevará a cabo empleando únicamente el O_2 proporcionado por la atmósfera, y deberá llegar a los sitios activos del cátodo por arriba, es decir a través de la superficie que se encuentra flotando. Bajo estas condiciones se obtuvo una decoloración es del 96% transcurridos 30 minutos.

Cabe señalar que los valores de decoloración reportados en los casos anteriores no solo son resultado de las reacciones de degradación del tinte inducidas catódicamente. Además, podrían estar presentes procesos anódicos directos e indirectos, así como efectos de electroadsorción (Esteban-Bravo y col., 2023). Por ello, se realizó un experimento con el cátodo de FG/NH/PTFE hundido en el que la solución electrolítica se saturó con N_2 (Figura 17), con el propósito de eliminar

posibles eventos de reducción de oxígeno. Como resultado, se degradó 9% después de 30 minutos; esta mínima eliminación de color debida a reacciones de decoloración anódica y procesos de electrosorción catódica.

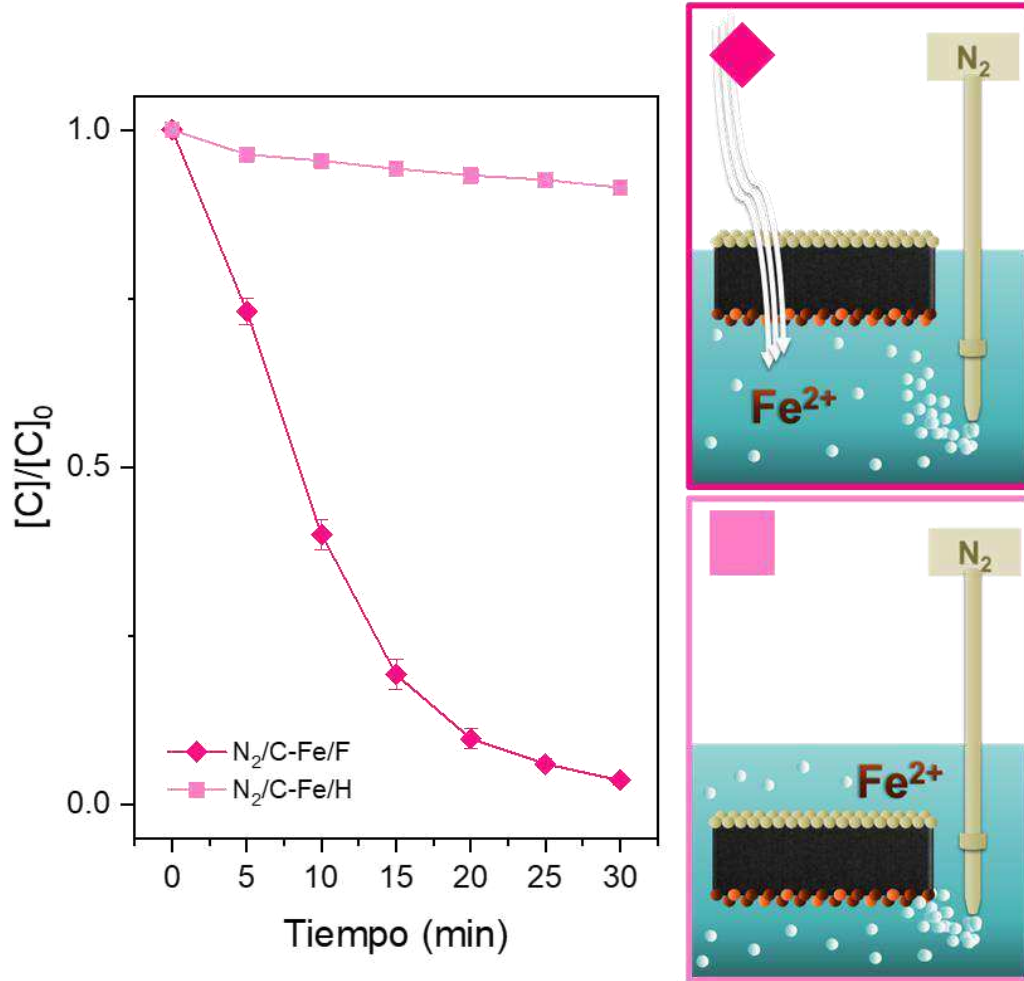


Figura 17. Curvas de decoloración de AM, con burbujeo de N₂ en la solución y con presencia de Fe²⁺. Cuando el cátodo se encuentra flotando (◆) y cuando se encuentra hundido (■).

Por último, se realizaron pruebas sin burbujeo de O₂ (Figura 18), obteniendo como resultado un porcentaje de decoloración del 39% cuando el cátodo se encuentra

hundido y de 98% flotando al aplicar potencial durante media hora. Nuevamente, estos experimentos comprueban que el diseño funcionó. Estos resultados son prometedores, puesto que al emplear el cátodo flotando se obtiene una excelente degradación, y al no tener que burbujear aire a la solución, abaratan los costos si se busca escalar el proceso.

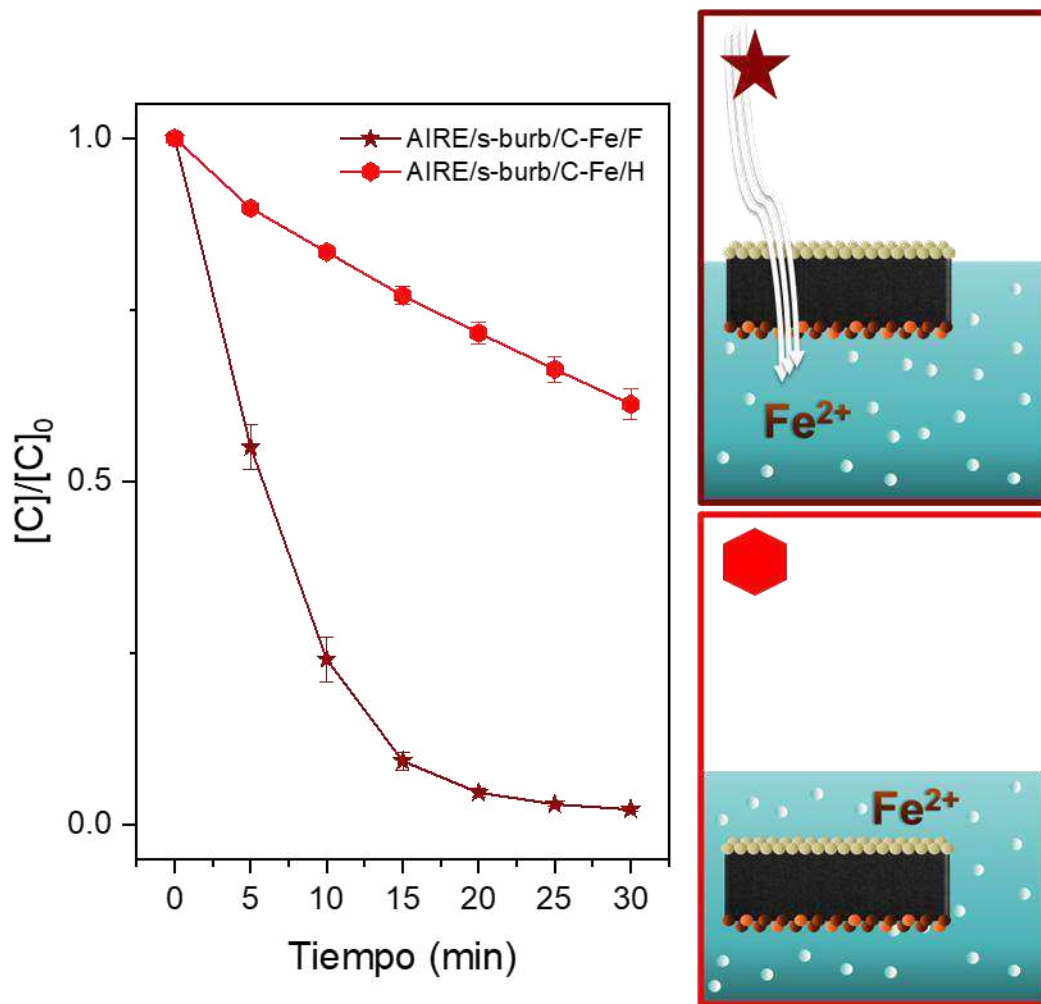


Figura 18. Curvas de decoloración de AM, sin burbujeo en la solución y con presencia de Fe^{2+} . Cuando el cátodo se encuentra flotando (★) y cuando se encuentra hundido (◆).

En la Figura 19 se muestran las tres configuraciones con la mejor decoloración de azul de metileno. En el caso con burbujeo de N_2 (\blacklozenge), la RRO se llevó a cabo únicamente con el O_2 proveniente del aire. La mejora en la decoloración del AM al eliminar el burbujeo de N_2 (\blackstar) se debe al O_2 que se encuentra disponible en la solución. Como es de esperarse, el proceso que mostró una mayor degradación en un menor tiempo fue en el que el cátodo de FG/NH/PTFE se encontraba flotando y con burbujeo de aire (\blacksquare), puesto que es el que tiene la mayor cantidad de O_2 disponible para producir peróxido y que se lleve a cabo la reacción Fenton. Por lo tanto, esta última fue la configuración empleada para implementar en la degradación del SMX.

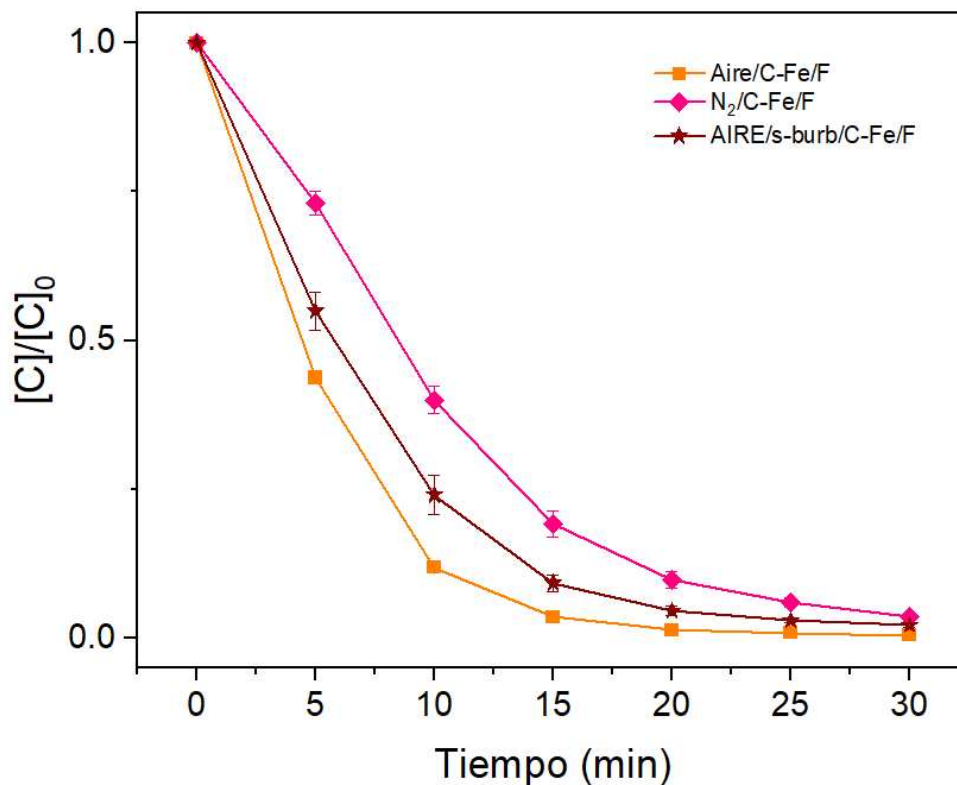


Figura 19. Curvas de decoloración de AM, con presencia de Fe^{2+} en la solución. Cuando el cátodo se encuentra flotando sin burbujeo (\blackstar), con burbujeo de aire (\blacksquare) y con burbujeo de N_2 (\blacklozenge).

En resumen, de esta sección se puede concluir que la presencia de PTFE, al brindar flotación al electrodo, permite un buen aprovechamiento del O₂ presente en el aire. También cabe señalar que al haber presencia de Fe²⁺ en la solución, la reacción de Fenton domina el proceso.

VI. 6. Degradación de SMX

Con las condiciones determinadas en la etapa anterior y al aplicarlas para la degradación de SMX, este proceso inicia con el ataque del $\cdot\text{OH}$ de forma no selectiva en diferentes sitios de la molécula de SMX, que a su vez también son oxidados por $\cdot\text{OH}$ a medida que se generan más subproductos (A. Wang y col., 2011). Qin y col. (2023) propone tres posibles vías de degradación para el SMX mediante EF (Figura 20.):

- Ruta 1 (pathway I): El grupo amino (-NH₂) en el anillo de benceno del SMX es oxidado por $\cdot\text{OH}$. Posteriormente, el subproducto formado es atacado en el enlace S-N fragmentándose, o bien, el grupo metilo (-CH₃) es oxidado por $\cdot\text{OH}$.
- Ruta 2 (pathway II): El SMX sufre una oxidación simultánea de los grupos -NH₂ y -CH₃, seguida de una ruptura en el enlace S-N.
- Ruta 3 (pathway III): el grupo -CH₃ en el anillo isoxazol del SMX es oxidado al grupo ácido carboxílico (-COOH), y luego el intermediario se fragmenta en el enlace S-N y pierde el -NH₂.

Conforme progresa la reacción, estos subproductos se transforman en ácidos orgánicos de corta longitud y finalmente se descompondrían en dióxido de carbono y agua (Qin y col., 2023). Al ser una degradación que se da en varias etapas conlleva la formación de una amplia variedad de subproductos (Nguyen y col., 2020), de los cuales algunos tienen absorbancias superpuestas o solapadas con la absorbancia del SMX, lo que dificulta la distinción y cuantificación de los cambios de concentración del SMX mediante espectroscopía UV-Visible.

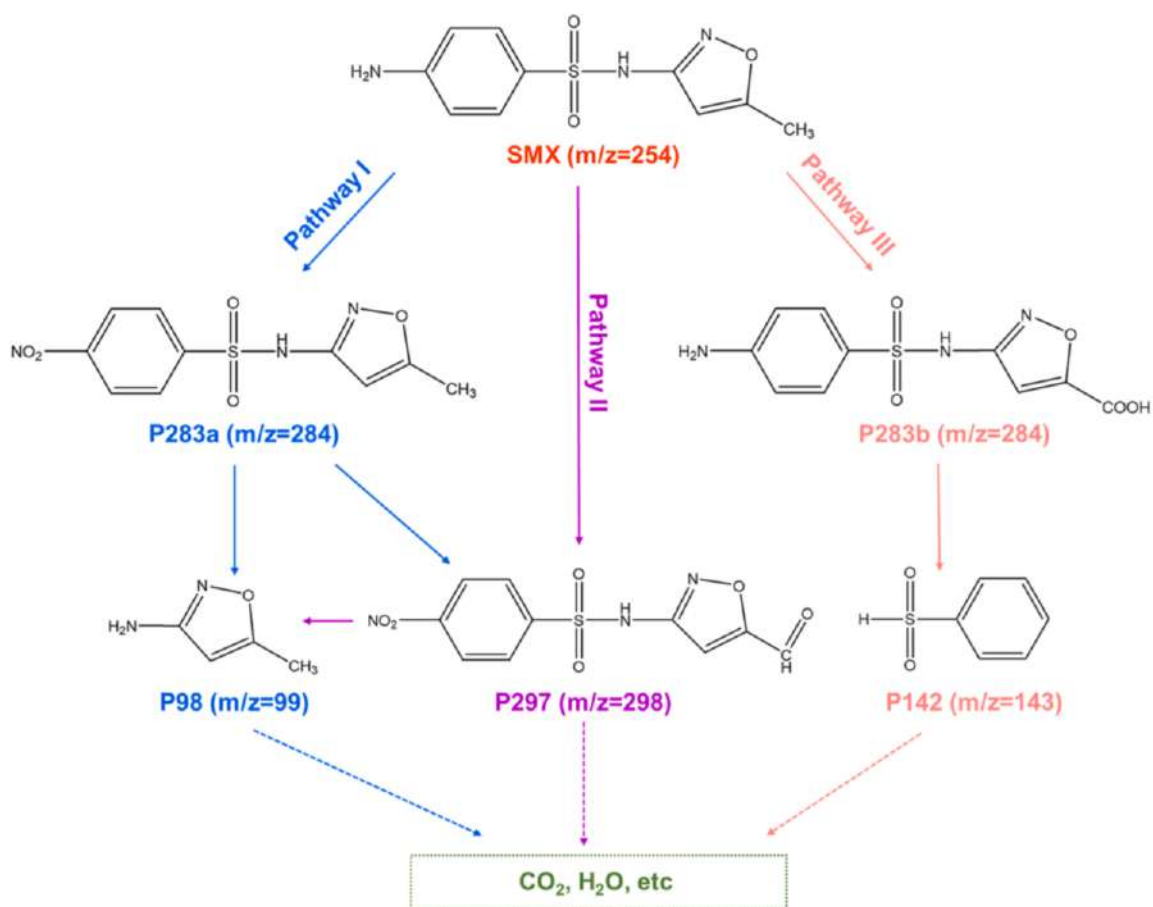


Figura 20. Rutas de degradación de SMX propuestas por Qin y col. (2023).

En la Figura 21 se muestran los espectros de UV-Visible de las muestras tomadas de los experimentos de degradación de SMX cada 30 minutos durante 3 h. Se observa claramente como el pico de absorción característico de SMX, a una longitud de onda (λ) de 270 nm, sufre una disminución en la intensidad de la absorbancia durante la primera hora que se aplica. Sin embargo, posteriormente se pierde la señal del pico de absorción y esto es atribuible a los subproductos. Por lo tanto, a diferencia del AM, es necesario pasar las muestras por un equipo de HPLC, como se menciona en la parte experimental, permitiendo la separación del SMX de sus subproductos.

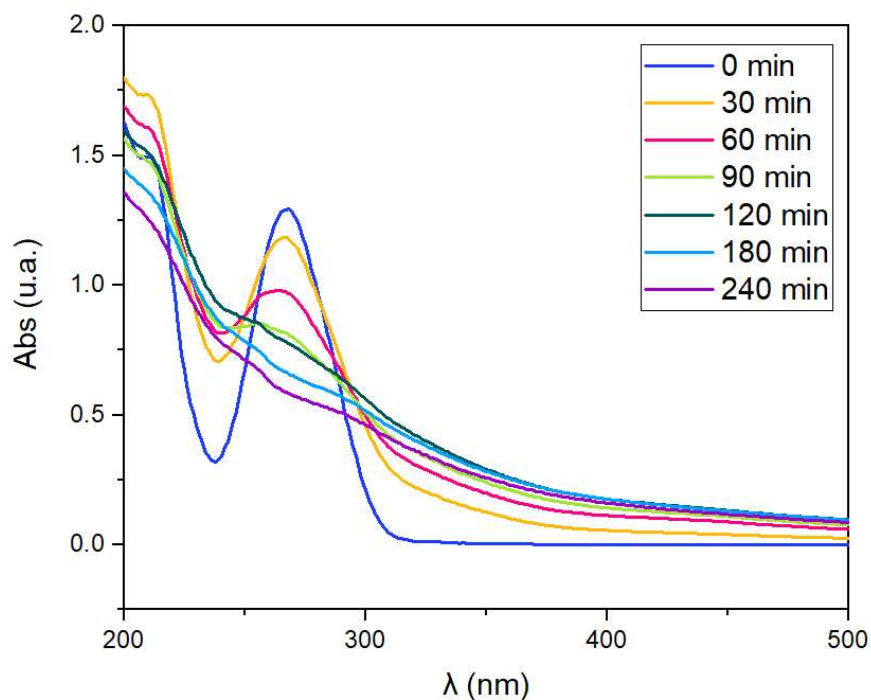


Figura 21. Espectro de UV-Visible de las muestras tomadas de la degradación de SMX.

En los cromatogramas (Figura 22) se observa que el SMX tiene un tiempo de retención (t_R) de 3.19 minutos, mientras que los subproductos tienen un tiempo de retención menor, $t_R = 2.15$ min. Esto sugiere que los subproductos presentan una menor afinidad hacia la fase estacionaria, así como un menor tamaño molecular (Skoog y col., 2014). Dado que se trata de una degradación, como resultado de la fragmentación o pérdida de grupos funcionales, es esperable que los subproductos sean de menor tamaño en comparación con el compuesto original, lo que facilitaría su elución más rápida.

Los resultados, mostrados en la Figura 22, demuestran lo descrito anteriormente, que los subproductos de esta degradación presentan absorbancia a la longitud de onda característica del SMX. Sin embargo, al separarlos empleando HPLC, es posible construir una curva de degradación, como la que se muestra en la Figura 23.

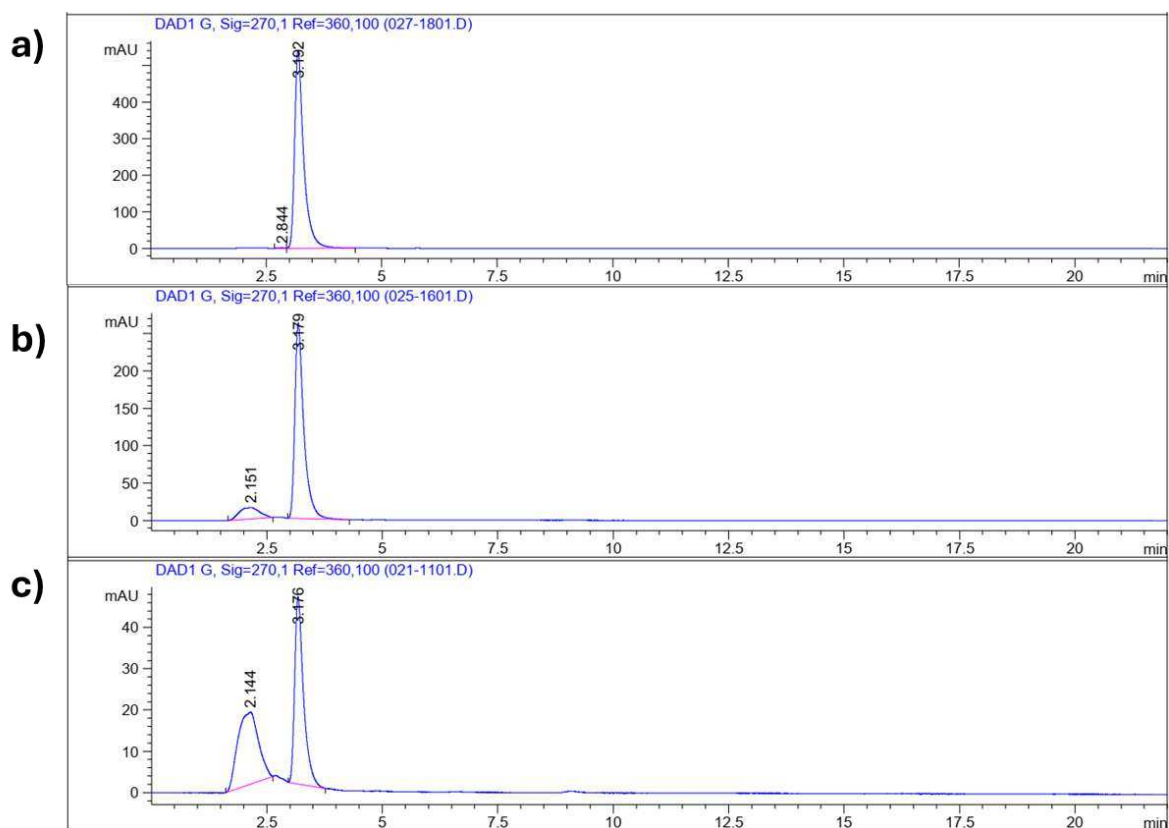


Figura 22. Cromatogramas de HPLC medidos en la degradación EF de SMX (3.1 min) empleando el cátodo de FG/NH/PTFE con burbujeo de aire, a los a) 0 min, b) 60 min y c) 180 min.

La cinética de degradación de SMX se muestra en la Figura 23. Se muestran las curvas obtenidas midiendo a una λ de 270 nm, empleando espectroscopia UV-Vis para las muestras tomadas directamente del reactor (Figura 23a) y después de pasar por el equipo de HPLC (Figura 23b). Después de 3 h de degradación se alcanzan un porcentaje de degradación del 46% y 91% respectivamente. Esta gran diferencia en porcentaje se debe a la ya mencionada interferencia de los subproductos.

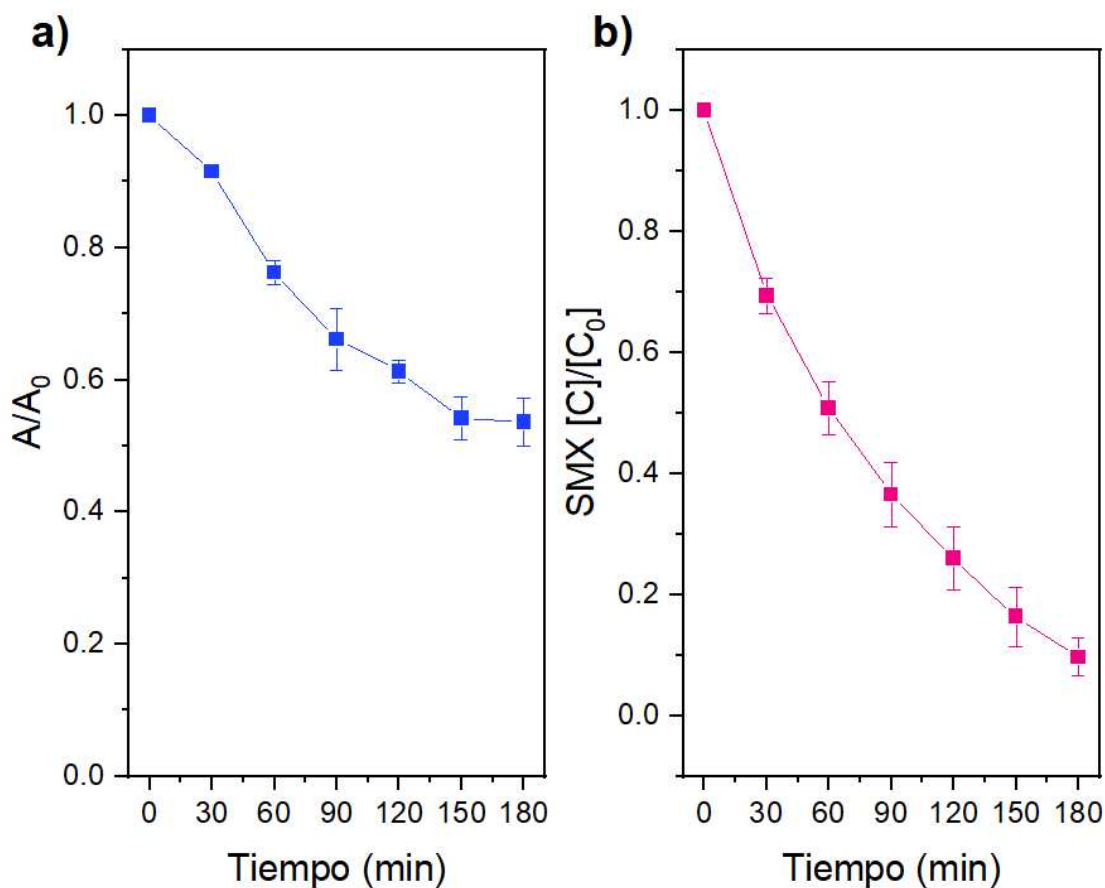


Figura 23. Degradación de SMX, a) midiendo la absorbancia del fármaco a 270 nm y b) cuantificando la concentración por HPLC.

En la Figura 23b se observa que el proceso EF empleando el cátodo de FG/NH/PTFE flotando mientras se burbujea oxígeno en la solución puede alcanzar una degradación del 91% de SMX al aplicar un potencial de -0.9 V vs Ag|AgCl durante 180 min. Por lo tanto, el sistema funciona y logra realizar la degradación. Sin embargo, la degradación de SMX genera una amplia variedad de subproductos. Por lo que sería ideal seguir la mineralización total y de esta forma evaluar la capacidad de un sistema para degradar un fármaco hasta CO_2 y H_2O . Uno de los métodos más efectivos para monitorear la mineralización de un compuesto es la medición del carbono orgánico total (COT). El COT es una medida que cuantifica todo el carbono

presente en una muestra, incluidos los compuestos orgánicos presentes en el contaminante y los productos de su degradación. Por lo tanto, ofrece una visión completa de la evolución del contaminante y sus derivados durante el proceso de degradación. En este trabajo de tesis no se realizaron dichas pruebas, pero se considera hacerlo en el futuro.

Empleando los datos experimentales obtenidos de la degradación de SMX seguida por HPLC, se probó su ajuste a un modelo cinético de primer orden descrito por la Ec. 9.

$$\frac{-d[SMX]}{dt} = k_{SMX}[SMX] \quad \text{Ec. 9.}$$

Dónde: $[SMX]$ es la concentración de SMX, k_{SMX} es la constante de velocidad de degradación de Sulfametoxazol y t representa el tiempo de reacción (Zárate-Guzmán y col., 2020).

En el gráfico mostrado en la Figura 24, se muestra el ajuste lineal de los datos de la degradación a partir de los cuales se calculó k_{SMX} , obteniendo un resultado de 0.0125 min^{-1} . Empleando este valor se determinó que para tener un 99% de degradación se necesitaría un tiempo de 280 min.

Los largos tiempos de degradación del SMX son prueba de su naturaleza recalcitrante, enfatizando la importancia de desarrollar estrategias efectivas para su eliminación para mitigar sus potenciales impactos ambientales y de salud.

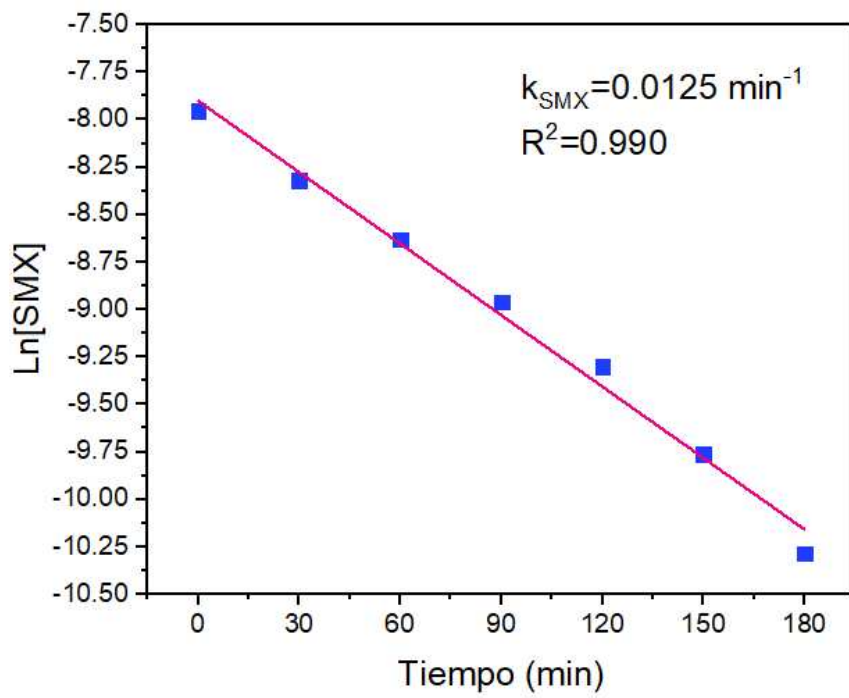


Figura 24. Ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético de primer orden. El logaritmo natural de [SMX] vs t.

VII. CONCLUSIONES

El aumento en la cantidad de NH sobre la superficie del FG tiene un efecto positivo sobre el área electroactiva del material catódico, incrementando la cantidad de sitios activos y mejorando la eficiencia de la RRO, y a su vez, la producción de H₂O₂.

El aumento de área electroactiva muestra una tendencia a aumentar a mayor cantidad de NH. Al normalizar la producción de H₂O₂ esta tendencia se rompe producto de un efecto de saturación del NH sobre el FG.

El cátodo con mayor producción H₂O₂ por cada mg de NH es el de 1.5 mg cm⁻², que al aplicar -0.9 V vs Ag|AgCl durante 30 min, genera 0.220 mM de H₂O₂.

La superficie con 0.1 g cm⁻² de PTFE permite tener una superficie hidrofóbica dar flotabilidad al electrodo y, de esta forma, permite el acceso del O₂ presente en la atmósfera. Permitiendo la decoloración de AM en un menor tiempo en comparación a cuando se encuentra hundido. Alcanzando 99% de decoloración en 20 minutos cuando el electrodo se encuentra flotando y con burbujeo constante.

Al emplear el cátodo de FG/NH/PTFE en el proceso EF permite degradar de manera efectiva el SMX alcanzando una degradación del 91% al aplicar -0.9 V vs Ag|AgCl durante 180 min.

PERSPECTIVAS

Finalmente, las perspectivas o trabajos futuros a realizar como parte de esta investigación son:

- En esta investigación, la cantidad de PTFE se mantuvo fija y se obtuvo el resultado esperado. Sin embargo, al probar distintas cantidades de PTFE sobre el FG, se podría determinar en qué proporción permite tener un mayor efecto en la hidrofobicidad del cátodo, así como también en la cantidad de O₂, proporcionado por la atmósfera, que llega a los sitios activos del electrodo a través de la superficie con PTFE y su efecto en el rendimiento de la RRO.
- Como se mencionó en la discusión de resultados, para medir la mineralización total del SMX, una buena técnica es la medición de COT. El COT proporciona una visión integral de la degradación del contaminante y sus subproductos.
- El cátodo de FG/NH/PTFE presenta un gran potencial para ser empleado sin burbujeo, debido a que exhibe una decoloración de AM del 98% al aplicar potencial durante 30 min. Por lo tanto, se podría buscar evaluar su desempeño como un dispositivo flotante equipado con un cátodo de difusión natural de aire. Al eliminar la aireación, si se deseara escalar el proceso, se reducen en gran medida los costos.

VIII. REFERENCIAS

Adachi, A., Ouadrhiri, F. El, Kara, M., El Manssouri, I., Assouguem, A., Almutairi, M. H., Bayram, R., Mohamed, H. R. H., Peluso, I., Eloutassi, N., & Lahkimi, A. (2022). Decolorization and Degradation of Methyl Orange Azo Dye in Aqueous Solution by the Electro Fenton Process: Application of Optimization. *Catalysts*, 12(6), 665. <https://doi.org/10.3390/catal12060665>

Aguilar-Aguilar, A., de León-Martínez, L. D., Forgiionny, A., Acelas Soto, N. Y., Mendoza, S. R., & Zárate-Guzmán, A. I. (2023). A systematic review on the current situation of emerging pollutants in Mexico: A perspective on policies, regulation, detection, and elimination in water and wastewater. *Science of the Total Environment*, 905. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167426>

Akbari, R., & Antonini, C. (2021). Contact angle measurements: From existing methods to an open-source tool. *Advances in Colloid and Interface Science*, 294, 102470. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102470>

Azpitarte, I., Eletxigerra, U., Barros, A., Aranzabe, E., & Cid, R. (2023). Electrochemical Evaluation of Different Graphite Felt Electrode Treatments in Full Vanadium Redox Flow Batteries. *Batteries*, 9(1), 39. <https://doi.org/10.3390/batteries9010039>

Burnat, B., Brycht, M., Leniart, A., & Skrzypek, S. (2022). Carbon black-modified carbon ceramic electrode – Its fabrication, characterization, and electroanalytical performance. *Diamond and Related Materials*, 130, 109513. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109513>

Chaturvedi, P., Shukla, P., Giri, B. S., Chowdhary, P., Chandra, R., Gupta, P., & Pandey, A. (2021). Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. *Environmental Research*, 194, 110664. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110664>

- Chen, S., Tang, L., Feng, H., Zhou, Y., Zeng, G., Lu, Y., Yu, J., Ren, X., Peng, B., & Liu, X. (2019). Carbon felt cathodes for electro-Fenton process to remove tetracycline via synergistic adsorption and degradation. *Science of The Total Environment*, *670*, 921–931. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.086>
- Christaki, E., Marcou, M., & Tofarides, A. (2020). Antimicrobial Resistance in Bacteria: Mechanisms, Evolution, and Persistence. *Journal of Molecular Evolution*, *88*(1), 26–40. <https://doi.org/10.1007/s00239-019-09914-3>
- de Anda, J., & Shear, H. (2021). Sustainable Wastewater Management to Reduce Freshwater Contamination and Water Depletion in Mexico. *Water*, *13*(16), 2307. <https://doi.org/10.3390/w13162307>
- Esteban-Bravo, L. A., Manríquez, J., Robles, I., Rodríguez-Valadéz, F. J., García-Espinoza, J. D., Mota, Z. L., Díaz, I. A., & Godínez, L. A. (2023). Electrochemical impedance spectroscopy study of a cavitation assisted electro-Fenton process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *947*, 117762. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117762>
- Fayazi, M., & Ghanei-Motlagh, M. (2020). Electrochemical mineralization of methylene blue dye using electro-Fenton oxidation catalyzed by a novel sepiolite/pyrite nanocomposite. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *17*(11), 4541–4548. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02749-2>
- Fu, A., Liu, Z., & Sun, Z. (2022). Cu/Fe oxide integrated on graphite felt for degradation of sulfamethoxazole in the heterogeneous electro-Fenton process under near-neutral conditions. *Chemosphere*, *297*, 134257. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134257>
- Gao, Y., Zhu, W., Li, Y., Zhang, Q., Chen, H., Zhang, J., & Huang, T. (2022). Anthraquinone (AQS)/polyaniline (PANI) modified carbon felt (CF) cathode for selective H₂O₂ generation and efficient pollutant removal in electro-Fenton. *Journal of Environmental Management*, *304*, 114315. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114315>

Garduño-Jiménez, A.-L., Durán-Álvarez, J.-C., Ortori, C. A., Abdelrazig, S., Barrett, D. A., & Gomes, R. L. (2023). Delivering on sustainable development goals in wastewater reuse for agriculture: Initial prioritization of emerging pollutants in the Tula Valley, Mexico. *Water Research*, 238, 119903. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119903>

Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., & Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4), 1252–1261. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.050>

Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V. K., Tushara Chaminda, G. G., An, A. K., & Kumar, M. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development*, 6, 169–180. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>

Guerra-Rodríguez, S., Rodríguez, E., Singh, D., & Rodríguez-Chueca, J. (2018). Assessment of Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Review. *Water*, 10(12), 1828. <https://doi.org/10.3390/w10121828>

Gwenzi, W. (2022). Emerging contaminants: A handful of conceptual and organizing frameworks. En *Emerging Contaminants in the Terrestrial-Aquatic-Atmosphere Continuum*: (pp. 3–15). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90051-5.00014-6>

Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N., & Sanganyado, E. (2018). Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of The Total Environment*, 636, 299–313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>

Hamdan, H. Y., & Abdullah, G. H. (2022). A novel trickle bed electrochemical reactor design for efficient hydrogen peroxide production. *Chemical Engineering and*

Processing - Process Intensification, 181, 109123.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109123>

Hebbar, R. S., Isloor, A. M., & Ismail, A. F. (2017). Contact Angle Measurements. In *Membrane Characterization* (pp. 219–255). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00012-7>

Hilles, A. H., Abu Amr, S. S., Aziz, H. A., & Bashir, M. J. K. (2019). *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment* (pp. 46–69). <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-5766-1.ch003>

Jiao, Y., Ma, L., Tian, Y., & Zhou, M. (2020a). A flow-through electro-Fenton process using modified activated carbon fiber cathode for orange II removal. *Chemosphere*, 252, 126483. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126483>

Jiao, Y., Ma, L., Tian, Y., & Zhou, M. (2020b). A flow-through electro-Fenton process using modified activated carbon fiber cathode for orange II removal. *Chemosphere*, 252, 126483. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126483>

Koch, N., Islam, N. F., Sonowal, S., Prasad, R., & Sarma, H. (2021). Environmental antibiotics and resistance genes as emerging contaminants: Methods of detection and bioremediation. *Current Research in Microbial Sciences*, 2, 100027. <https://doi.org/10.1016/j.crmicr.2021.100027>

Krishnakumar, S., Singh, D. S. H., Godson, P. S., & Thanga, S. G. (2022). Emerging pollutants: impact on environment, management, and challenges. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(48), 72309–72311. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22859-3>

Krishnan, R. Y., Manikandan, S., Subbaiya, R., Karmegam, N., Kim, W., & Govarathanan, M. (2023). Recent approaches and advanced wastewater treatment technologies for mitigating emerging microplastics contamination – A critical review. *Science of The Total Environment*, 858, 159681. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159681>

- Le, T. X. H., Bechelany, M., & Cretin, M. (2017). *Advances in Carbon Felt Material for Electro-Fenton Process* (pp. 145–173). https://doi.org/10.1007/698_2017_55
- Le, T. X. H., Charmette, C., Bechelany, M., & Cretin, M. (2016). Facile Preparation of Porous Carbon Cathode to Eliminate Paracetamol in Aqueous Medium Using Electro-Fenton System. *Electrochimica Acta*, 188, 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.005>
- Lesser, L. E., Mora, A., Moreau, C., Mahlknecht, J., Hernández-Antonio, A., Ramírez, A. I., & Barrios-Piña, H. (2018). Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico. *Chemosphere*, 198, 510–521. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.154>
- Li, S., Hua, T., Yuan, C.-S., Li, B., Zhu, X., & Li, F. (2020). Degradation pathways, microbial community and electricity properties analysis of antibiotic sulfamethoxazole by bio-electro-Fenton system. *Bioresource Technology*, 298, 122501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122501>
- Liu, C., Wang, J., Li, J., Liu, J., Wang, C., Sun, X., Shen, J., Han, W., & Wang, L. (2017). Electrospun ZIF-based hierarchical carbon fiber as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(3), 1211–1220. <https://doi.org/10.1039/C6TA09193H>
- Liu, J.-M., Ji, Z.-Y., Shi, Y.-B., Yuan, P., Guo, X.-F., Zhao, L.-M., Li, S.-M., Li, H., & Yuan, J.-S. (2020). Effective treatment of levofloxacin wastewater by an electro-Fenton process with hydrothermal-activated graphite felt as cathode. *Environmental Pollution*, 266, 115348. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115348>
- Łukaszewski, M., Soszko, M., & Czerwiński, A. (2016). Electrochemical Methods of Real Surface Area Determination of Noble Metal Electrodes – an Overview. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(6), 4442–4469. <https://doi.org/10.20964/2016.06.71>

Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., Li, L., Fu, Y., Li, B., Zhang, M., Qin, L., Liu, S., & Yang, L. (2021). Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere*, 275, 130104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>

McCrory, C. C. L., Jung, S., Peters, J. C., & Jaramillo, T. F. (2013). Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 135(45), 16977–16987. <https://doi.org/10.1021/ja407115p>

Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, 139, 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>

Naciones Unidas. (2023a). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2023: Alianzas y cooperación por el agua*. UNESCO.

Naciones Unidas. (2023b, agosto). *WHAT IS GOAL 6 – CLEAN WATER AND SANITATION*. https://www.un.org/sustainabledevelopment/wp-content/uploads/2023/09/Goal-6_Fast-Facts.pdf

National Center for Biotechnology Information. (2024). *PubChem Compound Summary for CID 6099, Methylene Blue*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-Blue>.

Nguyen, T.-B., Huang, C. P., Doong, R., Chen, C.-W., & Dong, C.-D. (2020). Visible-light photodegradation of sulfamethoxazole (SMX) over Ag-P-codoped g-C₃N₄ (Ag-P@UCN) photocatalyst in water. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123383. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123383>

Pan, G., Sun, X., & Sun, Z. (2020). Fabrication of multi-walled carbon nanotubes and carbon black co-modified graphite felt cathode for amoxicillin removal by electrochemical advanced oxidation processes under mild pH condition.

Environmental Science and Pollution Research, 27(8), 8231–8247.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-07358-2>

Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1), 11–27.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>

Pérez, J. F., Llanos, J., Sáez, C., López, C., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2019). Towards the scale up of a pressurized-jet microfluidic flow-through reactor for cost-effective electro-generation of H₂O₂. *Journal of Cleaner Production*, 211, 1259–1267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.225>

Pérez, J. F., Sáez, C., Llanos, J., Cañizares, P., López, C., & Rodrigo, M. A. (2017). Improving the Efficiency of Carbon Cloth for the Electrogeneration of H₂O₂: Role of Polytetrafluoroethylene and Carbon Black Loading. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(44), 12588–12595.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02563>

Pimentel, H. D. C. S., da Silva, L. F., dos Santos Pereira, A. K., Cavallini, G. S., & Pereira, D. H. (2022). *Fenton Processes in Dye Removal* (pp. 21–36). https://doi.org/10.1007/978-981-19-0987-0_2

Qin, X., Wang, K., Cao, P., Su, Y., Chen, S., Yu, H., & Quan, X. (2023). Highly efficient electro-Fenton process on hollow porous carbon spheres enabled by enhanced H₂O₂ production and Fe²⁺ regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 446, 130664. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130664>

Rivera-Jaimes, J. A., Postigo, C., Melgoza-Alemán, R. M., Aceña, J., Barceló, D., & López de Alda, M. (2018). Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, 613–614, 1263–1274.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.134>

Scaria, J., Gopinath, A., & Nidheesh, P. V. (2021). A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton

process. *Journal of Cleaner Production*, 278, 124014.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124014>

Shahid, M. K., Kashif, A., Fuwad, A., & Choi, Y. (2021). Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water – A critical review. *Coordination Chemistry Reviews*, 442, 213993.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213993>

Sirés, I., & Brillas, E. (2017). *Electro-Fenton Process: Fundamentals and Reactivity* (pp. 1–28). https://doi.org/10.1007/698_2017_40

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2014). *Fundamentos de química analítica* (Novena edición). Cengage Learning.

Soto, P. C., Salamanca-Neto, C. A. R., Moraes, J. T., Sartori, E. R., Bessegato, G. G., Lopes, F., & Almeida, L. C. (2020). A novel sensing platform based on self-doped TiO₂ nanotubes for methylene blue dye electrochemical monitoring during its electro-Fenton degradation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(8), 1951–1959.
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04509-1>

Trachioti, M. G., Lazanas, A. Ch., & Prodromidis, M. I. (2023). Shedding light on the calculation of electrode electroactive area and heterogeneous electron transfer rate constants at graphite screen-printed electrodes. *Microchimica Acta*, 190(7), 251.
<https://doi.org/10.1007/s00604-023-05832-w>

UNESCO. (2020). *Emerging Pollutants in Water and Wastewater*.
<https://en.unesco.org/emergingpollutantsinwaterandwastewater>

United Nations Environment Programme. (2023). *Wastewater: Turning Problem to Solution - A UNEP Rapid Response Assessment*. United Nations Environment Programme. <https://doi.org/10.59117/20.500.11822/43142>

Valdez-Carrillo, M., Abrell, L., Ramírez-Hernández, J., Reyes-López, J. A., & Carreón-Díazconti, C. (2020). Pharmaceuticals as emerging contaminants in the

aquatic environment of Latin America: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(36), 44863–44891. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10842-9>

Wang, A., Li, Y.-Y., & Estrada, A. L. (2011). Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102(3–4), 378–386. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.007>

Wang, Y., Zhou, C., Meng, G., Bai, J., Geng, X., LV, Y., & Chen, X. (2020). Treatment of landfill leachate membrane filtration concentrate by synergistic effect of electrocatalysis and electro-Fenton. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101458. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101458>

WWPA. (2017). *Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos, 2017: Aguas residuales: el recurso no explotado*. UNESCO.

Xu, H., Guo, H., Chai, C., Li, N., Lin, X., & Xu, W. (2022). Anodized graphite felt as an efficient cathode for in-situ hydrogen peroxide production and Electro-Fenton degradation of rhodamine B. *Chemosphere*, 286, 131936. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131936>

Xu, M., Li, J., Yan, Y., Zhao, X., Yan, J., Zhang, Y., Lai, B., Chen, X., & Song, L. (2019). Catalytic degradation of sulfamethoxazole through peroxymonosulfate activated with expanded graphite loaded CoFe₂O₄ particles. *Chemical Engineering Journal*, 369, 403–413. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.075>

Yu, F., Chen, Y., & Ma, H. (2018). Ultrahigh yield of hydrogen peroxide and effective diclofenac degradation on a graphite felt cathode loaded with CNTs and carbon black: an electro-generation mechanism and a degradation pathway. *New Journal of Chemistry*, 42(6), 4485–4494. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04925K>

Yu, F., Zhou, M., & Yu, X. (2015). Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H₂O₂ electro-generation without external aeration. *Electrochimica Acta*, 163, 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.166>

Zárate-Guzmán, A. I., González-Gutiérrez, L. V., Ocampo-Pérez, R., Carrasco-Marín, F., & Romero-Cano, L. A. (2020). Iron precursor salt effect on the generation of OH radicals and sulfamethoxazole degradation through a heterogeneous Fenton process using Carbon-Fe catalysts. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101273. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101273>

Zhang, Q., Zhou, M., Ren, G., Li, Y., Li, Y., & Du, X. (2020). Highly efficient electrosynthesis of hydrogen peroxide on a superhydrophobic three-phase interface by natural air diffusion. *Nature Communications*, 11(1), 1731. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15597-y>

Zhou, M., Zhou, L., Liang, L., Yu, F., & Yang, W. (2017). *Cathode Modification to Improve Electro-Fenton Performance* (pp. 175–203). https://doi.org/10.1007/698_2017_58

Zhou, W., Meng, X., Rajic, L., Xue, Y., Chen, S., Ding, Y., Kou, K., Wang, Y., Gao, J., Qin, Y., & Alshawabkeh, A. N. (2018). “Floating” cathode for efficient H₂O₂ electrogeneration applied to degradation of ibuprofen as a model pollutant. *Electrochemistry Communications*, 96, 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.09.007>

Zou, Y., Qi, H., & Sun, Z. (2022). In-situ catalytic degradation of sulfamethoxazole with efficient CuCo–O@CNTs/NF cathode in a neutral electro-Fenton-like system. *Chemosphere*, 296, 134072. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134072>