

Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

Evaluación del proceso electro-Fenton heterogéneo con
electrodos carbonosos y tridimensionales aplicado a la
remoción de carbamazepina en agua

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de

Maestro en Ciencia y Tecnología Ambiental

Presenta

Ing. Dania Leyva Ruiz

Dirigido por

Dr. Josué Daniel García Espinoza

Santiago de Querétaro, Querétaro, junio 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 licenciatario 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 licenciatario.



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



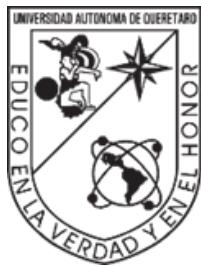
SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

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
Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

Evaluación del proceso electro-Fenton heterogéneo con
electrodos carbonosos y tridimensionales aplicado a la
remoción de carbamazepina en agua

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestro en Ciencia y Tecnología ambiental

Presenta
Ing. Dania Leyva Ruiz
Dirigido por
Dr. Josué Daniel García Espinoza

Dr. Josué Daniel García Espinoza
Presidente
Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar
Secretario
Dr. José Santos Cruz
Vocal
Dra. Irma Robles Gutiérrez
Suplente
Dr. Gustavo Acosta Santoyo
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Querétaro, junio 2024

Dedicatoria

A mis hermanitos, Gerardo y Emanuel.

A mi Nhala. Contigo aprendí, que existen nuevas y mejores emociones...

Agradecimientos

A Dios, por estar ahí y escucharme en mis momentos emocionales.

A la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) y al Centro de Investigación en Química para la Economía Circular (CIQEC), por brindarme el espacio y oportunidad de cumplir este objetivo profesional.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnología (CONAHCYT), por la beca otorgada y al Fondo para Proyectos Estudiantiles (FOPES) por medio del fondo “Química Somos Todos” por el recurso otorgado para la realización de la presente investigación.

A la Dra. Irma Robles Gutiérrez y al Centro De Investigación y Desarrollo Tecnológico En Electroquímica (CIDETEQ), por la valiosa contribución en la caracterización por medio de Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía, Carbono Orgánico Total y Espectroscopia de Fluorescencia.

A mi asesor, el Dr. Josué Daniel García Espinoza por su apoyo, ayuda a lo largo de la investigación, por sus comentarios y conocimientos trasmitidos. Un gusto haber coincidido con usted, sepa que tiene mi admiración y respeto.

A mi comité tutorial al Dr. Josué Daniel García Espinoza, Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar, Dr. José Santos Cruz, Dra. Irma Robles Gutiérrez y al Dr. Gustavo Acosta Santoyo, por todos los comentarios que ayudaron a fortalecer el trabajo de tesis.

Al Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar y al Dr. Gustavo Acosta Santoyo, por la ayuda, comentarios, consejos a lo largo de la investigación y por ser personas tan admirables.

Especial agradecimiento al Dr. José de Jesús Treviño Reséndez, por su tiempo, consejos y apoyo en resolver cualquier duda a lo largo de la investigación, muchas gracias.

A mis padres, Gerardo y Margarita, por ser mi alma, por la confianza y apoyo incondicional en todo momento, los amo.

Guillermo, por estar siempre ahí, por apoyarme en todo momento y ser parte de mí.

A mis compañeros y amigos de la MCTA y laboratorio por su compañía y diversión.

A mí, Dania Leyva Ruiz, gracias por ser valiente y perseverante en las decisiones que tomas, estoy orgullosa de ti.

Productividad académica

Artículo publicado *Electrochemical degradation of carbamazepine in water by a flow-through and pilot-scale reactor with carbon felt electrodes: Parametric study under realistic operational conditions*, en la revista *Journal of Environmental Chemical Engineering* con factor de impacto de 7.7.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113232>

| Título del trabajo | Nombre del evento | Institución organizadora | Fecha |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Evaluación del proceso electro-Fenton heterogéneo con electrodos carbonosos y tridimensionales aplicado a la remoción de carbamazepina en agua | IX Encuentro de Estudiantes de Posgrado de Agua en México ^a | Consejo Nacional de Humanidades Ciencia Y Tecnologías (CONAHCYT), El Colegio de la Frontera Norte, Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencia del Agua (IITC) y la Universidad Autónoma de Querétaro | 15 y 16 de junio de 2023 |
| | <i>Twitter Latin American Conference on Environmental and Chemical Process Systems Engineering</i> ^b | Comité de <i>Latin Environmental and Chemical Process Systems Engineering</i> | 20 de Julio de 2023 |
| | II Simposio de sustentabilidad y energías renovables ^c | Facultad de Química y Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro | Julio de 2023 |
| Evaluación de un reactor electroquímico cilíndrico de flujo cruzado a escala piloto en la generación de H ₂ O ₂ utilizando electrodos carbonosos | 4° Seminario Virtual Diáspora Hídrica 2023, Jóvenes Mexicanos Explorando las Fronteras del Conocimiento del Agua ^d | Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Instituto de ingeniería UNAM, UNESCO, Red del Agua UNAM, Instituto Mexicano | 7 de septiembre 2023 |

| | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| | | de Tecnología del Agua (IMTA), Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales | |
| Generación electroquímica del H ₂ O ₂ en un reactor de flujo cruzado a escala piloto utilizando electrodos carbonosos | XXXVIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica ^e | Sociedad Mexicana de Electroquímica | 16 al 20 de octubre de 2023 |
| Evaluación del proceso electro-Fenton heterogéneo con electrodos carbonosos y tridimensionales aplicado a la remoción de carbamazepina en agua | Semana Cultural 2023 ^f III Simposio de sustentabilidad y energías renovables ^g | Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro Facultad de Química y la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro | 15 al 17 de noviembre de 2023 Enero de 2024 |

a,b,c,d,e,f,g constancias de participación de congresos y eventos, Anexo 9

Índice general

Contenido

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Índice general | i |
| Índice de Cuadros..... | iv |
| Índice de Figuras | vi |
| Abreviaturas y siglas..... | ix |
| Resumen | xi |
| Abstract..... | xii |
| | |
| I. Introducción..... | 1 |
| II. Antecedentes..... | 3 |
| II.1. Contaminación del agua | 3 |
| II.2. Contaminantes emergentes..... | 3 |
| II.3. Compuestos farmacéuticos en los sistemas acuáticos..... | 7 |
| II.4. Carbamazepina | 11 |
| II.4.1. Propiedades fisicoquímicas de la CBZ | 12 |
| II.4.2. Concentraciones de la CBZ en diferentes matrices de agua..... | 13 |
| II.4.3. Toxicidad | 14 |
| II.5. Tratamientos de aguas residuales empleadas a la degradación de fármacos | 15 |
| II.5.1. Procesos Avanzados de Oxidación | 16 |
| II.5.2. Procesos Electroquímicos Avanzados de Oxidación..... | 18 |
| II.5.3. Proceso electro-Fenton | 19 |
| II.5.3.1. Proceso electro-Fenton heterogéneo y homogéneo | 22 |
| II.6. Reactor electro-Fenton heterogéneo tridimensional (<i>flow-through</i>)..... | 23 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| II.6.1. Electrodos carbonosos tridimensionales | 25 |
| III. Hipótesis | 29 |
| IV. Objetivos | 30 |
| IV.1. Objetivo general | 30 |
| IV.2. Objetivos específicos..... | 30 |
| V. Metodología | 31 |
| V.1. Materiales y reactivos | 31 |
| V.2. Preparación de soluciones y materiales | 31 |
| V.2.1. Electrolito soporte..... | 31 |
| V.2.2. Solución sintética y agua residual tratada fortificada con la CBZ | 31 |
| V.2.3. Pretratamiento del fielto de grafito y el CAG | 32 |
| V.2.4. Preparación de la resina de intercambio iónico..... | 32 |
| V.3. Caracterización del agua potable | 33 |
| V.4. Sistema experimental | 34 |
| V.5. Procedimiento experimental | 35 |
| V.5.1. Caracterización electroquímica del fielto de grafito y del CAG..... | 35 |
| V.5.2. Experimentos preliminares en la generación electroquímica del H ₂ O ₂ .. | 36 |
| V.5.3. Diseño factorial 2 ⁴ del H ₂ O ₂ | 37 |
| V.5.4. Diseño factorial 2 ⁴ de la degradación de la CBZ | 39 |
| V.6. Validación del desempeño del proceso utilizando un efluente terciario de una PTAR | 40 |
| V.7. Métodos analíticos..... | 40 |
| V.7.1. Determinación de la concentración del H ₂ O ₂ y la CBZ por espectrofotometría UV-Vis..... | 40 |
| V.7.2. Validación de la generación de ·OH..... | 41 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| V.7.3. Determinación del COT, caracterización superficial y análisis elemental semicuantitativo del fielro de grafito | 42 |
| V.7.4. Color verdadero del agua residual tratada | 42 |
| VI. Resultados y discusión | 44 |
| VI.1. Caracterización electrocatalítica del fielro de grafito y el CAG | 44 |
| VI.2. Experimentos preliminares en la generación electroquímica de H ₂ O ₂ | 47 |
| VI.3. Efecto de las variables y sus interacciones en la generación del H ₂ O ₂ y el EC | 49 |
| VI.4. Validación del radical ·OH | 55 |
| VI.5. Efecto de las variables y sus interacciones en la degradación de la CBZ.. | 56 |
| VI.6. Validación del desempeño del proceso | 60 |
| VI.6.1. Degradación de la CBZ con efluente terciario de un PTAR | 60 |
| VI.7. Caracterización superficial y semicuantitativa de los electrodos de fielro . | 62 |
| VI.8. Color verdadero del agua residual tratada | 65 |
| VII. Conclusión..... | 66 |
| VIII. Referencias | 67 |
| IX. Anexos | 97 |

Índice de Cuadros

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Cuadro 1. Categorías y concentraciones de contaminantes emergentes en diferentes matrices de agua en el mundo ^a | 4 |
| Cuadro 2. Clasificación de fármacos y ejemplos ^a | 9 |
| Cuadro 3. Propiedades fisicoquímicas de la CBZ ^a | 13 |
| Cuadro 4. Concentración de CBZ en efluentes de PTAR, aguas superficial y subterránea en diferentes países del mundo ^a | 14 |
| Cuadro 5. Efectos de la exposición a la CBZ en especies acuáticas bajo diferentes condiciones de exposición..... | 15 |
| Cuadro 6. Potencial estándar de oxidación de los agentes oxidantes más comunes reportados para la degradación de contaminantes orgánicos ^a | 19 |
| Cuadro 7. Principales limitaciones del proceso Fenton. | 22 |
| Cuadro 8. Clasificación de catalizadores heterogéneos más comunes usados en electro-Fenton ^a | 23 |
| Cuadro 9. Parámetros de calidad de agua potable bajo la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021..... | 33 |
| Cuadro 10. Rango experimental y niveles de las variables independientes del DF 2 ⁴ para el H ₂ O ₂ | 38 |
| Cuadro 11. Rango experimental y niveles de las variables independientes del DF 2 ⁴ para la degradación de la CBZ. | 39 |
| Cuadro 13. Rango experimental de las variables independientes del DF 2 ⁴ del H ₂ O ₂ | 49 |
| Cuadro 14. Matriz factorial y resultados experimentales para el H ₂ O ₂ y el EC. | 52 |
| Cuadro 16. Rango experimental de las variables independientes del DF 2 ⁴ de la CBZ..... | 56 |
| Cuadro 17. Matriz factorial y resultados experimentales para la CBZ | 59 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Cuadro 19. Contenido elemental de los electrodos obtenido por Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía..... | 63 |
| Cuadro 12. Límites Permisibles de la NOM-001-SEMARNAT-2021 | 101 |
| Cuadro 15. ANOVA de los modelos cuadráticos para la generación electroquímica del H ₂ O ₂ y el EC..... | 102 |
| Cuadro 18. ANOVA del modelo cuadrático para la degradación de la CBZ..... | 103 |

Índice de Figuras

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Vías y fuentes potenciales de contaminantes emergentes al ambiente. Adaptado de Ternes <i>et al.</i> (2005) y Grassi <i>et al.</i> (2012)..... | 6 |
| Figura 2. Posibles vías de incorporación de fármacos a diferentes cuerpos de agua y suelo. Adaptado de Ghazal <i>et al.</i> (2022). | 8 |
| Figura 3. Tren de tratamiento convencional de una planta de tratamiento de aguas residuales. Adaptado Riquelme <i>et al.</i> (2022). | 10 |
| Figura 5. Procesos de tratamiento de aguas residuales contaminadas con contaminantes emergentes. Adaptado de Al-Baldawi <i>et al.</i> (2021)..... | 16 |
| Figura 6. Clasificación de los PAO. Abreviatura utilizada: Ozonización (O_3). Adaptado de Poyatos <i>et al.</i> (2010)..... | 17 |
| Figura 7. Mecanismos típicos en el proceso electro-Fenton que implican la formación del H_2O_2 y la reducción catódica del hierro. Adaptado de Deng <i>et al.</i> (2022). | 21 |
| Figura 8. Reactores electroquímicos a base de aireador en chorro efecto Venturi. Adaptado de Pérez <i>et al.</i> (2016). | 25 |
| Figura 9. Reactores con configuración tridimensional de diferentes estudios. (a) Reactor electro-Fenton cilíndrico (Flow-trough) con electrodos de fieltro de grafito y resinas con Fe(II), (b) diagrama de la reacción electroquímica 3D fluidizado, (c) reactor electro-Fenton cilíndrico con electrodos de carbón poroso y carbón activado y (d) reactor electro-Fenton heterogéneo fluidizado a escala piloto (García-Espinoza <i>et al.</i> , 2021; Liu <i>et al.</i> , 2022; García-Espinoza <i>et al.</i> , 2021 y Poza-Nogueira <i>et al.</i> , 2021, respectivamente). | 28 |
| Figura 10. Esquema de reactor electro-Fenton heterogéneo cilíndrico. (1) bomba centrífuga, (2) reactor electroquímico cilíndrico, (3) fuente de poder, (4) tanque de recirculación, (5) visor de vidrio, (6) inyector tipo Venturi, (7) rotámetro, (8) mangueras desmontables, (9) lámpara UV y (10) toma de muestra. (a) cátodo, (b) | |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ánode, (c), ánodo-cátodo, (d) cátodo-ánodo-cátodo, (e) cátodo-ánodo-cátodo-CAG y (f) cátodo-ánodo-cátodo-CAG-resina..... | 34 |
| Figura 13. Cuarta configuración del reactor electro-Fenton heterogéneo cilíndrico en la evaluación de la degradación de la CBZ. (●) burbujas de aire, (●) resina con el Fe (II) y (●) carbón activado granular..... | 40 |
| Figura 16. Voltamperogramas cíclicas del área electroactiva: (a) fielro de grafito, (b) CAG, (c) y (d) regresión lineal del fielro de grafito y el CAG respectivamente..... | 44 |
| Figura 17. Voltamperogramas cíclicas del potencial de reducción del oxígeno vía 2 electrones: (a) fielro de grafito y (b) CAG. 100 mV s ⁻¹ , pH 7, Na ₂ SO ₄ 0.5 M..... | 46 |
| Figura 18. Concentración de H ₂ O ₂ a diferentes densidades de corriente. (a) ánodo-cátodo, (b) cátodo-ánodo-cátodo y (c) cátodo-ánodo-cátodo CAG. [Na ₂ SO ₄] 0.05 M, pH ₀ = 7, Q = 7 L min ⁻¹ | 47 |
| Figura 19. Análisis grafico de Pareto sobre el efecto del tiempo (min)-X ₁ , densidad de corriente (mA cm ⁻²)-X ₂ , fuerza iónica (mM)-X ₃ y número de cátodo-X ₄ , en la generación del H ₂ O ₂ y el consumo energético..... | 51 |
| Figura 20. Comparación de los valores experimentales obtenidas vs los valores predichos por el modelo. (a) Concentración de H ₂ O ₂ y (b) consumo energético... .. | 54 |
| Figura 21. (a) Espectro de fluorescencia de la 7-HC y (b) C·OH (μM)..... | 55 |
| Figura 22. Análisis grafico de Pareto sobre el efecto del tiempo (min)-X ₁ , cantidad de resina Fe(II) (g)-X ₂ , cantidad de CAG (g)-X ₃ y radicación UV-X ₄ , en la degradación de la CBZ..... | 57 |
| Figura 23. Comparación de los valores experimentales obtenidas vs los valores predichos por el modelo para la degradación de la CBZ. | 60 |
| Figura 24. (a) Degradación de la CBZ, (b) eliminación de COT; utilizando solución sintética (■) y agua residual tratada (●). 1.4 mA cm ⁻² , electrolito Na ₂ SO ₄ 120 mM, cátodo-ánodo-cátodo-CAG-resina, 5 g de resina, 0.75 g de CAG, sin UV, concentración de 10 mg L ⁻¹ de CBZ. | 61 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 25. Micrografías Electrónicas de Barrido del fielro de grafito: (a) blanco, (b) ánodo, (c) cátodo. Escala de 10, 100 y 500 μm | 63 |
| Figura 27. Mapeo elemental semicuantitativo de los electrodos, mediante Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía. (a) blanco, (b) ánodo y (c) cátodo..... | 64 |
| Figura 28. Coeficiente de absorción espectral del agua residual tratada..... | 65 |
| Figura 4. Constantes de velocidad de degradación biológica de pseudo primer orden k_{biol} observadas en experimentos aeróbicos por lotes realizados con lodos activados de PTAR con una edad de lodos ≥ 8 d. Línea roja en $k_{\text{biol}} 0.1 \text{ L gSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$ indica el límite por debajo del cual no se espera degradación significativa en las PTAR municipales (Joss <i>et al.</i> , 2005)..... | 97 |
| Figura 11. Imágenes del reactor electro-Fenton heterogéneo. (a) imagen completa del reactor a escala piloto, (b) fuente de poder WANPTEK Dc Power Supply, (c) manguera con llave desmontable conectada al reactor cilíndrico, (e) tanque de recirculación de 20 L, (f) inyector de oxígeno tipo Venturi. | 98 |
| Figura 12. (a) contacto del fielro con las terminales de grafito del reactor, (b) incorporación de la resina de intercambio iónico y (c) incorporación de pieza de fielro de grafito encima de la resina, formando el cátodo..... | 99 |
| Figura 14. Curva de calibración del H_2O_2 de 0.0 – 25.0 mg L^{-1} | 100 |
| Figura 15. Curva de calibración de la CBZ de 0.0 – 10.0 mg L^{-1} | 100 |
| Figura 26. Análisis elemental semicuantitativo, mediante Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía. (a) Blanco, (b) ánodo y (c) cátodo..... | 104 |

Abreviaturas y siglas

| | |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| $\alpha (\lambda)$ | Coeficiente de absorción espectral |
| μ | Fuerza iónica |
| $\cdot\text{OH}$ | Radical hidroxilo |
| 7-HC | 7 Hidroxicumarina |
| A | Ampere |
| A_{ae} | Área electroactiva |
| Ag AgCl | Plata/cloruro de plata |
| AMX | Amoxicilina |
| ANOVA | Análisis de varianza/Analysis of variance |
| b_i | Efecto principal de cada factor i |
| b_{ij} | Efecto de interacción entre el factor i y el factor j sobre la respuesta |
| $C\cdot\text{OH}$ | Concentración de $\cdot\text{OH}$ |
| CA | Carbón activado |
| CAG | Carbón activado granular |
| CBZ | Carbamazepina |
| C_{dl} | Capacitancia de la doble capa |
| CE | Contaminante emergente |
| CEA | Comisión Estatal de Agua |
| C_i | Concentración molar de iones en la solución |
| CIDETEQ | Centro De Investigación y Desarrollo Tecnológico En Electroquímica |
| CIQEC | Centro de Investigación en Química para la Economía Circular |
| CONAHCYT | Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología |
| COT | Carbono orgánico total |
| C_{ref} | Capacitancia de referencia |
| d | días |
| DDB | Diamante dopado con boro |
| DF | Diseño factorial |
| DSA | Ánodo dimensionalmente estable/ <i>Dimensionally Stable Anode</i> |
| EC | Consumo energético |
| EC_{50} | Concentración efectiva media |
| EDG | Electrodos de difusión de gas |
| EDX | Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía |
| EPA | Agencia de Protección Ambiental/ <i>Environmental Protection Agency</i> |
| FEF | Fotoelectro-Fenton |
| FOPES | Fondo para Proyectos Estudiantiles |
| H_2O_2 | Peróxido de hidrógeno |
| H_2SO_4 | Ácido sulfúrico |
| H_c | Constante de la Ley de Henry |
| HNO_3 | Ácido nítrico |
| I_{cap} | Corriente capacitiva |
| <i>In situ</i> | En el lugar |
| LC_{50} | Concentración letal para matar/inactivar al 50 % de la población |
| $\text{Log}K_{ow}$ | Coeficiente de partición octanol-agua |

| | |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| MEB | Microscopía Electrónica de Barrido |
| <i>MF-FT</i> | Celda electroquímica de flujo continuo de microfluidos/ <i>Microfluidic Flow-through</i> |
| NA | No Aplica |
| Na ₂ SO ₄ | Sulfato de sodio |
| ND | No detectado |
| NMP | Número más probable |
| O ₃ | Ozono |
| OCDE | Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico |
| OCP | Potencial de circuito abierto/ <i>Open Circuit Potential</i> |
| OMS | Organización Mundial de la Salud |
| PAO | Procesos avanzados de oxidación |
| PEAO | Procesos electroquímicos avanzados de oxidación |
| P _i | Contribución en porcentaje de cada factor independiente <i>i</i> |
| PTAR | Planta de tratamiento de aguas residuales |
| Q | Caudal |
| RH | Compuestos orgánicos |
| RRO | Reacción de reducción del oxígeno |
| SDT | Sólidos disueltos totales |
| <i>SHE</i> | Electrodo estándar de hidrógeno/ <i>Standard hydrogen electrode</i> |
| t | Tiempo |
| TiOSO ₄ | Oxisulfato de titanio (IV) |
| <i>TRL</i> | Nivel de maduración tecnológica/ <i>Tecnology readiness leve</i> |
| U.a | Unidades arbitrarias |
| UAQ | Universidad Autónoma de Querétaro |
| UNT | Unidad nefelométrica de turbidez |
| US | Energía de ultrasonido |
| UV | Radiación ultravioleta |
| UV-Vis | Ultravioleta visible |
| V | Volt |
| V _s | Velocidad de barrido |
| X _i y X _j | Variables codificadas (-1 o +1) |
| Y | Respuesta experimental |
| Z _i | Carga del ion |

Resumen

La presencia de contaminantes emergentes en el agua es un problema que requiere el estudio de procesos que no solo sean evaluados a escala de laboratorio sino también a escala semipiloto y piloto, con la intención de acercar dichos procesos a una eventual transferencia tecnológica. En el presente trabajo, se evaluó el proceso electro-Fenton heterogéneo en un reactor cilíndrico a escala piloto, el cual se compone de electrodos de fielto de grafito, carbón activado granular y resinas de intercambio iónico con el Fe(II) para promover la reacción electro-Fenton, en la degradación de la carbamazepina (CBZ) en solución acuosa. Primero, se realizó una caracterización electroquímica de los materiales carbonosos por medio de voltamperometría cíclica para determinar el área electroactiva y el potencial al cual se lleva la reacción de reducción de oxígeno vía 2 electrones de una celda de tres electrodos. Después, se investigó la influencia del tiempo de electrolisis, densidad de corriente, fuerza iónica del electrolito y la configuración experimental en la generación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el consumo energético, mediante un diseño de experimentos a través de un diseño factorial 2^4 . Se encontró que la densidad de corriente, la fuerza iónica y la configuración experimental, son variables fundamentales que influyen en la generación del H_2O_2 , con una contribución de 38 %, 15 % y 30 % respectivamente. Para el consumo energético las variables más significativas fueron el tiempo de electrólisis y la densidad de corriente, con aportes del 24 % y 61 %, respectivamente. Posteriormente, se validó la generación del $\cdot OH$ mediante espectrometría de fluorescencia. Se evaluó la remoción de la CBZ utilizando agua sintética y agua residual tratada, logrando una remoción del 68 % y 32 % respectivamente. Así mismo, se obtuvo una mayor mineralización del 27.27 % en términos de carbono orgánico total en el agua residual tratada, en comparación con el agua sintética con un 4.35 %. Finalmente, se realizó una caracterización superficial y semicuantitativa de los electrodos por medio de Microscopía Electrónica de Barrido y de Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía.

Palabras clave: Electro-Fenton; reactor heterogéneo; carbamazepina, fielto de grafito.

Abstract

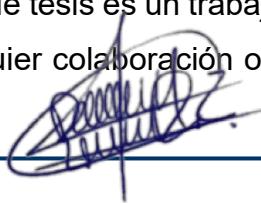
The presence of emerging pollutants in water is a problem that requires the study of processes that are not only evaluated at laboratory scale but also at semi-pilot and pilot scale with the intention of bringing these processes closer to an eventual technology transfer. In the present work, the heterogeneous electro-Fenton process was evaluated in a pilot scale cylindrical reactor, which is composed of graphite felt electrodes, granular activated carbon and ion exchange resins with Fe(II) to promote the electro-Fenton reaction in the degradation of carbamazepine (CBZ) in aqueous solution. First, an electrochemical characterization of carbonaceous materials was performed by means of cyclic voltammetry to determine the electroactive area and potential to which the oxygen reduction reaction is carried via 2 electrons of a three-electrode cell. Then, the influence of electrolysis time, current density, ionic strength of the electrolyte and the experimental configuration on the generation of hydrogen peroxide (H_2O_2) and energy consumption was investigated through a design of experiments through a factorial design 2^4 . Current density, ionic strength, and experimental configuration were found to be fundamental variables influencing H_2O_2 generation, with a contribution of 38 %, 15 %, and 30 %, respectively. For energy consumption, the most significant variables were electrolysis time and current density, with contributions of 24 % and 61 %, respectively. Subsequently, the generation of ·OH was validated by fluorescence spectrometry. The removal of the CBZ was evaluated using synthetic water and treated wastewater, achieving a removal of 67.8 % and 32 % respectively. Likewise, a higher mineralization of 27.27 % in terms of total organic carbon was obtained in the treated wastewater, compared to synthetic water with 4.35 %. Finally, a surface and semi-quantitative characterization of the electrodes was performed by means of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy.

Keywords: *Electro-Fenton; heterogeneous reactor; carbamazepine; graphite felt.*

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DEL ESTUDIANTE:

Declaro que los datos obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.



I. Introducción

La presencia de contaminantes emergentes (CE) en cuerpos de agua, es una problemática a nivel mundial ya que presentan un impacto nocivo en las formas de vida acuáticas, terrestres y a la salud humana (Gogoi *et al.*, 2018). Su presencia en el ambiente puede ocasionar toxicidad crónica, alteración endocrina, supresión del sistema inmunitario, cáncer y desarrollo de bacterias resistentes entre otros (Gavrilescu *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2016). La incorporación de los CE al medio acuático se debe a las actividades agrícolas, domésticas, hospitalarias e industriales (Ribeiro *et al.*, 2015). Estos contaminantes se clasifican en diferentes tipos, como productos para el cuidado personal, pesticidas, químicos industriales y farmacéuticos, entre otros (Kumari *et al.*, 2020). La industria farmacéutica contribuye con consumos importantes de agua dulce, generando aguas residuales que se tratan de manera deficiente (Eniola *et al.*, 2022), ya que las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) no están diseñadas para eliminar los CE (Lesser *et al.*, 2018), lo que ha promovido el aumento en la concentración de productos farmacéuticos en los ecosistemas (Shah *et al.*, 2020). Por ello, se requieren de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con este tipo de compuestos.

Los Procesos Electroquímicos Avanzados de Oxidación (PEAO) se han considerado como una de las alternativas más prometedoras para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con CE (García-Espinoza *et al.*, 2022), ya que utilizan especies oxidantes altamente reactivas, como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) capaz de atacar una amplia variedad de contaminantes orgánicos, que lo hace una tecnología eficiente en comparación con los métodos convencionales (Brillas *et al.*, 2020; Ziembowicz *et al.*, 2022). Así mismo, se pueden lograr buenas eficiencias de degradación mediante el diseño y optimización de reactores/electrodos, lo que ha atraído una atención mayor de estos procesos para el tratamiento de diversos contaminantes en una gran variedad de matrices de agua (Hakizimana *et al.*, 2024).

En el presente proyecto se evaluó el desempeño de un reactor electro-Fenton heterogéneo atendiendo las deficiencias que tiene un reactor electro-Fenton convencional, utilizando resina de intercambio iónico y carbón activado granular (CAG), evaluando electrodos de fieltro de grafito en la degradación de la carbamazepina, como contaminante modelo. Así mismo, se validó el desempeño del proceso utilizando un efluente terciario de una PTAR fortificada con el fármaco en estudio. Considerando lo anterior, esta investigación se motiva en el desarrollo de procesos electroquímicos novedosos aplicados a la degradación de contaminantes persistentes en aguas.

II. Antecedentes

II.1. Contaminación del agua

El agua es uno de los recursos más abundantes en la naturaleza ya que cubre el 80 % de la superficie total de la tierra, es indispensable para los seres humanos como para la vida en general (Othmani *et al.*, 2022; Samal *et al.*, 2022). Sin embargo, a pesar de esta aparente abundancia, diversos factores como el incremento poblacional, industrial, el aumento de actividades agrícolas y el tratamiento inadecuado del agua alteran su calidad, limitando su disponibilidad y cantidad para el consumo humano (Aydin *et al.*, 2021). De tal forma que, solo se dispone menos del 1 % del agua para el desarrollo y mantenimiento de la vida humana, el cual se encuentra distribuido en lagos, ríos y mantos freáticos. La contaminación de los cuerpos de agua se ve influenciada por la presencia de sustancias tóxicas en tal cantidad y con tales características que impiden su utilización para algún propósito determinado (Arellano-Diaz *et al.*, 2011). En la actualidad, se ha detectado que alrededor de todo el planeta, más de 663 millones de personas no pueden tener acceso a agua potable libre de contaminantes generados de las actividades urbanas, industriales y agrícolas (Brillas *et al.*, 2009; *Update and MDG Assessment.*, 2015). Derivado de dichas actividades, se ha detectado la presencia y acumulación de CE en diferentes matrices de agua, tanto en aguas superficiales como subterráneas, los cuales se distribuyen en los ecosistemas y causan impactos negativos en la salud humana y al ambiente (González-González *et al.*, 2022).

II.2. Contaminantes emergentes

Los CE son contaminantes no regulados, que se han detectado recientemente con la ayuda de nuevas tecnologías analíticas avanzadas (Gogoi *et al.*, 2018). Son de origen antropogénico y se encuentran en concentraciones de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (Alvarino *et al.*, 2014; Dubey *et al.*, 2021). Estos compuestos son utilizados de forma cotidiana, se encuentran en productos para el cuidado personal como cosméticos, protector solar, también en productos farmacéuticos, microplásticos, fertilizantes, pesticidas, hormonas, aditivos industriales, colorantes, productos químicos, entre

otros (Mishra *et al.*, 2023). En el Cuadro 1 se muestran algunas de las concentraciones de CE en diferentes matrices de agua en el mundo.

Cuadro 1. Categorías y concentraciones de contaminantes emergentes en diferentes matrices de agua en el mundo^a.

| Categoría de CE | CE | Concentración (ng L ⁻¹) | Tipo de agua | País | Referencia |
|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------|-----------------------------------------|
| Compuestos farmacéuticos | Paracetamol | 106 970 | Agua superficial | Kenya | K'oreje <i>et al.</i> , 2016 |
| | Sulfapiridina | 3.50 | Agua potable | Estados Unidos | Benson <i>et al.</i> , 2017 |
| | Naproxeno | 2.62 | Aguas subterráneas y superficiales | India | Sharma <i>et al.</i> , 2019 |
| Productos del cuidado personal | Galaxolida | 110 | Agua potable | Estados Unidos | Glassmeyer <i>et al.</i> , 2017 |
| | Propil parabeno | 3.61 | Agua superficial | España | Pico <i>et al.</i> , 2019 |
| | Metil parabeno | 3.86 | Agua superficial | España | Pico <i>et al.</i> , 2019 |
| Pesticidas | Diurón | 23.05 | Agua superficial | España | Pico <i>et al.</i> , 2019 |
| | Malatión | 50.40 | Agua superficial | Brasil | Sposito <i>et al.</i> , 2018 |
| Plastificantes | Bisfenol A | 4800 | Agua superficial | España | Salgueiro-González <i>et al.</i> , 2015 |
| | Ftalato de bis-(2etilhexilo) | 2060 | Agua superficial | Taiwán | Gou <i>et al.</i> , 2016 |
| Hormonas | 17 α -etinilestradiol | 38.50 | Agua superficial | Brasil | Sposito <i>et al.</i> , 2018 |
| | Estriol | 11.90 | Agua potable | | Glassmeyer <i>et al.</i> , 2017 |
| Retardantes de llamas | Tris (2-cloroisopropil) fosfato | 128 | Agua superficial | España | Pico <i>et al.</i> , 2019 |
| | Tris (2-butoxietil) fosfato | 60 | Agua superficial | España | Pico <i>et al.</i> , 2019 |

^a Adaptado de Mishra *et al.* (2023); AL Falahi *et al.* (2022).

Estos compuestos se liberan con frecuencia en los ecosistemas acuáticos debido a su amplia producción la cual aumentó aproximadamente de 1 millón de toneladas

en el 2000 a 2.30 millones de toneladas en 2017 (Sørensen & Møller, 2021), y se prevé que el uso de los productos químicos aumente un 70 % para el 2030 (Naidu 2021_b). Además, los CE muestran una persistencia ambiental y ecológica significativa debido a su resistencia a los procesos de tratamiento biológico convencionales (García-Espinoza y Mijaylova-Nacheva, 2019; Cai *et al.*, 2021). La presencia de estos contaminantes se ha asociado con diferentes efectos negativos, incluido la toxicidad a corto y largo plazo, efectos de alteración endocrina, resistencia a los antibióticos, entre otros (Luo *et al.*, 2014). Las concentraciones elevadas de los CE presentes en el ambiente representan un peligro ecotoxicológico, que provoca alteraciones de la función tiroidea, cáncer, problemas neuroconductuales y de desarrollo fetal (Sharma *et al.*, 2014). Por ejemplo, se ha demostrado que los pesticidas, plastificantes y ftalatos afectan la capacidad del receptor androgénico para controlar el crecimiento sexual masculino (Mehrpour *et al.*, 2014).

En consecuencia, el consumo de estas aguas sin tratar representa el 80 % de las enfermedades diarreicas, infecciones respiratorias, fiebre, entre otros, según datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS), poniendo en riesgo la salud de la población y la integridad de los ecosistemas (Othmani *et al.*, 2022). Algunas de las rutas que toman los CE hasta los cuerpos de aguas son mediante la infiltración de fosas sépticas, lixiviados de los vertederos a cielo abierto, escorrentías ganaderas y agrícolas (Grassi *et al.*, 2012). La Figura 1 representa de manera esquemática las vías de contaminación de los CE hacia el ambiente.

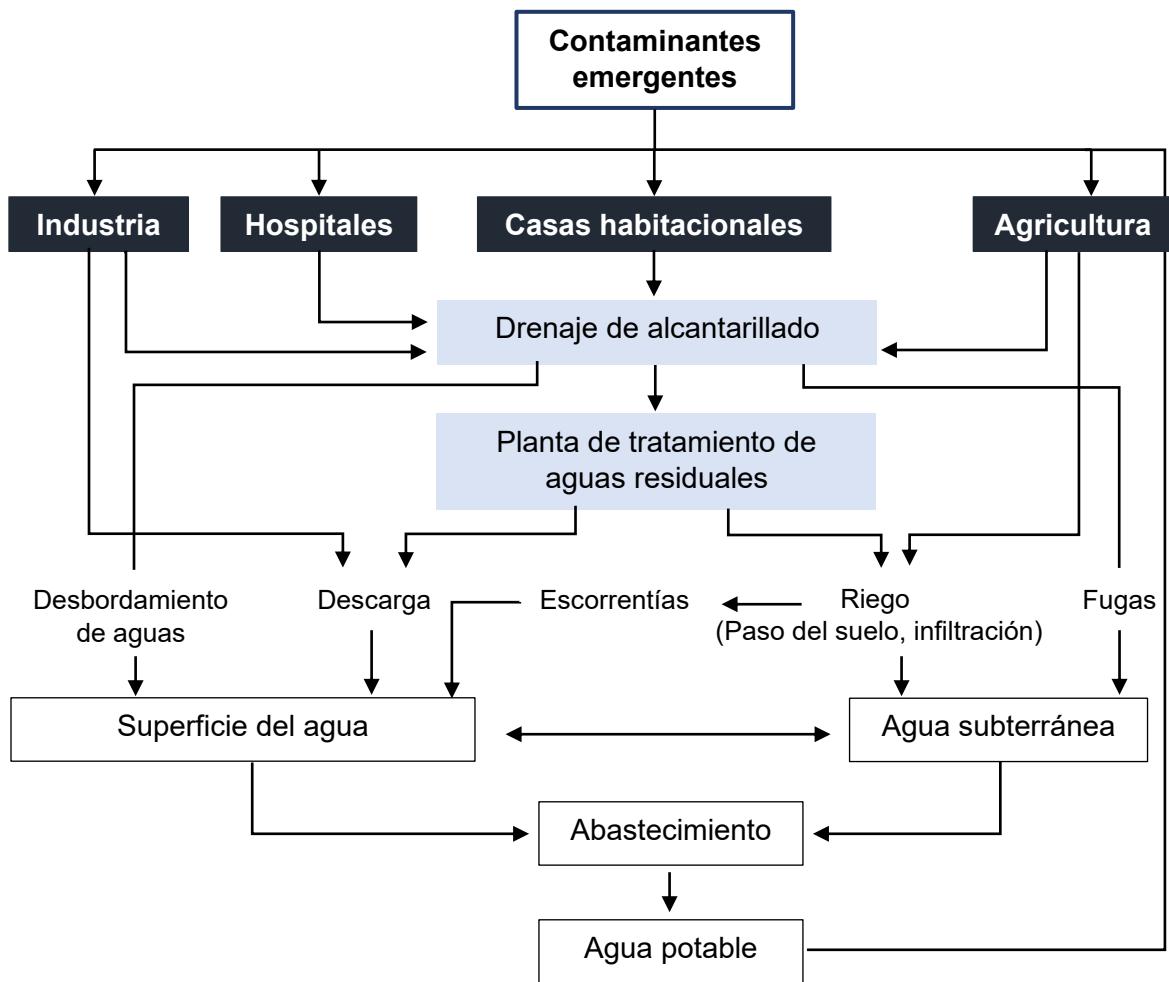


Figura 1. Vías y fuentes potenciales de contaminantes emergentes al ambiente. Adaptado de Ternes *et al.* (2005) y Grassi *et al.* (2012).

Dentro de los contaminantes detectados con frecuencia en las aguas residuales se encuentran los compuestos farmacéuticos, ya que en las últimas décadas ha habido un crecimiento masivo en la fabricación y uso de estos compuestos (Samal *et al.*, 2022). Por ejemplo, se ha reportado que el consumo de compuestos farmacéuticos promedio *per cápita* anual es de 15 g y de 50 a 150 g para los países industrializados (Zhang *et al.*, 2008).

II.3. Compuestos farmacéuticos en los sistemas acuáticos

Los compuestos farmacéuticos son compuestos biológicamente activos utilizados para prevenir, curar o tratar enfermedades (Samal *et al.*, 2020). Comprenden medicamentos expedidos con y sin receta, drogas ilegales, medicamentos con fines veterinarios, entre otros (Cizmas *et al.*, 2015). Un estudio de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD., 2015, por sus siglas en inglés) informó que el uso de medicamentos antihipertensivos, antidiabéticos y antidepresivos se duplicó, mientras que el uso de medicamentos para tratar el colesterol de triplicó en el año 2000 y 2013 en los países de la OECD. Esta tendencia de consumo en aumento se asocia a la prevalencia de enfermedades crónicas, como el cáncer, enfermedades mentales, al envejecimiento de la población, cambios en las prácticas clínicas, así como nuevas oportunidades de tratamiento (OECD, 2015).

Diferentes estudios han reportado la presencia de compuestos farmacéuticos en efluentes de PTAR (Yang *et al.*, 2017), aguas subterráneas, superficiales (Balakrishna *et al.*, 2017), agua potable (Odiyo *et al.*, 2017) lodos de PTAR, entre otros (Kasonga *et al.*, 2021). Se calcula que durante el 2013 se liberaron en los sistemas hídricos un total de 53 800 toneladas de antibióticos, a su vez se detectaron más de 90 antibióticos con concentraciones elevadas de $\mu\text{g L}^{-1}$ en muestras de agua dulce, según un estudio realizado en China (Li *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2021a). Además, se ha reportado contaminación por antibióticos en aguas residuales superficiales en otros países asiáticos y regiones europeas (Anh *et al.*, 2020; Qiao *et al.*, 2018). Los fármacos se liberan a los medios acuáticos a través de diferentes vías, como la excreción humana por medio de las aguas residuales domésticas e industriales, hospitalares, desechos de animales, entre otros (Li *et al.*, 2019) como se observa en la Figura 2.

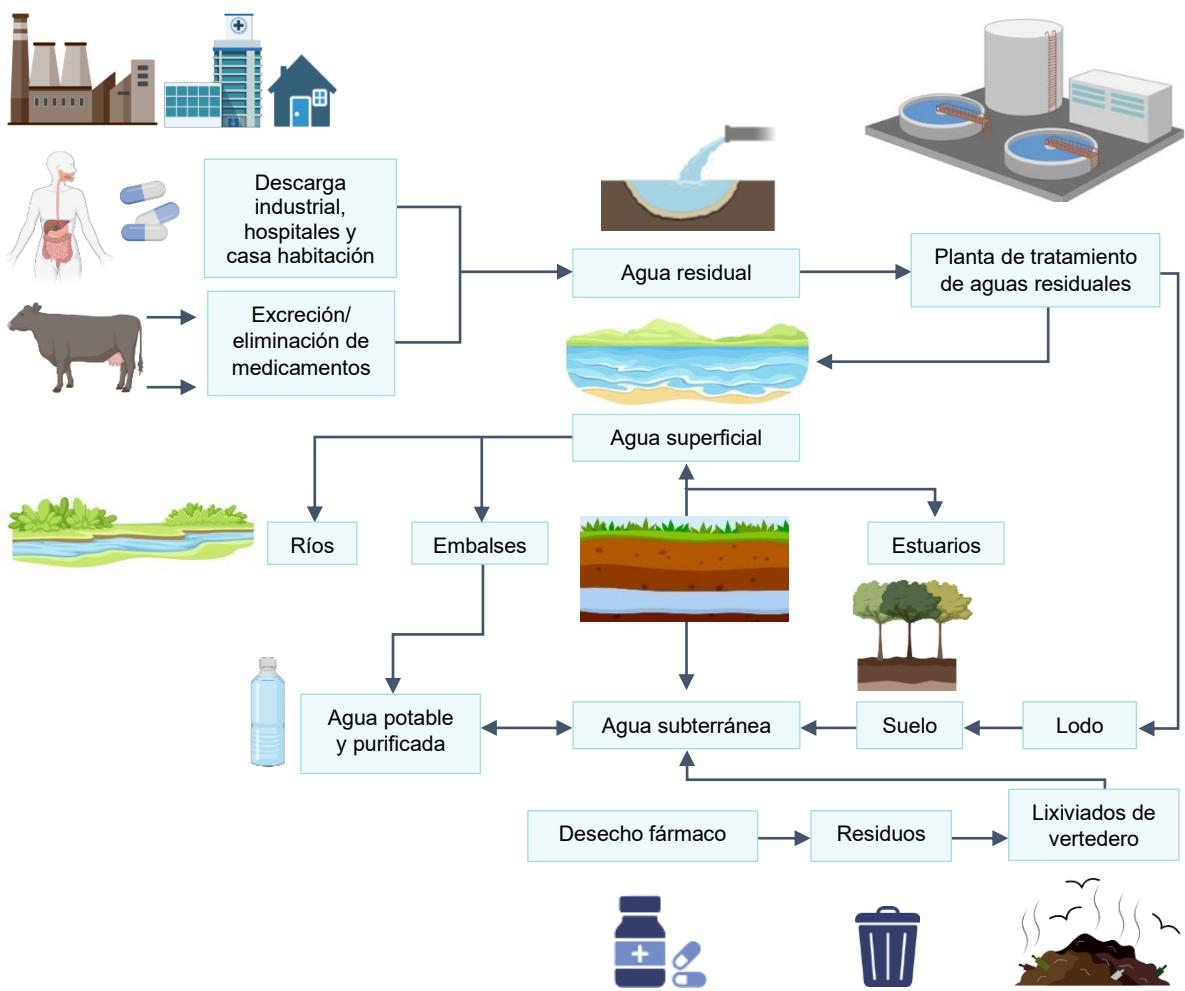


Figura 2. Posibles vías de incorporación de fármacos a diferentes cuerpos de agua y suelo. Adaptado de Ghazal *et al.* (2022).

Además de que los procesos convencionales de las PTAR son insuficientes para la eliminación de estos compuestos (Kafaei *et al.*, 2018), también es previsible la formación de metabolitos y productos transformados junto a los compuestos originales (Zepón-Tarpani y Azapagic, 2018). Por otro lado, los compuestos farmacéuticos se pueden clasificar en diferentes grupos según el propósito del producto (Dey *et al.*, 2019). En el Cuadro 2 se muestran las principales categorías que componen a los fármacos.

Cuadro 2. Clasificación de fármacos y ejemplos ^a.

| Contaminante emergente | Clasificación | Ejemplo |
|------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fármaco | Antibióticos | Amoxicilina Eritromicina Sulfametoxazol Trimetoprima Ibuprofeno Diclofenaco Paracetamol Naproxeno Ácido salicílico Fluoxetina Ketoprofeno Estrona Etinilestradiol Prednisolonan Dietilestilbestrol Metoprolol Atenolol Timolol y propanolol Ácido clofíbrico Gemfibrozilo Bezafibrato, Ácido fenofíbrico Carbamazepina Primidone Dilantin Cafeína |
| | Medicamentos antinflamatorios no esteroideos | |
| | Hormonas y esteroides | |
| | Antihipertensivos | |
| | Reguladores de lípidos | |
| | Anticonvulsivos | |
| | Estimulantes | |

^a Adaptado de Al-Baldawi *et al.* (2021).

Los compuestos fármacos se transportan a los procesos de las PTAR los cuales están diseñados para eliminar todo tipo de sólidos de gran tamaño, sólidos suspendidos, arenas, aceites, materia orgánica, patógenos, nutrientes, entre otros. Por lo general, la remoción de estos contaminantes se lleva a cabo por procesos en una serie de etapas que incluyen un pretratamiento y tratamiento primario (cribado, separación sólidos sedimentables y grasas), tratamiento secundario (tratamiento biológico, degradación de la materia orgánica por lodos activados) y un tratamiento terciario (desinfección) como se representa en la Figura 3, sin embargo, la degradación de CE por estos procesos biológicos es deficiente (Riquelme *et al.*, 2022; Adeoye *et al.*, 2024).

Así mismo, la presencia de estos contaminantes en los ecosistemas acuáticos ocasiona una serie de efectos relacionados con toxicidad a largo plazo para los seres humanos y a los organismos acuáticos, incluidos efectos cancerígenos, alteraciones al sistema endocrino y la resistencia a los antibióticos, debido a su liberación y exposición constante (Tiwari *et al.*, 2017). A pesar de ser una amenaza para el ambiente, no se han establecido concentraciones límites de estos contaminantes en los efluentes industriales y de las PTAR (Shetty y Gupta, 2019).

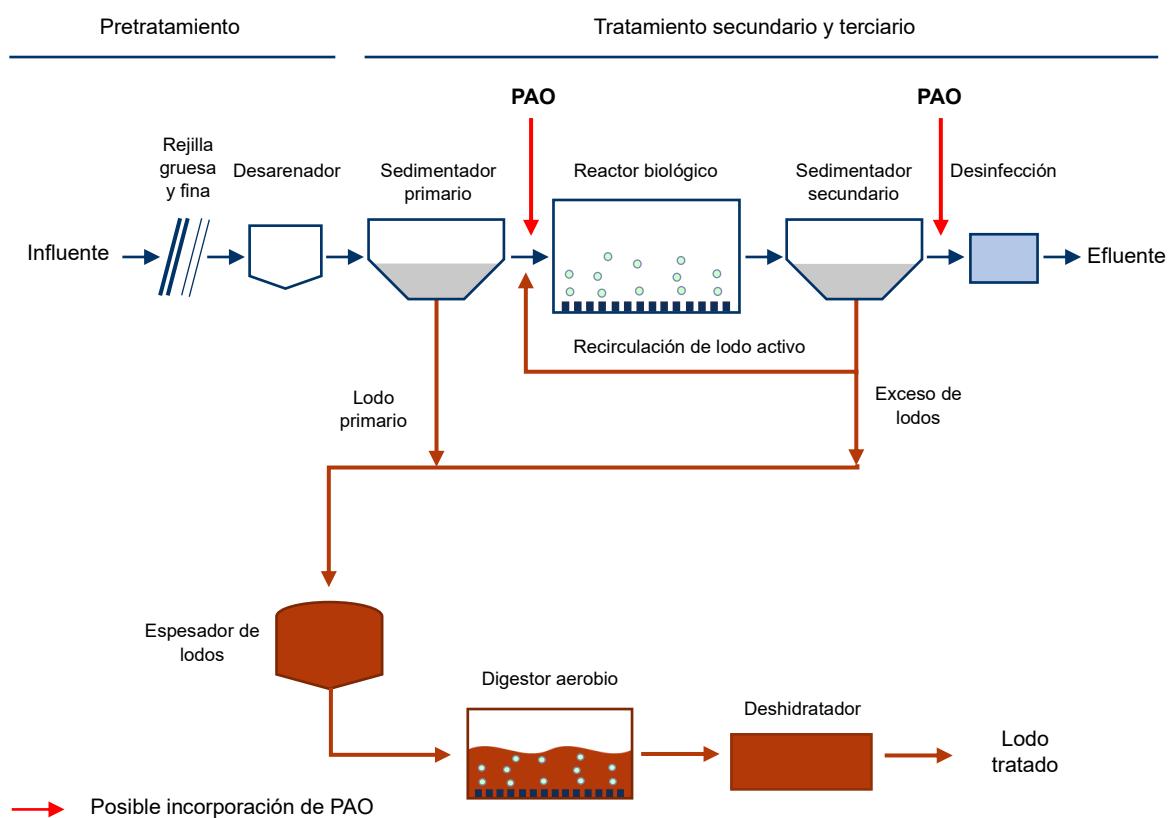


Figura 3. Tren de tratamiento convencional de una planta de tratamiento de aguas residuales. Adaptado Riquelme *et al.* (2022).

Por ejemplo, en un estudio de Jukosky *et al.* (2008) observaron que los estrógenos inducen la vitelogénesis (alteración en la reproducción) en especies macho de *Oryzias latipes* (pez arroz o medaka japonesa) y una elevada concentración aumenta la tasa de mortalidad de estos peces (Reading *et al.*, 2017). Así mismo, se

ha detectado que la exposición prolongada en bajas concentraciones provoca cambios en el comportamiento de los organismos acuáticos, así como cambios en los rasgos, como lo es la feminización de los peces macho asociado a la presencia de estrógenos en el agua (Gross-Sorokin *et al.*, 2006). En otro estudio de Oaks *et al.* (2004) reportaron la presencia de diclofenaco en la alimentación de buitres en Asia asociado al consumo de ganado tratado lo que provoca gota visceral e insuficiencia renal y a su vez la muerte, hecho que se asocia a la disminución de esta población. Entre todos los CE, se descubrió que la CBZ es uno de los fármacos más encontrados en las cuencas fluviales del mundo.

II.4. Carbamazepina

La CBZ es un fármaco antiepileptico utilizado para tratamientos convulsivos y en diversas aplicaciones psicoterapéuticas (Luo *et al.*, 2014; García-Gómez *et al.*, 2014). También, es usada para el tratamiento contra la diabetes insípida, estrés postraumático, abstinencia de drogas y alcohol (García-Espinoza *et al.*, 2018); y se estima que su consumo mundial es más de 1000 toneladas año⁻¹ (Zhang *et al.*, 2008). La CBZ es un compuesto recalcitrante que tiene una estructura química estable, causando alteraciones endocrinas y neurotoxicidad debido a la capacidad de bioacumularse en organismos vivos (Cui *et al.*, 2021; Feijoo *et al.*, 2024; Trognon *et al.*, 2024). La exposición a la CBZ tiene efectos críticos sobre las especies acuáticas, como la mortalidad, inhibición reproductiva o del crecimiento, así como efectos sobre el desarrollo o cambios morfológicos (Kaushik *et al.*, 2016).

Se ha reportado que aproximadamente el 70 % de la dosis oral diaria de la CBZ se absorbe, mientras que el 30 % permanece inalterado y se elimina por medio de las heces (RxList, 2024). Otros autores han informado que el 2 % de la CBZ ingerida se excreta por la orina y el 13 % por las heces, con respecto a los metabolitos, el 72 % se excreta por la orina y el 28 % por las heces (Bahlmann *et al.*, 2014; Brezina *et al.*, 2017). Además, se estima que, después de la administración, la vida media de eliminación varía de 25 a 65 h (Wishart *et al.*, 2006).

Debido a su persistencia, la CBZ se ha clasificado como un químico disruptor endocrino por la Agencia de Protección Ambiental (*EPA*, por sus siglas en inglés) (USEPA, 2024), además es internacionalmente reconocida como un contaminante preocupante, incluida en la Lista NORMAN de Sustancias Emergentes (NORMAN, 2024).

II.4.1. Propiedades fisicoquímicas de la CBZ

La CBZ presenta características fisicoquímicas que lo hace persistente a varios procesos de degradación. Se ha reportado que su eficiencia de eliminación mediante tecnologías convencionales de tratamiento de las aguas residuales es menor al 10 % (Fernández *et al.*, 2014). La k_{biol} se define como la constante de biodegradación y representa degradación de los fármacos mediante una cinética de degradación de pseudo primer orden, la cual se relaciona con la cantidad de sólidos suspendidos (gSS L⁻¹) (Ternes y Joss, 2005). En el Cuadro 3 se muestran las propiedades fisicoquímicas de la CBZ. La CBZ tienen una $k_{biol} < 0.1 \text{ L gSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$, lo que significa que se elimina deficientemente por tratamientos biológicos (Ternes y Joss, 2005). En la Figura 4 del Anexo 1 se puede observar la k_{biol} de la CBZ en comparación con la k_{biol} de distintos fármacos.

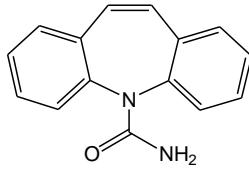
- $k_{biol} < 0.1 \text{ [L gSS}^{-1}\text{d}^{-1}]$, no hay eliminación sustancial por degradación biológica
- $0.1 < k_{biol} < 10$, la eliminación depende en su mayoría de la configuración del reactor
- $k_{biol} > 10$, más del 95 % de eliminación biológica

La CBZ es difícilmente biodegradable y se ha reportado que se requiere más de 100 d para su fotodegradación (Al Aukidy *et al.*, 2012). Por otro lado, el coeficiente de partición octanol-agua (LogK_{ow}) es un parámetro fisicoquímico que ayuda a determinar la tendencia de los contaminantes a acumularse en los sólidos de los procesos en la PTAR ya que los contaminantes hidrófobos forman particiones en los sólidos de los lodos primarios sedimentables, el valor de LogK_{ow} de la CBZ es

de 2.25 lo que significa que tiene una baja afinidad de sorción a los lodos (Rogers, 1996):

- LogKow < 2.5, baja afinidad de sorción en lodos
- 2.5 < LogKow < 4, afinidad media de sorción en lodos
- LogKow > 4, alta afinidad de sorción en lodos

Cuadro 3. Propiedades fisicoquímicas de la CBZ ^a.

| | |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Clasificación farmacéutica | Anticonvulsivo |
| Formula química | C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O |
| Nº Registro CAS | 298-46-4 |
| Estructura química |  |
| Peso molecular (g mol ⁻¹) | 236.269 |
| Solubilidad del agua (mg L ⁻¹ a 25 ° C) | 17.66 |
| Coeficiente de partición octanol-agua (LogK _{ow}) | 2.25 |
| Constante de Henry (atm m ³ mol ⁻¹ a 25 ° C) | 1.08 x 10 ⁻¹⁰ |

^aDatos de <https://www.chemspider.com/>. Mayo 2024

La volatilización de los compuestos orgánicos puede estimarse mediante la constante de la ley de Henry (H_c), la CBZ tiene una H_c de 1.08 x 10⁻¹⁰ atm m³ mol⁻¹ lo que indica que la remoción por volatilización no es significativa (Rogers, 1996).

- H_c > 1 x 10⁻⁴ atm m³ mol⁻¹, alto potencial de volatilización
- H_c < 1 x 10⁻⁴ atm m³ mol⁻¹, bajo potencial de volatilización

Debido a estas características se incrementa su presencia en diferentes matrices de agua (Feijoo *et al.*, 2023).

II.4.2. Concentraciones de la CBZ en diferentes matrices de agua

Los efluentes de las PTAR son una importante vía de entrada de CBZ en las aguas superficiales y subterráneas. Se han reportado concentraciones de CBZ en agua

potable alrededor de 23 ng L^{-1} , 83 ng L^{-1} en agua subterránea, $23 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas superficiales y valores de $259 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas residuales municipales y urbanas (Benson *et al.*, 2017). Estos valores superan las concentraciones sin efecto para la toxicidad ecológica (25 ng L^{-1}), convirtiéndose en una amenaza para los ecosistemas acuáticos (Tran *et al.*, 2018). El Cuadro 4 de muestra una comparativa de la presencia de CBZ encontrada en efluentes de PTAR, aguas superficiales y subterráneas. Se puede observar que la concentración del fármaco es mayor en los efluentes de las PTAR en comparación con las aguas superficiales, esto se debe a que la dilución y la atenuación natural puede reducir significativamente la concentración del contaminante (Hai *et al.*, 2018). Se ha detectado que la CBZ llega a las aguas subterráneas a través de la infiltración de los efluentes de las PTAR por la filtración de lixiviados de los vertederos (Lapworth *et al.*, 2012).

Cuadro 4. Concentración de CBZ en efluentes de PTAR, aguas superficial y subterránea en diferentes países del mundo ^a.

| País | Efluente de PTAR | Agua superficial | Agua subterránea |
|-------------|--------------------------------------|------------------|------------------|
| | Concentración (ng L^{-1}) | | |
| Canadá | 33-426 | 0.7-126 | 10-49 |
| Alemania | 1075-6300 | 81-1100 | 1-100 |
| Japón | 81-86 | 0.1-34.7 | 1.64-97 |
| Reino Unido | 152-4596 | 9-327 | 425-3600 |
| Taiwán | 290-960 | 0.5-120 | NA ^b |

^a Adaptado de Hai *et al.* (2018). ^b NA: No Aplica.

II.4.3. Toxicidad

Kim *et al.* (2007) informaron una toxicidad aguda con una EC₅₀ (concentración efectiva media) de 52.5 mg L^{-1} en bacterias *Vibro fischeri* después de 5 min de exposición y de 76.3 mg L^{-1} pasadas 96 h en *Daphnia magna*, asimismo reportaron que las concentraciones de CBZ en un rango de $15-35 \text{ mg L}^{-1}$ son letales para el pez medaka (*Oryzias latipes*). En el Cuadro 5, se muestran varios estudios en los que se ha evaluado la toxicidad de la CBZ.

Cuadro 5. Efectos de la exposición a la CBZ en especies acuáticas bajo diferentes condiciones de exposición.

| Especies | Efectos críticos | Tiempo de exposición | EC ₅₀ (mg L ⁻¹) ^a |
|---------------------------|-------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------|
| Pulga de agua | | | |
| <i>Daphnia magna</i> | Mortalidad | 2 días | - |
| Alga | | | |
| <i>Chlorella vulgaris</i> | Inhibición del crecimiento | 24 h | 110.9 |
| Bacteria | | | |
| <i>Vibrio fischeri</i> | Bioluminiscencia | 30 min | 64.2 |
| Pez cebra | | | |
| <i>Danio rerio</i> | <u>Efectos del desarrollo</u> | <u>3 días</u> | <u>85.6</u> |

^a EC₅₀ concentración efectiva que da una respuesta semimáxima. Adaptado Hai *et al.* (2018).

Otros autores como Martín-Díaz *et al.* (2009), han reportado que a intervalos de concentración de 0.1-10 µg L⁻¹ se presentan efectos negativos en la biotransformación de los mejillones *Mytilus galloprovincialis*. También, la presencia de la CBZ puede afectar el crecimiento de las algas *Scenedesmus obliquus* y *Chlorella pyrenoidosa*.

II.5. Tratamientos de aguas residuales empleadas a la degradación de fármacos
El uso de tecnologías de tratamiento a bajo costo y con alta eficiencia es una tarea crucial para eliminar los CE. Es necesario enfatizar en diferentes aspectos a la hora de hacer una selección adecuada de la tecnología requerida, como la carga a tratar, la concentración del contaminante y el costo del tratamiento (Morone *et al.*, 2019). Los métodos comúnmente utilizados para el tratamiento de CE se clasifican en procesos fisicoquímicos y biológicos, como se observa en la Figura 5, a su vez estos procesos se pueden clasificar en tecnologías convencionales, avanzadas o prometedoras en función de su eficiencia, complejidad y sostenibilidad (Al-Baldawi *et al.*, 2021). Dentro de estos procesos los fisicoquímicos consisten en tecnologías convencionales como la coagulación-floculación (Ahmed *et al.*, 2017), filtración con membranas (Bunmahotama *et al.*, 2020; Ersan *et al.*, 2023) y los procesos avanzados de oxidación (PAO) (García-Espinoza *et al.*, 2021 y 2020).

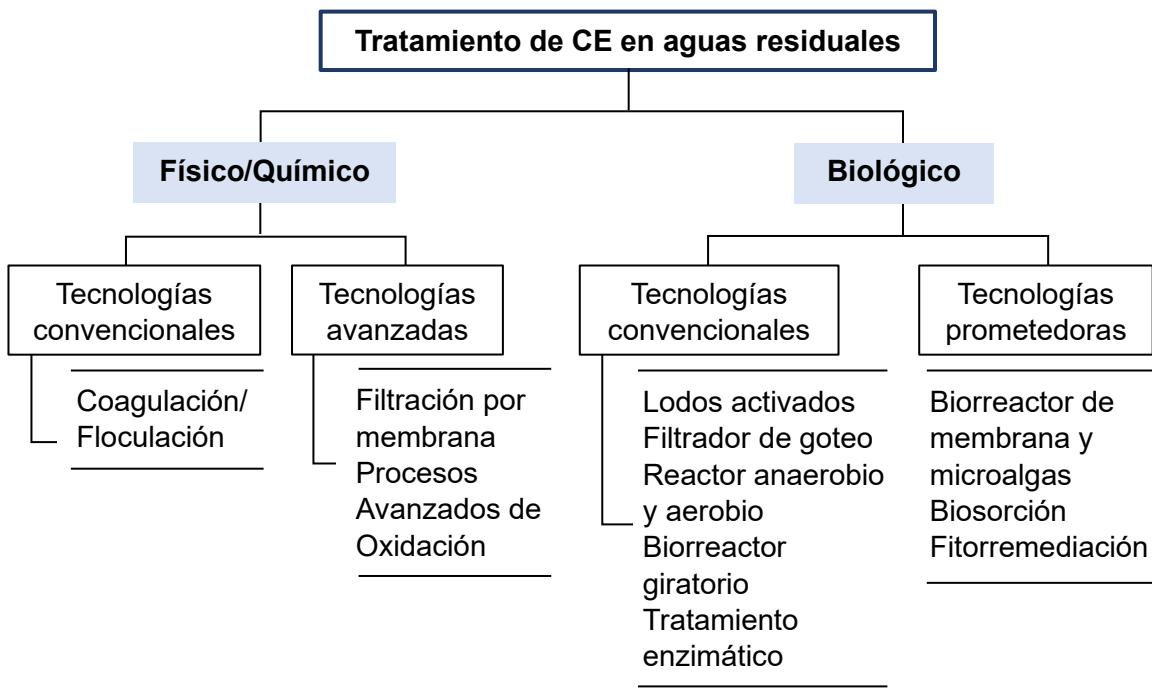


Figura 5. Procesos de tratamiento de aguas residuales contaminadas con contaminantes emergentes. Adaptado de Al-Baldawi *et al.* (2021).

Debido a las propiedades fisicoquímicas de los CE y a una degradación deficiente por parte de los procesos biológicos, recientemente se ha prestado mayor atención a la investigación e implementación de los PAO ya que han demostrado altas eficiencias de degradación en la mayoría de los contaminantes orgánicos por lo que cada vez más se consideran como los métodos de tratamiento más prometedores en comparación con los métodos convencionales (Ziembowicz *et al.*, 2022).

II.5.1. Procesos Avanzados de Oxidación

Los PAO son tecnologías efectivas, y flexibles para el tratamiento de aguas residuales con CE (Chaplin *et al.*, 2019). Pueden emplearse como pretratamiento antes de un proceso biológico con la finalidad de incrementar la biodegradabilidad de los compuestos, o como proceso terciario para la degradación completa del contaminante como se observa en la Figura 3, ya que cuentan con tiempos de reacción bajos en comparación con los tratamientos biológicos (Metcalf y Eddy *et al.*, 2003; Klavarioti *et al.*, 2009). Por otro lado, se ha reportado la eliminación de

CBZ mediante la aplicación de diferentes PAO como la fotocatálisis (Mohapatra *et al.*, 2014), fotoelectrocatalysis (Daghrir *et al.*, 2013), Fenton (Monsalvo *et al.*, 2015), electro-Fenton (Komtchou *et al.*, 2015), electroultrasonificación (Tran *et al.*, 2017) y oxidación electroquímica (García-Espinoza *et al.*, 2016), entre otras. Estos procesos se pueden clasificar con y sin aporte de energía (Figura 6).

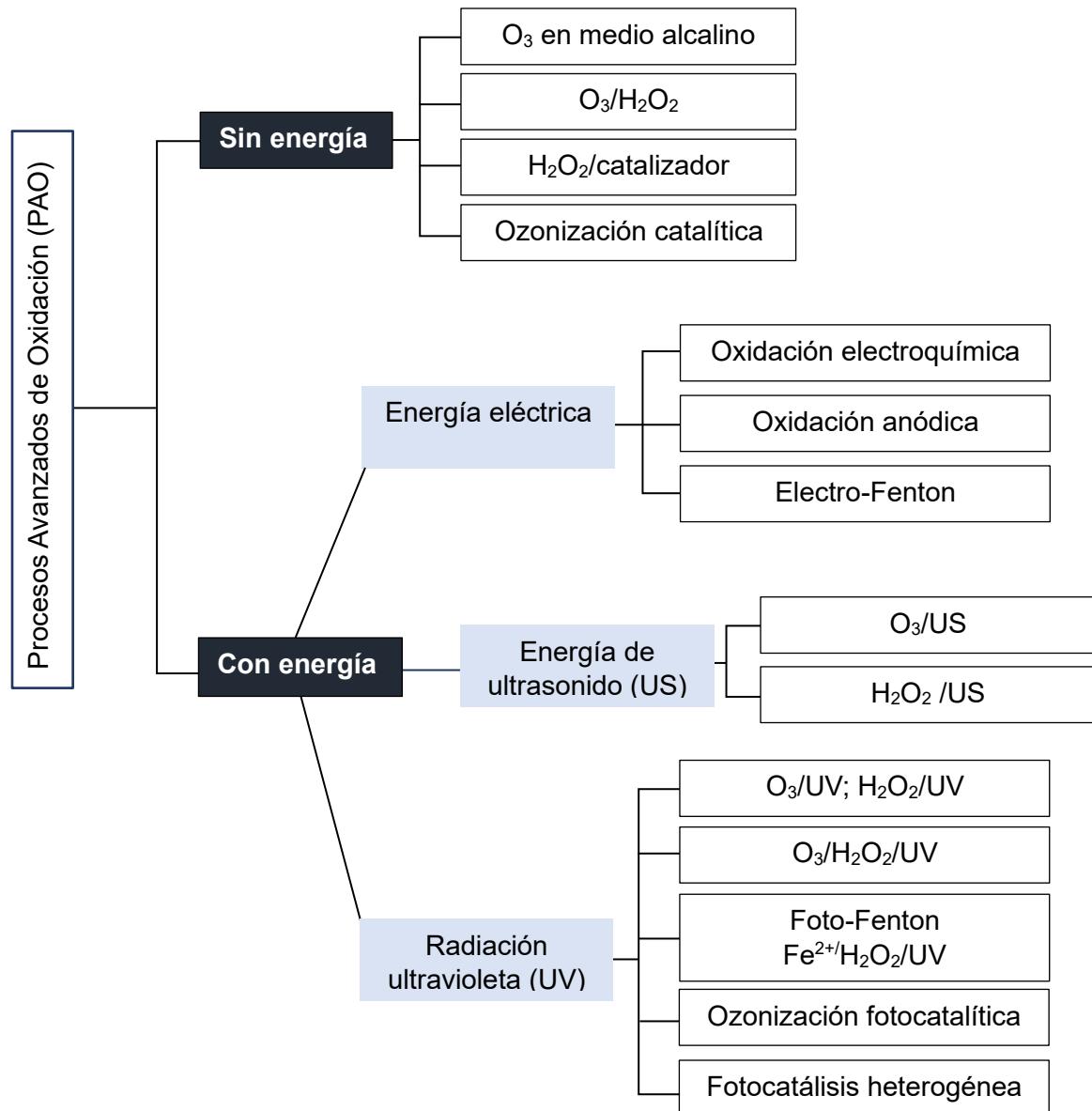


Figura 6. Clasificación de los PAO. Abreviatura utilizada: Ozonización (O_3). Adaptado de Poyatos *et al.* (2010).

II.5.2. Procesos Electroquímicos Avanzados de Oxidación

Los Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOA), son métodos de oxidación química en fase acuosa basados en la generación de especies altamente reactivas a partir de una corriente eléctrica (transferencia de electrones) (García-Gómez *et al.*, 2014).

Los PEOA presentan diferentes ventajas, tales como: (i) condiciones de operación a presión y temperatura ambiente, (ii) aplicación en reactores que requieren poco espacio, (iii) no se necesitan productos químicos adicionales, por lo que no es necesario el transporte y almacenamiento de dichas sustancias, (iv) no producen residuos secundarios, (v) se pueden combinar con otras tecnologías convencionales al tratamiento de aguas residuales tales como coagulación, filtración y oxidación biológica, por mencionar algunos (Ribeiro y Nunes, 2021), (vi) se pueden escalar y automatizar y (vii) presentan costos operativos y de capital asequibles (Rivera *et al.*, 2015; Garcia-Segura *et al.*, 2017).

Los PEOA se basan en la generación de radicales hidroxilo, los cuales son oxidantes altamente reactivos con una vida media de aproximada de 10^{-9} s (Xiang *et al.*, 2011) y con un valor elevado de oxidación ($E^\circ = 2.8$ V/SHE, vs electrodo estándar de hidrógeno, por sus siglas en inglés) en comparación con otros oxidantes como se observa en el Cuadro 6. Este radical está formado por un átomo de hidrógeno y uno de oxígeno con un electrón libre (desapareado) siendo capaz de reaccionar de forma no selectiva con gran variedad de contaminantes orgánicos como la CBZ oxidándolos hasta la mineralización (CO_2 y H_2O) (Wang *et al.*, 2021a).

Cuadro 6. Potencial estándar de oxidación de los agentes oxidantes más comunes reportados para la degradación de contaminantes orgánicos ^a.

| Oxidante | Reacción de reducción | Potencial (E°/V vs. SHE) |
|-----------------------|------------------------------------------------------|--------------------------|
| Flúor | $F_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$ | 3.05 |
| Radical hidroxilo | $\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$ | 2.80 |
| Anión radical sulfato | $SO_4^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$ | 2.60 |
| Ozono | $O_{3(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O$ | 2.075 |
| Ion peroxodisulfato | $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$ | 2.01 |
| Peróxido de hidrógeno | $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ | 1.67 |
| Ácido hipocloroso | $HClO + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$ | 1.49 |
| Cloro | $Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ | 1.36 |
| Oxígeno | $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ | 1.23 |

^a Adaptado de Brillas *et al.* (2009).

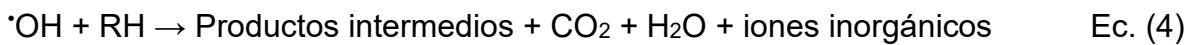
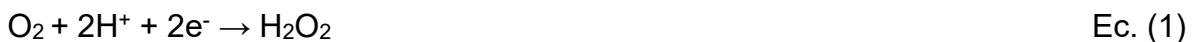
La degradación de los contaminantes por medio de los PEAO sigue dos vías: (i) procesos electrocatalítico directo, que implica la oxidación/reducción de los contaminantes a través de la transferencia directa de carga entre los contaminantes y los electrodos, o (ii) procesos electrocatalíticos indirectos, por medio de mediadores redox generados electroquímicamente que reaccionan con los contaminantes en el seno de la solución (Garcia-Segura *et al.*, 2017). Los PEAO más populares son los procesos de oxidación electroquímica, también llamados electrooxidación, oxidación electroquímica u oxidación anódica y electro-Fenton, este último ha presentado eficiencias de degradación para la CBZ superiores al 70 % (Komtchou *et al.*, 2015).

II.5.3. Proceso electro-Fenton

El proceso electro-Fenton es un PEAO utilizado para el tratamiento de contaminantes orgánicos refractarios tales como compuestos orgánicos aromáticos (Babuponnusami y Muthukumar, 2012; Hammouda *et al.*, 2016), colorantes (Akerdi *et al.*, 2017; Nidheesh *et al.*, 2018), biocidas (Lizama-Bahena *et al.*, 2015), fármacos (García-Espinoza *et al.*, 2022) además de metales pesados (Babaei *et al.*, 2017), nitrógeno (Wang *et al.*, 2012) y fósforo (Zhang *et al.*, 2017). Fue aplicado por primera vez por Sudoh *et al.* (1986) para el tratamiento de aguas residuales y después fue

desarrollado por los grupos de Oturan y Brillas mediante el uso de electrodos de difusión de gas (EDG) (Brillas *et al.*, 1996; Oturan, 2000; Sudoh *et al.*, 1986). El proceso electro-Fenton se fundamenta en la reacción entre el H₂O₂ y Fe²⁺ conocido como reactivo de Fenton, que fue descubierto por Fenton en 1894 (Fenton, 1894) y posteriormente detallado por Haber y Weiss en 1934 (Haber y Weiss, 1934).

El proceso electro-Fenton se lleva a cabo en un medio electrolítico y, por medio de una corriente eléctrica se genera electroquímicamente *in situ* el H₂O₂ en la superficie del cátodo a través de la reacción de reducción del oxígeno (RRO) vía 2 electrones en condiciones ácidas o alcalinas según la Ec. (1) y (2) respectivamente (Salmerón *et al.*, 2021; Zhou *et al.*, 2019a). Posteriormente, se promueve la generación del ·OH mediante la reacción de Fenton entre el H₂O₂ y el catalizador de hierro (Fe²⁺) Ec. (3) y la subsecuente degradación del contaminante donde el ·OH elimina el átomo de hidrógeno de la molécula de los compuestos orgánicos (RH) como lo describe la Ec. (4) reaccionando de forma no selectiva oxidándolos a productos intermedios como ácidos carboxílicos, alcoholes o aldehídos, agua y dióxido de carbono (Ziembowicz *et al.*, 2022). Así mismo, Brillas *et al.* (2009), han reportado tres posibles formas de reacción del ·OH a los RH, que son por medios de la deshidrogenación, hidroxilación y transferencia de electrones o reacciones redox.



Una ventaja del proceso electro-Fenton es que el Fe³⁺ puede reducirse de manera continua a Fe²⁺ en la superficie del cátodo Ec. (5), minimizando la necesidad de la adición externa de Fe²⁺ (Deng *et al.*, 2020).



Otra ventaja del electro-Fenton es la generación continua del H₂O₂ ya que se está promoviendo la RRO vía 2 electrones por lo que se evita su adición, así como los costos asociados y riesgos en relación con su transporte, almacenamiento y manipulación (Zhang *et al.*, 2019a), como lo muestra la Figura 7.

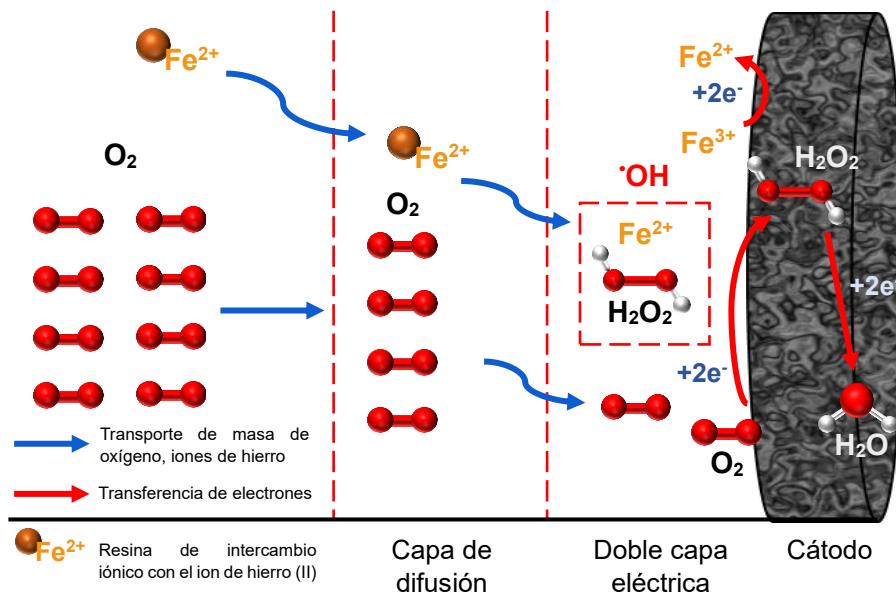


Figura 7. Mecanismos típicos en el proceso electro-Fenton que implican la formación del H₂O₂ y la reducción catódica del hierro. Adaptado de Deng *et al.* (2022).

Por otro lado, el proceso fotoelectro-Fenton (FEF) es otra tecnología que se basa en generación de radicales ·OH, es un método electro-Fenton fotoasistido en el cual la solución electrolítica se irradia con energía UV, esto puede aumentar la generación de ·OH y por tanto la capacidad de oxidación del electro-Fenton debido a la fotólisis de [Fe(OH)]²⁺ para generar la reducción del Fe³⁺ y la generación extra del ·OH según la Ec. (6) (Zhang *et al.*, 2019b).



Además, los fotones UV provocan la rápida fotodescarboxilación de los complejos Fe(III)-carboxilato finales mediante la Ec. (7) mejorando la mineralización de la solución contaminada (Sirés y Brillas, 2021).



II.5.3.1. Proceso electro-Fenton heterogéneo y homogéneo

El proceso electro-Fenton homogéneo implica que el hierro se agrega como sal, Sun *et al.* (1993) descubrieron que la mayor eficiencia del proceso Fenton se lleva en un intervalo de pH de 2.8 a 3 para obtener la mayor producción de ·OH y al mismo tiempo minimizar la generación de lodos de hidróxido de hierro(III) (Fe(OH)_3), por lo que una desventaja del proceso electro-Fenton homogéneo, es el requisito de un pH bajo, esto puede ser económicamente inviable por la gran cantidad de productos químicos que se necesitan para regular el pH antes y después del tratamiento (Casado, 2019). En la Cuadro 7 se presentan diversas limitaciones del proceso electro-Fenton homogéneo en comparación con el electro-Fenton heterogéneo (Ziembowicz y Kida, 2022).

Cuadro 7. Principales limitaciones del proceso Fenton.

| Principales limitaciones del proceso Fenton | | |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Limitaciones | Problemas | Possible solución |
| Generación de lodo | Precipitación del óxido de hierro | <ul style="list-style-type: none">• Procesos Fenton de lecho fluidizado• Fenton heterogéneo• Electro-Fenton |
| Bajo rango operacional de pH | Producción del ·OH requiere de pH ácido Requiere de pH ácido para evitar que el Fe^{2+} precipite | <ul style="list-style-type: none">• Uso de catalizador heterogéneo |
| Consumo de reactivos | Es necesario agregar H_2O_2 | <ul style="list-style-type: none">• Uso de electro-Fenton u otras tecnologías con generación <i>in situ</i> del H_2O_2 |

^a Adaptado de Ziembowicz y Kida. (2022).

Por otro lado, el proceso electro-Fenton heterogéneo se caracteriza por el uso de catalizadores heterogéneos basados en hierro. Este proceso implica que el hierro esté en un medio diferente, es decir en un sólido colocado en agua, usando una estructura de soporte (O'Dowd y Pillai, 2020). En el Cuadro 8 se muestra una clasificación de algunos catalizadores heterogéneos usados en el proceso electro-Fenton.

Cuadro 8. Clasificación de catalizadores heterogéneos más comunes usados en electro-Fenton ^a.

| Minerales de hierro | Hierro cero-valente |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Pirita Magnetita Hematita Goethita Lepidocrocita | Espuma de hierro |
| Hierro apoyado en estructuras sintéticas | Hierro apoyado en residuos/suelo |
| Polímeros orgánicos <ul style="list-style-type: none"> • Alginato, quitosano, resina de intercambio iónico Materiales inorgánicos <ul style="list-style-type: none"> • Carbón activado, alúmina, grafeno | Bentonita Caolinita Vermiculita |

^a Adaptado de Deng *et al.* (2022).

Cabe señalar que una de las ventajas de los catalizadores heterogéneos es que funcionan en un amplio rango de pH, por lo que se evita la neutralización del efluente final, así como la formación de lodos de Fe(OH)_3 y problemas asociados, además de ser fáciles de manejar, seguros de almacenar y pueden recuperarse eficazmente del efluente tratado y reciclarse (Nidheesh *et al.*, 2014). Por lo cual, el proceso electro-Fenton heterogéneo permite evaluar el sistema a pH cercanos a la neutralidad, evitando la acidificación y posterior neutralización de la solución, así como la generación de lodos y el agregar H_2O_2 como reactivo químico (Casado, 2019).

II.6. Reactor electro-Fenton heterogéneo tridimensional (*flow-through*)

Diferentes factores en el rendimiento del proceso electro-Fenton se ve limitado por el transporte de masa del oxígeno, así como de los contaminantes a la superficie del electrodo, por lo que se relaciona directamente con el diseño del reactor (Garcia-Segura *et al.*, 2020), debido a esto es necesario diseñar reactores electroquímicos que promuevan dicho fenómeno (Walsh *et al.*, 2018).

El diseño de los reactores electro-Fenton se ha centrado en configuraciones 2D, es decir, utilizando placas paralelas como electrodos (*flow-by*) en la que la solución fluye en paralelo a la superficie del ánodo y del cátodo (Zhou *et al.*, 2017). En estos sistemas, la convección se vuelve insignificante cerca de la interfase electrodo-solución, esto resulta en una baja eficiencia de utilización del electrodo y de transferencia de masa (Trellu *et al.*, 2018; Feng *et al.*, 2023). Para reducir las limitaciones de transporte de masa en los reactores convencionales 2D, es importante incorporar promotores de mezcla de fluidos, como agitadores mecánicos o bombas (García-Espinoza *et al.*, 2022).

Frente a estos problemas, los reactores electro-Fenton *flow-through* ofrecen una solución viable para superar dichas debilidades ya que la solución fluye a través de electrodos porosos, aumentando la transferencia de masa que resulta en una mejor conversión electroquímica, eficiencia de corriente y consumo de energía (Zhou *et al.*, 2017). Además, esta configuración de reactor electro-Fenton 3D, permite exponer más sitios activos para llevar a cabo las reacciones electroquímicas (Liu *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2020; Yang y Wang, 2021), en comparación con el diseño de reactores 2D *flow-by*. Además, diferentes investigaciones se han centrado en aumentar la electrogeneración catódica del H₂O₂ mediante el diseño de reactores, haciendo innecesario el uso de bombas de aire (Sirés y Brillas, 2021). Por ejemplo, Pérez *et al.* (2016), trabajaron con un diseño de reactor al incorporar un aireador en chorro basado en Venturi (es decir, succión) causado por una solución que fluye a gran velocidad cerca una pequeña entrada de aire abierto a la atmósfera (Figura 8), demostrando ser una excelente forma de suministrar oxígeno y con costos energéticos mínimos, ya que suministra aire sin la necesidad de un compresor externo.

Los electrodos 3D han demostrado buenas eficiencias en la degradación de diferentes contaminantes además de incrementos en la eficiencia de la reacción de reducción del oxígeno en los reactores electro-Fenton *flow-through* (Jiao *et al.* 2020;

Yu *et al.* 2020), en el cual los electrodos mayormente empleados son los materiales carbonosos (Brillas *et al.*, 2009; Petrucci *et al.*, 2016).

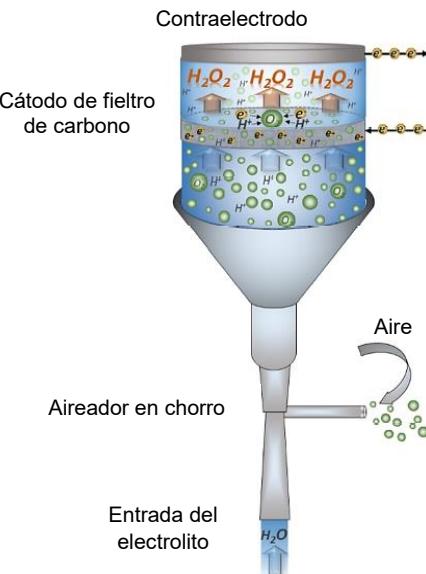


Figura 8. Reactores electroquímicos a base de aireador en chorro efecto Venturi. Adaptado de Pérez *et al.* (2016).

II.6.1. Electrodos carbonosos tridimensionales

El material del electrodo desempeña una función vital en los PEAO, la cual está directamente relacionada con la eficiencia de la corriente, selectividad, cinética y el consumo específico de energía para la producción de H_2O_2 (Xia *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2021b). Así, se ha demostrado que los cátodos a base de carbón son excelentes en la producción de H_2O_2 ya que tienen diferentes ventajas, tales como su alta conductividad, porosidad, estabilidad, bajos costos, resistencia química, no tóxicos, así como la baja reactividad a la descomposición del H_2O_2 (Sirés *et al.*, 2008; Zhou *et al.*, 2013, 2014), además que los materiales de carbón son abundantes, respetuosos con el ambiente y químicamente estables (Zhou *et al.*, 2019a).

Diferentes autores han aplicado una gran variedad de materiales carbonosos como cátodo, tales como nanotubos de carbón (Pajootan *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2018), electrodos de difusión de gas compuesto de carbono/grafito (Isarain-Chávez *et al.*, 2010; Chu *et al.*, 2012), carbón activado, tela y fieltro de carbono/grafito (García-Espinoza *et al.*, 2019; Robles *et al.*, 2020; García-Espinoza *et al.*, 2021, 2022) entre otros. García-Espinoza *et al.* (2021), evaluaron un reactor electro-Fenton cilíndrico, utilizando electrodos de fieltro de grafito y resina cargada con Fe(II) (Figura 9a) para la degradación de la amoxicilina (AMX) y coliformes fecales, en el cual obtuvieron el 57.9 % de mineralización del CE en agua sintética y un 90 % de inactivación de coliformes fecales.

Además, la tecnología de electrodos tridimensional hace referencia al uso de partículas como electrodos para llenar el espacio entre el cátodo y el ánodo en un reactor. Durante el proceso de reacción, los electrodos de partículas se polarizan en el campo eléctrico, estos electrodos de partículas tienen características catódicas y anódicas que forman una unidad de electrodo independiente, que pueden adsorber y degradar a los CE. Por lo tanto, un electrodo de partículas entre un cátodo y un ánodo se define como el tercer electrodo (Lu, 2021). La tecnología de electrodos 3D mejora en gran medida la relación superficie-volumen de un reactor, lo que resulta en una mayor eficiencia de corriente y rendimiento comparado con el mismo volumen de un reactor con electrodos 2D (Zhou *et al.*, 2007; Yu *et al.*, 2022).

Por ejemplo, un estudio de Liu *et al.* (2022), evaluaron la degradación del naranja de metilo, mediante un proceso electroquímico tridimensional de lecho fluidizado que integra adsorción por CA (Figura 9b), electro-oxidación directa y oxidación por ·OH, se demostró que el proceso 3D tiene un efecto sinérgico sustancial de adsorción y oxidación electroquímica, obteniendo un 99.9 % de eliminación del colorante. Por su parte, García-Espinoza *et al.* (2021) estudiaron el desempeño de un reactor electro-Fenton, en el cual reportaron un efecto simultaneo de adsorción y degradación al combinar CA y el proceso electro-Fenton en condiciones de pH

neutro incorporando resinas de intercambio catiónico con el ion Fe(II) y con electrodos de carbón poroso (Figura 9c).

Así mismo, el CAG funge como un material adsorbente de contaminantes y al polarizarse, actúa como microelectrodos lo cual propicia la eventual degradación de los compuestos adsorvidos y, en consecuencia, la regeneración del material. Sin embargo, a pesar de ser una tecnología prometedora, toda la investigación acerca del proceso electro-Fenton se desarrolla principalmente a escala laboratorio, y hay menor investigación aplicado a escala real para el tratamiento de las aguas residuales reales a escala industrial o municipales, ya que se necesitan desarrollos importantes para alcanzar un nivel de preparación alto (Casado *et al.*, 2019). Por lo anterior, es necesario aumentar el nivel de maduración tecnológica (*TRL*, por sus siglas en inglés) del tratamiento electro-Fenton si se quiere escalar a la aplicación industrial, ya que se encuentra en un *TRL* intermedio (Hankin *et al.*, 2017; Mukimin *et al.*, 2017; Lacasa *et al.*, 2019).

Es por ello que, investigaciones como Poza-Nogueira *et al.* (2021), evaluaron el proceso electro-Fenton heterogéneo hacia una aplicación más real, evaluando las diferencias a escala laboratorio en un reactor de tanque agitado y a escala piloto con una instalación combinada de celda electroquímica de flujo continuo de microfluidos (*MF-FT*, por sus siglas en inglés), y un aireador en chorro Venturi, mediante el uso de electrodos tridimensionales de fielto de grafito y haciendo uso de catalizadores heterogéneos (Figura 9d).

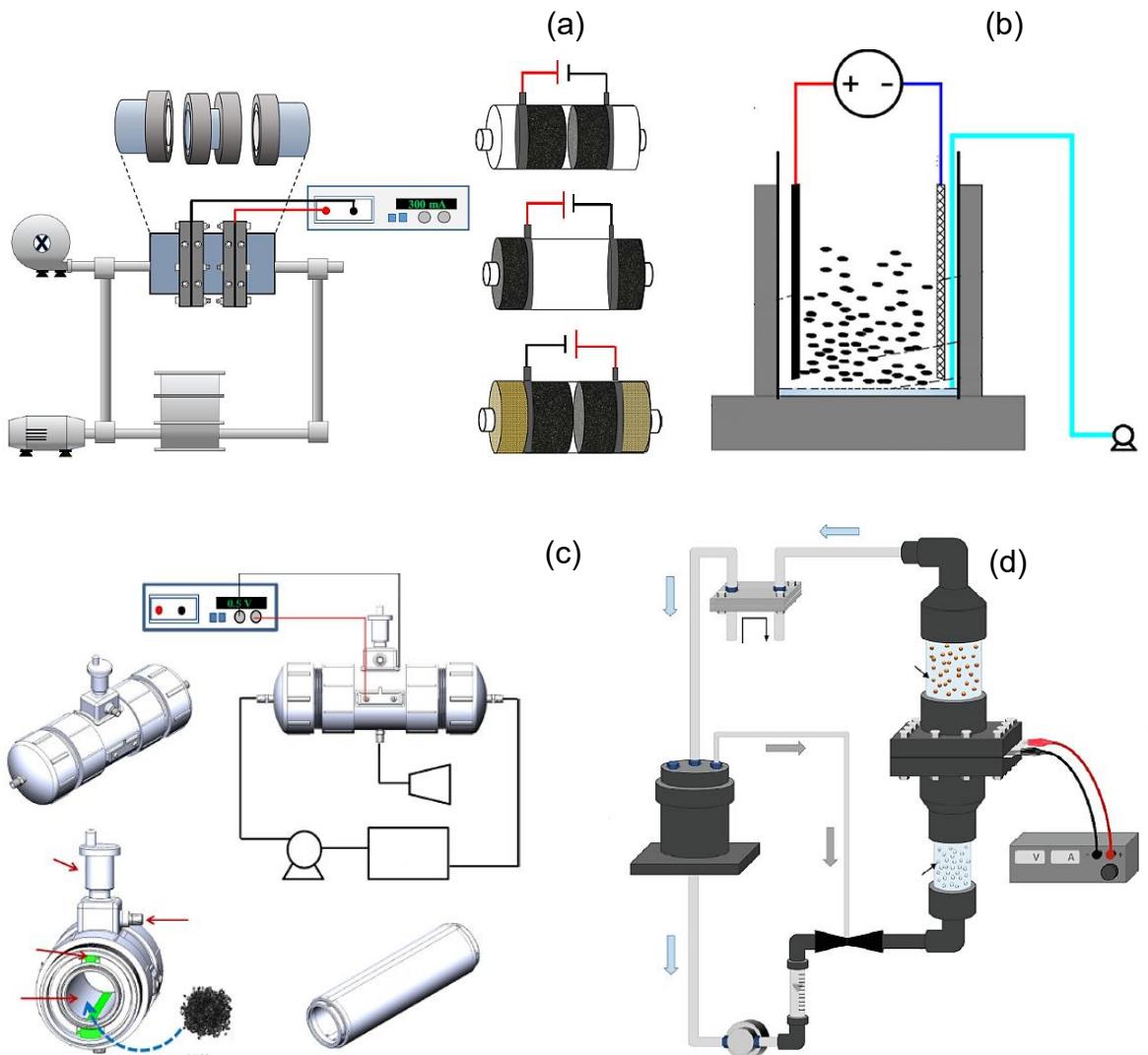


Figura 9. Reactores con configuración tridimensional de diferentes estudios. (a) Reactor electro-Fenton cilíndrico (Flow-trough) con electrodos de fielto de grafito y resinas con Fe(II), (b) diagrama de la reacción electroquímica 3D fluidizado, (c) reactor electro-Fenton cilíndrico con electrodos de carbón poroso y carbón activado y (d) reactor electro-Fenton heterogéneo fluidizado a escala piloto (García-Espinoza *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2022; García-Espinoza *et al.*, 2021 y Poza-Nogueira *et al.*, 2021, respectivamente).

III. Hipótesis

Un reactor electroquímico que utiliza electrodos de fielto de grafito en un arreglo cátodo-ánodo-cátodo que incorpora carbón activado granular y resina de intercambio iónico con Fe(II) degrada carbamazepina en agua potable y agua residual tratada a un caudal de 7 L min^{-1} y pH 8.

IV. Objetivos

IV.1. Objetivo general

Evaluar el proceso electro-Fenton heterogéneo que incorpora CAG y resina de intercambio iónico y electrodos de fieltro de grafito en la remoción de la carbamazepina.

IV.2. Objetivos específicos

- Ponderar el efecto de las principales variables de operación mediante diseños de experimentos, en la generación de H₂O₂.
- Determinar las condiciones de operación que maximicen la degradación de la carbamazepina.
- Validar el desempeño del proceso utilizando un efluente terciario de una planta de tratamiento de agua residual fortificado con la carbamazepina.

V. Metodología

V.1. Materiales y reactivos

Los materiales y reactivos empleados fueron, CAG vegetal lignítico marca Clarimex S.A. de C.V., fieltró de grafito del Grupo Rooe, S.A. de CV., resina de intercambio iónico de la marca ResinTech Inc, sulfato Ferroso 7-Hidrato Granular ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), cumarina ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$, ≥ 99 %), oxisulfato de titanio (IV) (TiOSO_4) Sigma-Aldrich, ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 95 %, ácido nítrico (HNO_3) del 69-70 % J.T. Baker, CBZ grado reactivo 99 % marca Sigma-Aldrich, sulfato de sodio (Na_2SO_4) J.T. Baker y alcohol metílico grado industrial.

V.2. Preparación de soluciones y materiales

V.2.1. Electrolito soporte

Para las pruebas preliminares en la generación electroquímica del H_2O_2 , se prepararon soluciones electrolito soporte disolviendo Na_2SO_4 a una concentración de 0.05 M, con una conductividad eléctrica promedio de 9.2 mS cm^{-1} . Para las pruebas del primer DF 2⁴ se calculó la fuerza iónica (μ) del electrolito mediante la Ec. (8).

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde C_i es la concentración molar de iones en la solución y Z_i es la carga del ion. El pH de todas las soluciones se mantuvo en un valor promedio de 8. Todas las soluciones se prepararon con agua de la red de agua potable de la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ), se evaluaron 8 L de solución de manera constante.

V.2.2. Solución sintética y agua residual tratada fortificada con la CBZ

Las pruebas de degradación de la CBZ se realizaron con solución sintética y agua residual tratada de un efluente terciario de una PTAR. Dicha planta utiliza un sistema de lodos activados para tratar aguas residuales municipales de la ciudad de Querétaro. Se evaluaron concentraciones de 10 mg L^{-1} , en la preparación de la solución sintética se disolvió la CBZ en metanol, en el caso de la solución residual

tratada la CBZ de disolvió en ausencia del metanol, disolviéndose en el agua residual la cual estuvo en agitación durante 24 h.

V.2.3. Pretratamiento del fieltro de grafito y el CAG

Con la finalidad de aplicar un tratamiento previo para la eliminación de cualquier impureza y de mejorar las propiedades eléctricas, se realizó un tratamiento químico a los materiales, siguiendo la metodología planteada por Zárate-Guzmán *et al.* (2018). Primeramente, se pesaron 50 g de CAG y se recortaron los electrodos de fieltro de grafito con un diámetro de 10.13 cm. Por separado, se enjuagaron con agua de la red potable y se pusieron en contacto con una solución de HNO_3 al 5 %, dejando reposar durante 24 h. Se retiró el exceso de la solución acida y se enjuagó. Por último, los materiales se secaron a un horno de secado a temperatura de 120 °C por 24 h.

V.2.4. Preparación de la resina de intercambio iónico

Se pesaron 100 g de resina de intercambio iónico, se enjuagó con agua desionizada en una relación 6:10 v/v y se puso a secar a una temperatura de 60 °C durante 15 h. Se siguió la metodología de Salazar. (2019) para protonar y adicionar el Fe(II). Primeramente, se agregaron 200 mL de una solución de H_2SO_4 al 8 %, se agregaron 100 g de resina previamente lavada y se puso en agitación durante 30 min en un plato agitador orbital Barnstead Thermolyne Cimarec, enseguida se realizaron lavados con agua desionizada hasta obtener un pH entre 3 y 3.5. Una vez ajustado el pH se secó durante 15 h a 60 °C. Posteriormente, para adicionar el Fe(II), se dejaron en agitación 40 g de la resina protonada en 600 mL de una solución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a una concentración de 20 250 mg L⁻¹ durante 40 min. Por último, se retiró el sobrenadante y se secó por 15 h a 60 °C.

V.3. Caracterización del agua potable

Por medio de la Comisión Estatal de Agua (CEA) fue posible conocer las especificaciones de los valores relacionados con la calidad del agua potable que se suministra a la ciudad de Querétaro, en apego a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua, los cuales se representan en el Cuadro 9.

Cuadro 9. Parámetros de calidad de agua potable bajo la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021.

| Parámetros | Valor | Unidades |
|-------------------------|--------|--------------------|
| <i>Escherichia coli</i> | ND | NMP/100 mL |
| pH | 7.5 | Unidades de pH |
| Turbiedad | 0.25 | UNT |
| Dureza Total | 366 | |
| Fluoruro | 0.99 | |
| Nitrógeno Amoniacal | 0.06 | |
| Nitratos | 0.65 | |
| Nitritos | 0.00 | |
| SDT | 740 | mg L ⁻¹ |
| Sulfatos | 272.23 | |
| Aluminio | 0.00 | |
| Bario | 0.10 | |
| Cobre | 0.00 | |
| Hierro | 0.00 | |
| Cromo Total | | |
| Cadmio | | |
| Manganoso | | |
| Mercurio | ND | |
| Níquel | | |
| Plomo | | |
| Selenio | | |

SDT: Sólidos disueltos totales

ND: No detectado

NMP: Número más probable

UNT: Unidad nefelométricas de turbidez

V.4. Sistema experimental

El sistema experimental utilizado se compone de un reactor electro-Fenton heterogéneo cilíndrico de 3.6 L (Figura 10), en el cual se evaluaron 4 configuraciones experimentales dentro de los compartimientos (a), (b) y (a) de la Figura 10 los cuales van conectados a una fuente de poder WANPTEK Dc Power Supply con una corriente máxima de 10 A y de un potencial de 30 V.

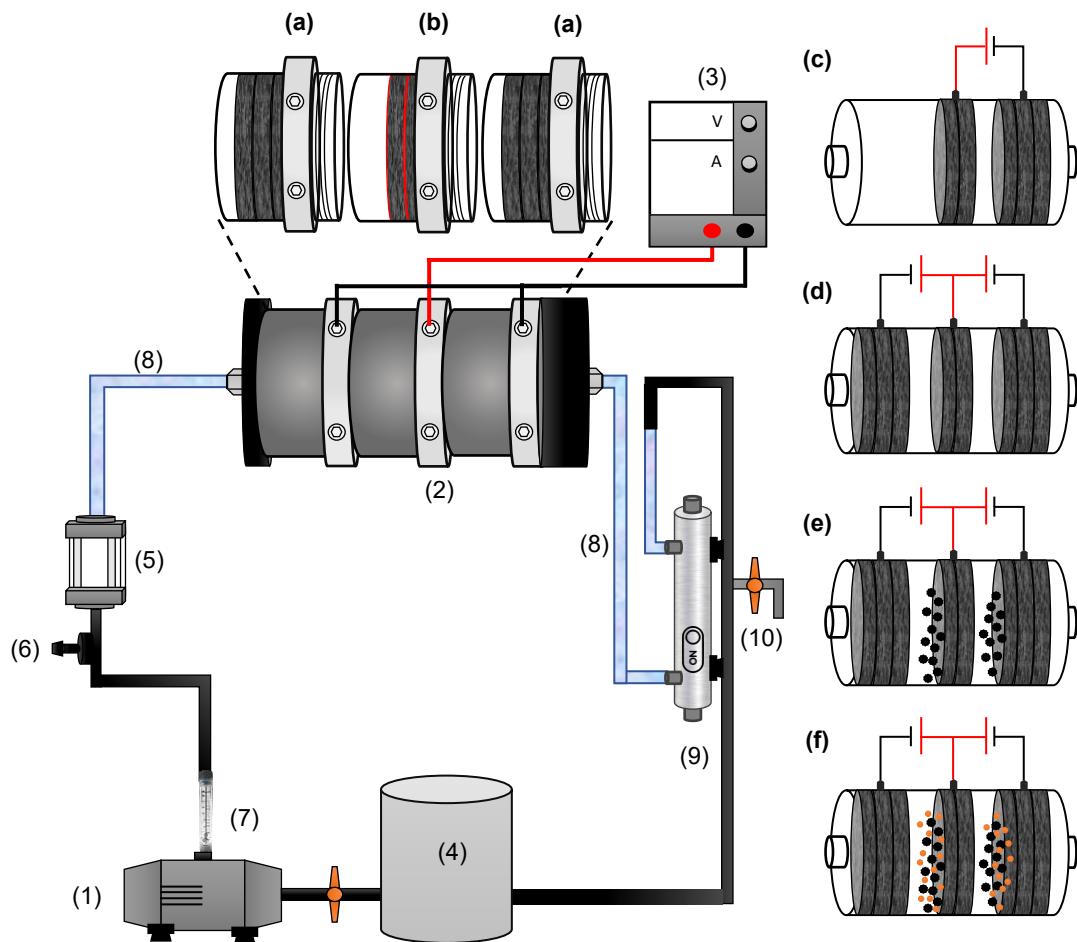


Figura 10. Esquema de reactor electro-Fenton heterogéneo cilíndrico. (1) bomba centrífuga, (2) reactor electroquímico cilíndrico, (3) fuente de poder, (4) tanque de recirculación, (5) visor de vidrio, (6) inyector tipo Venturi, (7) rotámetro, (8) mangueras desmontables, (9) lámpara UV y (10) toma de muestra. (a) cátodo, (b) ánodo, (c), ánodo-cátodo, (d) cátodo-ánodo-cátodo, (e) cátodo-ánodo-cátodo-CAG y (f) cátodo-ánodo-cátodo-CAG-resina.

En dichos compartimientos, se colocaron los electrodos de fieltro de grafito de manera perpendicular al sentido del flujo con un espacio inter-electrodo de 0.5 cm. Así mismo, el sistema experimental está compuesto de una bomba centrífuga, un inyector tipo Venturi que suministra el oxígeno por medio del aire para llevar a cabo la reacción, rotámetro para tener un control sobre el caudal (Q), tanque de recirculación de 20 L de capacidad, lámpara ultravioleta de 120 V de la marca Purikor y llaves para toma de muestras, véase Figura 11 del reactor a escala piloto en Anexo 2. La Figura 10c, d, e y f representan las 4 configuraciones evaluadas, ánodo-cátodo, cátodo-ánodo-cátodo, cátodo-ánodo-cátodo-CAG y cátodo-ánodo-cátodo-CAG-resina, respectivamente, los cuales se describen a continuación en el procedimiento experimental.

V.5. Procedimiento experimental

V.5.1. Caracterización electroquímica del fieltro de grafito y del CAG

Se realizó una caracterización electroquímica a los materiales carbonosos en estudio, mediante experimentos de voltamperometría cíclica de barrido.

- Área electroactiva

La determinación del área electroactiva (A_{ae}) se realizó mediante el método de capacitancia de la doble capa, que consiste en la imposición de un potencial en la región donde solo se lleva a cabo el proceso de cargado de la doble capa, es decir, ningún proceso faradaico (Lukaszewski *et al.*, 2016). La técnica se realizó en una celda electroquímica compuesta de tres electrodos, donde se utilizó fieltro de grafito y CAG como electrodos de trabajo los cuales se diseñaron utilizando un cilindro de vidrio de 7 cm de largo y 0.5 mm de diámetro, para el contacto eléctrico del electrodo con los materiales se utilizó un alambre de níquel cromo.

Así mismo, se utilizó un electrodo auxiliar de alambre platino y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de plata/cloruro de plata ($\text{Ag}|\text{AgCl}_{\text{sat}}$). Dichos electrodos se conectaron a un potenciómetro marca Épsilon. Para el fieltro de grafito se aplicó un barrido de potencial en el intervalo de 0.1 a 0.12 V y para el CAG se

aplicó en el rango de 0.3 a 0.4 V respecto al potencial de circuito abierto (*OCP*, por sus siglas en inglés), con una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, donde se graficó la corriente capacitativa (I_{cap} = promedio de la corriente de pico anódico y catódico) contra la velocidad de barrido (V_s), en la cual se obtiene una línea recta donde la pendiente (m) es igual a la capacitancia de la doble capa (C_{dl}). Por último, con los datos obtenidos se calculó el A_{ae} (cm²) la cual se determinó mediante la Ec. (9), donde C_{ref} es la capacitancia de referencia de los materiales.

$$A_{ae} = \frac{C_{dl}}{C_{ref}} \quad \text{Ec. (9)}$$

Se utilizó una C_{ref} de 19 (Pandolfo *et al.*, 2006) y 2630 µF cm⁻² (Wang *et al.*, 2022) para el CAG y para el fieltró de grafito, respectivamente.

- Potencial de reducción del oxígeno vía 2 electrones

Posteriormente, para determinar el potencial que promueve la RRO vía 2 electrones se aplicó un potencial de -1500 y 500 V vs Ag|AgCl_{sat} con una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹, se graficó el potencial (V vs Ag|AgCl_{sat}) contra la densidad de corriente (mA cm⁻²), utilizando la misma celda electroquímica.

Dichos experimentos se realizaron en condiciones neutras (pH 7). Se utilizó una solución electrolítica de Na₂SO₄ a 0.5 M con un volumen de celda de 100 mL, la cual previamente se purgó con N₂ gas durante 15 min para eliminar cualquier interferencia relacionada a la RRO vía 2 electrones, posteriormente se incorporó el O₂ gas durante 15 min para promover dicha reacción en la superficie de los materiales.

V.5.2. Experimentos preliminares en la generación electroquímica del H₂O₂

Con la finalidad de conocer el efecto de la densidad de corriente, en la generación electroquímica del H₂O₂, se evaluaron tres configuraciones experimentales en el arreglo de los electrodos, en el sistema experimental descrito en la sección V.4. La primera configuración se compone de un ánodo-cátodo como se observa en la Figura 10c, donde se evaluaron diferentes densidades de corriente (0.4, 0.7 y 1.4

mA cm^{-2}), en la segunda configuración (Figura 10d), se evaluó un cátodo-ánodo-cátodo, con densidades de corriente de 0.2, 0.4, 0.7, 1.4 y 1.8 mA cm^{-2} , en la tercera configuración se incorporó CAG (Figura 10e) evaluando cátodo-ánodo-cátodo-CAG, en dicha configuración se colocaron 0.75 g de CAG en los espacios inter-electrodos. Se utilizaron las mismas condiciones de operación en todas las configuraciones experimentales, a temperatura ambiente (25°C), con tiempos de reacción de 45 min, se utilizaron 8 L de agua de la red potable, un electrolito de Na_2SO_4 de 0.05 M (en la prueba preliminar), aplicando un Q de 7 L min^{-1} , se incorporó oxígeno por medio de aire a través de un inyector tipo Venturi.

En todas las pruebas se recirculó la solución con el fin de promover una mayor transferencia de masa a la superficie de los electrodos e influenciar una mayor generación de H_2O_2 . Así mismo, se registró el pH inicial y final por medio de un potenciómetro Thermo Scientific, así como la conductividad mediante un medidor multiparámetro WA-2017SD Lutron. Por último, se cuantificó la concentración de H_2O_2 generado, como se explica en el apartado V.7.1.

V.5.3. Diseño factorial 2^4 del H_2O_2

Con base en los resultados obtenidos en las pruebas preliminares de generación de H_2O_2 , se estudió el efecto del tiempo de electrólisis (X_1), densidad de corriente (X_2), fuerza iónica (X_3), y configuración experimental (X_4), en 2 niveles valor bajo (-1) y alto (+1), a través de un DF 2^4 , como se representa en el Cuadro 10, con el fin de conocer el efecto de las principales variables de operación en la generación del H_2O_2 . El procesamiento de los datos se realizó mediante el programa computacional *Desing-expert* (Desing Expert 7, Stat-Ease Inc., Minneapolis).

Cuadro 10. Rango experimental y niveles de las variables independientes del DF 2⁴ para el H₂O₂.

| Variable | Descripción | Rango experimental | |
|----------------|----------------------------------------------|--------------------|-----------------|
| | | Valor bajo (-1) | Valor alto (+1) |
| X ₁ | Tiempo (min) | - | + |
| X ₂ | Densidad de corriente (mA cm ⁻²) | - | + |
| X ₃ | Fuerza iónica (mM) | - | + |
| X ₄ | Configuración experimental | - | + |

Como variables de respuestas se determinó la concentración de H₂O₂ y el consumo energético (EC, por sus siglas en inglés) el cual se calculó mediante la Ec. (10) (Brillas y Martínez-Huitl, 2015).

$$EC \text{ (kWh m}^{-3}) = \frac{V A t}{Vol \ 1000} \quad \text{Ec. (10)}$$

Donde V, A, t y Vol representa el voltaje (V), corriente (A), tiempo (h) y volumen de agua tratada (m³), respectivamente. Se conoció el efecto de cada variable y de las interacciones por medio del análisis de los resultados obtenidos por el DF 2⁴ donde se obtuvo un modelo polinomial lineal para cada variable de respuesta, véase la Ec. (11) (García-Espinoza *et al.*, 2016).

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{14} X_1 X_4 + b_{23} X_2 X_3 + b_{24} X_2 X_4 + b_{24} X_3 X_4 \quad \text{Ec. (11)}$$

Donde Y representa la respuesta experimental; b_0 representa el valor promedio de las respuestas de los 16 ensayos; X_i y X_j son las variables codificadas (-1 o +1); b_i representa el efecto principal de cada factor *i* sobre la respuesta y b_{ij} representa el efecto de interacción entre el factor *i* y el factor *j* sobre la respuesta. Con base en la Ec. (11) y por medio de la Ec. (12) (García-Espinoza *et al.*, 2018) fue posible conocer la contribución en porcentaje de cada variable independiente.

$$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) 100 \quad (i \neq 0) \quad \text{Ec. (12)}$$

En la cual P_i es la contribución en porcentaje de cada factor independiente i , por su parte b_i representa la estimación del efecto principal del factor i .

V.5.4. Diseño factorial 2^4 de la degradación de la CBZ

Primeramente, para validar la reacción electro-Fenton en la generación de ·OH, se realizó una prueba de degradación utilizando una solución de cumarina a una concentración de 0.2 mM, en la se aplicaron las condiciones de operación a las cuales se obtuvo la mayor generación de H₂O₂ que se determinaron mediante el DF 2^4 . Para llevar a cabo la reacción electro-Fenton, se incorporó 0.5 g de resina en cada cátodo (Figura 10f), colocados a manera de “sándwich” (Figura 12 Anexo 3). Dicha prueba se realizó durante 45 min, se tomó el blanco y muestras de 5 mL. Por último, se utilizó la técnica de espectrometría de fluorescencia, la cual se describe en métodos analíticos.

Posteriormente, con el propósito de determinar las condiciones de operación que maximicen la degradación del fármaco, se realizó un DF 2^4 , en el cual se estudió el tiempo de electrólisis (X_1), la cantidad de resina con Fe(II) (X_2), cantidad de CAG (X_3) y la radiación UV (X_4) como variable categórica. Los rangos de las variables independientes de muestran en el Cuadro 11, los cuales se evaluaron en un valor bajo y alto, de igual manera el procesamiento de la información de realizó mediante el programa computacional mencionado anteriormente en apartado V.5.3.

Cuadro 11. Rango experimental y niveles de las variables independientes del DF 2^4 para la degradación de la CBZ.

| Variable | Descripción | Rango experimental | |
|----------|---------------------------|--------------------|-----------------|
| | | Valor bajo (-1) | Valor alto (+1) |
| X_1 | Tiempo (min) | - | + |
| X_2 | Cantidad de resina Fe(II) | - | + |
| X_3 | Cantidad de CAG (g) | - | + |
| X_4 | Radiación UV | Sí | No |

Como variable de respuesta se determinó el porcentaje de degradación de la CBZ. Por medio del análisis de los resultados obtenidos por el DF 2^4 se pudo conocer el

efecto y las interacciones de las variables. Así mismo, se obtuvo el modelo polinomial Ec. (11) que representa la degradación de la CBZ. Por medio de la Ec. (12) fue posible conocer la contribución en porcentaje de cada variable. Dicha prueba se evaluó implementando una cuarta configuración (Figura 10f) (cátodo-ánodo-cátodo-CAG-resina), como se aprecia en la Figura 13.

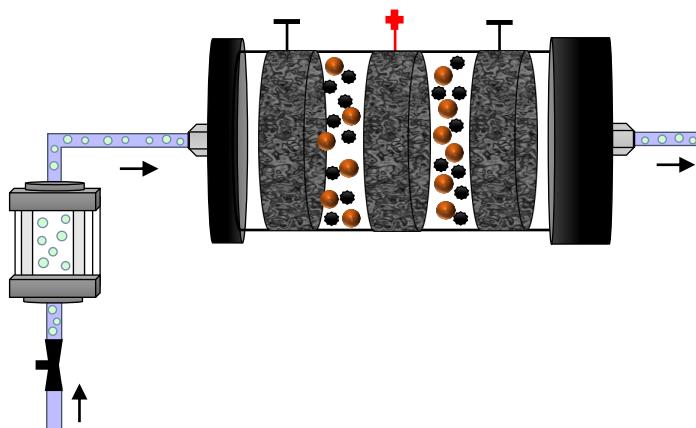


Figura 13. Cuarta configuración del reactor electro-Fenton heterogéneo cilíndrico en la evaluación de la degradación de la CBZ. (●) burbujas de aire, (●) resina con el Fe (II) y (●) carbón activado granular.

V.6. Validación del desempeño del proceso utilizando un efluente terciario de una PTAR

Para validar el desempeño del proceso en el reactor electro-Fenton heterogéneo en condiciones reales, se utilizó un efluente terciario de una PTAR, en el cual se evaluaron las condiciones de operación a las cuales se obtuvo la mayor remoción de la CBZ obtenidas por el DF 2⁴. Además, se determinó la eficiencia de mineralización por medio de una técnica analítica de carbono orgánico total (COT).

V.7. Métodos analíticos

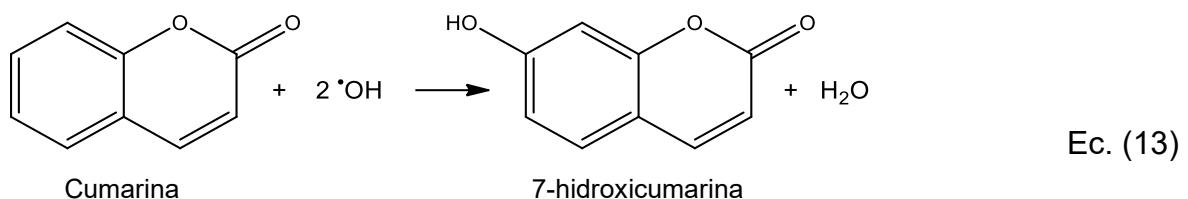
V.7.1. Determinación de la concentración del H₂O₂ y la CBZ por espectrofotometría UV-Vis

En cada configuración experimental se determinó la concentración del H₂O₂, siguiendo la técnica colorimétrica de Eisenberg. (1943), en la cual se adicionó 1 mL

de una solución TiOSO₄, en 5 mL de muestra. Posteriormente, se midió la absorbancia por medio de un espectrofotómetro UV-Vis de marca HACH modelo DR 6000 a una longitud de onda de 408 nm y se calculó la concentración generada del H₂O₂ por medio de una curva de calibración (Figura 14, véase Anexo 4). De igual manera se cuantificó la concentración de la CBZ mediante una curva de calibración, (Figura 15, Anexo 5). Se pudo conocer la concentración al tiempo t (C) con respecto a la concentración inicial (C₀), y se midió la absorbancia por medio de un espectrofotómetro UV-Vis, en una longitud de onda de 285 nm.

V.7.2. Validación de la generación de ·OH

Se detectó y cuantificó la concentración de ·OH por medio de espectrometría de fluorescencia usando un espectrofotómetro de fluorescencia AGILENT Cary Eclipse. La reacción de hidroxilación selectiva de la cumarina con los radicales ·OH generados en el proceso electro-Fenton produce 7-hidroxicumarina (7-HC), el cual es una molécula fluorescente (Mendel *et al.*, 2019) como se observa en la Ec. (13) (Nosaka *et al.*, 2011).



Cabe destacar que la constante de velocidad de reacción del radical ·OH con la cumarina ($2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) es mayor en dos órdenes de magnitud que la del H₂O₂ ($3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), por lo que el método de detección por fluorescencia no se ve afectado por la presencia del H₂O₂ (Nosaka *et al.*, 2011). Las longitudes de excitación (λ_{ex}) y emisión (λ_{em}) se establecieron en 340 nm y 600 nm respectivamente, el slit de excitación y emisión se fijó en 5 nm en base a lo reportado por Burgos-Castillo *et al.* (2018). La concentración de ·OH (C_{·OH} en μM) se determinó mediante la Ec. (14) (García-Espinoza *et al.*, 2021).

$$C_{\cdot\text{OH}} = \left(\frac{2}{0.29} \right) C_{7-\text{HC}} = 23.45 \times 10^{-3} \text{ FI}_{456} \quad \text{Ec. (14)}$$

Dicha ecuación considera que el 29 % de todos los radicales ·OH generados reaccionan con la cumarina para producir 7-HC (Tokumura *et al.*, 2011), también considera que 2 mol de radicales ·OH reaccionan con 1 mol de cumarina para producir 1 mol de 7-HC. La pendiente de la curva de calibración, C_{7-HC}, corresponde a la concentración de 7-HC, entonces C_{·OH} puede ser obtenido de la intensidad de fluorescencia a 456 nm (Fl₄₅₆) (García-Espinoza *et al.*, 2022). Esta técnica es un método de detección indirecta de radicales ·OH ampliamente utilizado debido a su selectividad y alta sensibilidad con un límite de detección de 30×10^{-9} M (Leandri *et al.*, 2019).

V.7.3. Determinación del COT, caracterización superficial y análisis elemental semicuantitativo del fielto de grafito

Se cuantificó la mineralización de la CBZ mediante un equipo marca Shimadzu TOC LCSN de acuerdo con el método 5310B de *Standard Methods* (APHA, 2018). Para conocer la morfología y composición elemental de los electrodos (ánodo y cátodo) antes y después de aplicar la reacción, se realizó una caracterización superficial y un análisis elemental semicuantitativo de los materiales en estudio mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en una escala de 10, 100 y 500 μm y mediante la técnica de Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía (EDX), respectivamente.

V.7.4. Color verdadero del agua residual tratada

Se determinó el color verdadero de la muestra del agua residual tratada, mediante la aplicación de la norma mexicana NMX-AA-017-SCFI-2021 de Análisis de Agua-Medición de Color Verdadero en Aguas Naturales, Residuales, Residuales Tratadas y Marinas-Mediante Coeficiente de Absorción Espectral-Método de prueba. El color verdadero se refiere al color debido únicamente a las sustancias disueltas, el principio de este método hace referencia a que la intensidad de color de la muestra es caracterizada por la medición de la absorción de la luz, donde diferentes colores absorben a diferentes longitudes de onda de la radiación incidente.

Primeramente, se tomaron 50 mL de las muestras tratadas en el tiempo 0 (blanco), a los 10 y 20 min, se filtraron a través de una membrana de 0.45 μm y se determinó la absorbancia a 436, 525 y 620 nm, usando una celda de cuarzo de 10 mm y como blanco se usó agua desionizada. Posteriormente, se calculó el coeficiente de absorción espectral (absorción por unidad de paso de luz) $\alpha(\lambda)$ por medio de la Ec. (15) para las 3 longitudes de onda.

$$\alpha(\lambda) = \left(\frac{A}{d}\right) * f \quad \text{Ec. (15)}$$

Donde, A es la absorbancia de la muestra de agua a la longitud de onda λ , λ es la longitud de onda, d es el paso de luz de la celda, en mm y f es un factor utilizado para obtener el coeficiente espectral, en m^{-1} ($f = 1000$). Los resultados obtenidos se compararon con los valores de coeficiente de absorción espectral máximo del Cuadro 12 (Anexo 6) de la Norma Oficial Mexica NOM-001-SEMARNAT-2021, que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedades de la nación.

VI. Resultados y discusión

VI.1. Caracterización electrocatalítica del fielro de grafito y el CAG

- Área electroactiva

En la Figura 16a y Figura 16b, se muestran los voltamperogramas obtenidos para el fielro de grafito y para el CAG respectivamente, en las cuales se puede observar un incremento de la I_{cap} con respecto a la velocidad de barrido, esto es debido al cargado de la doble capa de la interfase electrodo-solución. Así mismo, se muestran las gráficas de regresión lineal (Figura 16c y d) para la determinación de la Cdl , con un valor de $300 \mu\text{F}$ para el fielro y $6 \mu\text{F}$ para el CAG, así como de un coeficiente R^2 de 0.9985 y 0.9967 respectivamente.

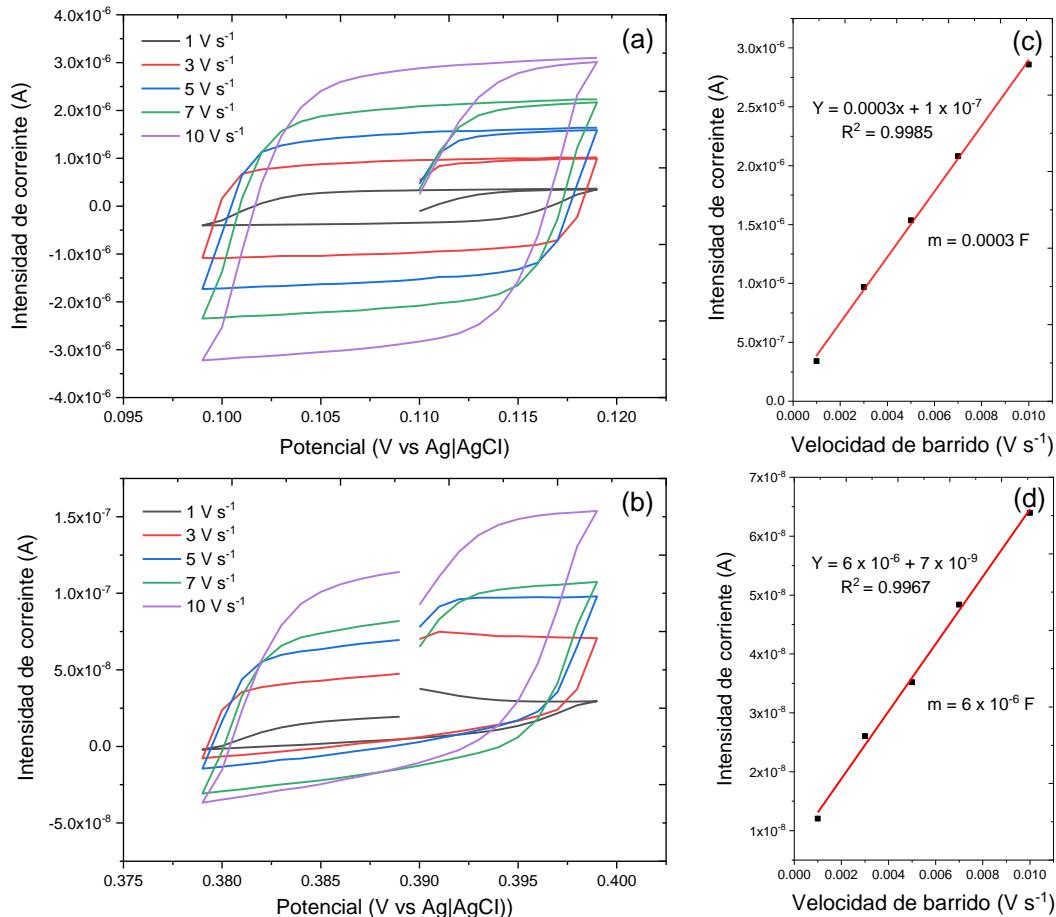


Figura 16. Voltamperogramas cíclicas del área electroactiva: (a) fielro de grafito, (b) CAG, (c) y (d) regresión lineal del fielro de grafito y el CAG respectivamente.

El área electroactiva se obtuvo por medio de la Ec. (9), se obtuvieron valores de 0.11 cm^2 para el fielro de grafito y 0.31 cm^2 para el CAG. Posteriormente, se estandarizó el A_{ea} mediante el peso en g de cada material que se usó en la determinación del A_{ea} que se describe en el apartado IV.5.1 de la metodología. Se registró un peso de 0.025 g para el fielro de grafito determinando un área de $4.25 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ y un peso de 0.0081 g para el CAG con un área de $38.60 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

En un estudio de Ortiz-Martínez *et al.* (2021), caracterizaron electrodos de pasta de carbón modificado con carbón activado de residuos agroindustriales como materiales catódicos para la producción de H_2O_2 mediante la RRO vía 2 electrones, donde reportaron un área electroactiva de $1.18 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ y $7.10 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ para los electrodos modificados con cascara de naranja y residuos de café respectivamente, así como un área electro activa de $4.24 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ para un electrodo de pasta de grafito sin modificar. Por otro lado, Wang *et al.* (2011), reportaron que la adición de nanotubos de carbón en el fielro de carbono aumenta su área superficial inicial de $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

- Reacción de reducción del oxígeno vía 2 electrones

Los resultados obtenidos a través de las voltamperometrías cíclicas para el fielro de grafito con una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} se muestran en la Figura 17a, donde se observa un pico de reducción en un potencial de $-0.879 \text{ V vs Ag|AgCl}_{\text{sat}}$ y con una respuesta de densidad de corriente de $-3.06 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$, esta señal se asocia al potencial de reducción del oxígeno vía 2 electrones en la formación de H_2O_2 .

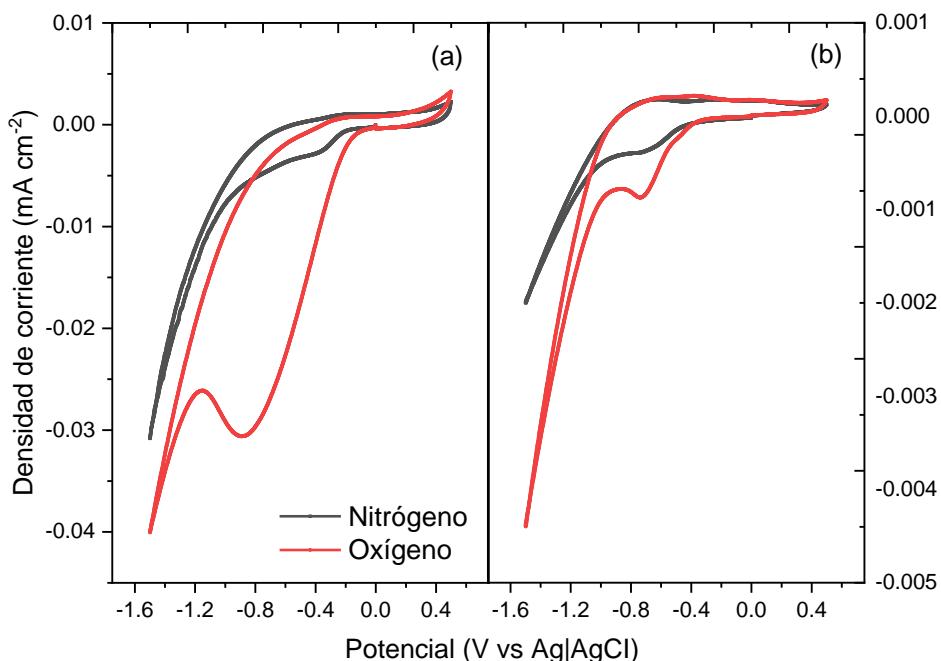


Figura 17. Voltamperogramas cíclicas del potencial de reducción del oxígeno vía 2 electrones: (a) fielro de grafito y (b) CAG. 100 mV s^{-1} , pH 7, $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ M}$.

Para el CAG se puede identificar el pico de reducción en $-0.725 \text{ V vs Ag|AgCl}_{\text{sat}}$ en una densidad de corriente de $-8.69 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$ como se observa en la Figura 17b, cuando se compara en presencia y ausencia de oxígeno. Esas respuestas se asocian a que, en el caso del CAG, es más favorable la RRO vía 2 electrones ya que se requiere de un menor potencial ($-0.725 \text{ V vs Ag|AgCl}_{\text{sat}}$) en comparación con el potencial obtenido en el fielro de grafito ($-0.879 \text{ V vs Ag|AgCl}_{\text{sat}}$). Sin embargo, la velocidad de la reacción electroquímica es mayor en el fielro de grafito ya que se

obtienen mayores densidades de corriente asociado a la transferencia de electrones.

VI.2. Experimentos preliminares en la generación electroquímica de H₂O₂

En la Figura 18 se muestran las concentraciones de H₂O₂ obtenidas evaluando diferentes densidades de corriente sobre las configuraciones experimentales propuestas en el arreglo de los electrodos. Se puede observar una mayor concentración de H₂O₂ (3.83, 5.75 y 6.26 mg L⁻¹, Figura 18a, b y c respectivamente) cuando se aplica una densidad de corriente de 1.40 mA cm⁻².

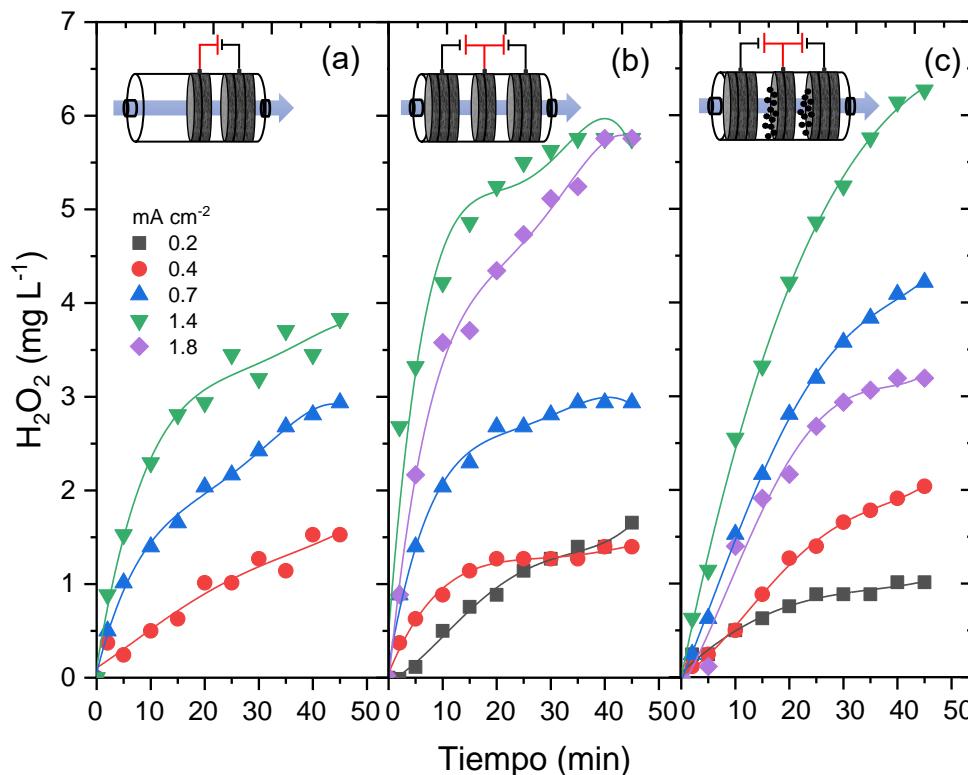


Figura 18. Concentración de H₂O₂ a diferentes densidades de corriente. (a) ánodo-cátodo, (b) cátodo-ánodo-cátodo y (c) cátodo-ánodo-cátodo CAG. [Na₂SO₄] 0.05 M, pH₀ = 7, Q = 7 L min⁻¹.

Por otro lado, en la Figura 18b se muestra una disminución en la concentración del H₂O₂ durante los primeros minutos, manteniéndose constante a los 40 min. En la Figura 18c, hay una disminución de 6.26 a 3.19 mg L⁻¹, esto acurre al incrementar la densidad de corriente a 1.8 mA cm⁻², lo que se atribuye a la reducción del oxígeno

vía 4 electrones (Ec. 16) en la que se forma agua sin la formación de otros intermediarios (Zhou *et al.*, 2019a).



García-Espinoza *et al.* (2016), reportaron que al incrementar la intensidad de corriente de 3.0 a 0.5 A en el proceso de oxidación electroquímica, la eficiencia de proceso no aumenta, ya que no se lleva a cabo la reacción de hidrólisis del H₂O para la producción de ·OH, sino reacciones parásitas secundarias como la evolución de oxígeno en el ánodo. Por su parte, Liu *et al.* (2022) han informado una disminución de la constante de velocidad de 0.241 a 0.201 × 10⁻² min⁻¹ y la sinergia disminuyó de 57.3 % a 32.55 % en un sistema electroquímico tridimensional de lecho fluidizado al aumentar el voltaje de 15.0 V a 20.0 V. Esto se atribuye que al hacer uso de un voltaje elevado se favorece la evolución del oxígeno del ánodo, lo que reduce la eficiencia del proceso de oxidación electroquímica (Zhang *et al.*, 2019a). Por otro lado, Wang *et al.* (2020) informaron que, al aplicar un voltaje superior a 9 V, la excesiva corriente provocaba la reacción de evolución del hidrógeno en la superficie del material del cátodo por medio de la Ec. 17.



La Figura 18c reporta la mayor concentración de H₂O₂ electrogenerado al incorporar al sistema CAG ya que al entrar en contacto con el cátodo y ánodo se polariza con carga negativa y positiva, respectivamente y al estar en un estado fluidizado aumenta el área de reacción y la transferencia de masa, aumentando la producción *in situ* del H₂O₂ (Liu *et al.*, 2022). Además de catalizar la formación de ·OH del H₂O₂ generado en la superficie del CAG a través de una reacción tipo Fenton (Ec. 18 y 19) (Zhou *et al.*, 2019b; Bello *et al.*, 2020).



Por otro lado, el CAG no solo se caracteriza por tener buenas propiedades eléctricas, sino que también por contar con un amplio número de grupos funcionales

oxigenados en su superficie como carbonilos ($C=O$), carboxílicos ($-COOH$), hidróxido ($-OH$), éteres ($-O-$), quinonas y lactonas (Donnet *et al.*, 1968; Boehm *et al.*, 1966) que ayudan a facilitar la quimisorción del oxígeno, lo que hace al CAG un excelente candidato para el desarrollo de nuevos materiales catódicos para el tratamiento de aguas (Gonçalves *et al.*, 2013; Ortiz-Martínez *et al.*, 2021; Robles *et al.*, 2020).

VI.3. Efecto de las variables y sus interacciones en la generación del H_2O_2 y el EC

Con base en los resultados obtenidos en las pruebas preliminares, el DF 2^4 se desarrolló dentro de un rango que oscila entre 20 y 40 min para X_1 , 0.4 y 1.4 $mA\ cm^{-2}$ para X_2 , un valor de 120 y 125 mM en el caso de X_3 y ánodo-cátodo (valor bajo), cátodo-ánodo-cátodo (valor alto) como variable categórica para X_4 , como se representa en el Cuadro 13.

Cuadro 13. Rango experimental de las variables independientes del DF 2^4 del H_2O_2 .

| Variable | Descripción | Rango experimental | |
|----------|-----------------------------------------|--------------------|---------------------|
| | | Valor bajo (-1) | Valor alto (+1) |
| X_1 | Tiempo (min) | 20 | 40 |
| X_2 | Densidad de corriente ($mA\ cm^{-2}$) | 0.4 | 1.4 |
| X_3 | Fuerza iónica (mM) | 120 | 125 |
| X_4 | Configuración experimental | Ánodo-Cátodo | Cátodo-Ánodo-Cátodo |

Para conocer el efecto de las variables de estudio y las interacciones en la generación del H_2O_2 y el EC, se obtuvo la matriz experimental del DF 2^4 , donde se realizaron 16 experimentos que se representa en el Cuadro 14. Los valores experimentales y los predichos para las variables de respuesta (generación del H_2O_2 y el EC), los cuales indican que a las condiciones del experimento 12 se presentaron los mayores rendimientos en la generación de H_2O_2 ($6.40\ mg\ L^{-1}\ H_2O_2$ valor experimental y $6.82\ mg\ L^{-1}\ H_2O_2$ valor predicho) y para el EC ($0.44\ kWh\ m^{-3}$ y $0.43\ kWh\ m^{-3}$, valor experimental y predicho respectivamente) al evaluar 40 min de tiempo de electrólisis, al aplicar una densidad de corriente de $1.40\ mA\ cm^{-2}$, un

electrolito de Na₂SO₄ de una fuerza iónica de 120 mM y al hacer uso de una configuración cátodo-ánodo-cátodo. Así mismo, la relación empírica entre las respuestas y las variables, calculados mediante los valores mostrados del Cuadro 14, se expresan mediante las ecuaciones polinómicas Ec. (20) y Ec. (21), para el H₂O₂ y el EC respectivamente.

$$Y_{H_2O_2} = 4.21 + 0.39X_1 + 0.79X_2 - 0.50X_3 + 0.70X_4 - 0.056X_1X_2 - 0.14X_1X_3 + 0.040X_1X_4 + 0.17X_2X_3 + 0.024X_2X_4 - 0.25X_3X_4. R^2 = 0.9149 \quad \text{Ec. (20)}$$

$$Y_{EC} = 0.18 + 0.063X_1 + 0.10X_2 + 2.680E-003X_3 + 0.021X_4 + 0.037X_1X_2 + 3.279E-003X_1X_3 + 6.216E-003X_1X_4 + 9.435E-003X_2X_3 + 0.012X_2X_4 - 0.015X_3X_4. R^2 = 0.9920 \quad \text{Ec. (21)}$$

El coeficiente R² es definido como la relación entre la variación explicada por el modelo y la variación total del proceso, el cual refleja una medida del grado de ajuste. Un buen ajuste debe ser al menos un valor de 0.80 (Fu *et al.*, 2007). La ecuación polinómica obtenida para el H₂O₂ reflejó un R² de 0.9149 y 0.9920 para la generación del H₂O₂ y el EC, respectivamente. Dado que estos valores son superiores a 0.80, se considera un buen ajuste en ambas respuestas dentro de los rangos considerados, esto refleja que el modelo describe de manera adecuada el rendimiento del proceso electro-Fenton.

Adicionalmente, se obtuvo un análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) a través del programa computacional *Design-expert*, de los parámetros de la respuesta predicha de los modelos para las variables de respuesta, con el fin de evaluar la significancia de los modelos. El análisis obtiene los valores-F del modelo de 5.38 (Cuadro 15 del Anexo 7) para la generación del H₂O₂ y los valores de probabilidad (Prob > F inferiores a 0.0500) indican que los términos del modelo son significativos, así como valores superiores a 0.1000 indican que no son significativos. Por lo que X₂, X₃ y X₄, son variables significativas del modelo, con un valor-F de 0.0061, 0.0341 y 0.014 respectivamente. Para el consumo energético el valor-F del modelo 61.87 (Cuadro 15 del Anexo 7) y el valor de probabilidad (Prob > F inferiores a 0.0500) indican que los términos del modelo son significativos, así

como valores superiores a 0.1000 indican que no son significativos, al igual que en el ANOVA del H_2O_2 . En este caso X_1 , X_2 , X_4 , X_1X_2 y X_3X_4 son variables significativas con un valor-F de < 0.0001, < 0.0001, 0.0101, 0.0009 y 0.0379 respectivamente. Así mismo, con el propósito de representar de manera más precisa las contribuciones de cada factor y las interacciones para las variables de respuestas, se determinó el efecto de la contribución porcentual de cada variable mediante un análisis de Pareto, con los resultados obtenidos por la Ec. (12), los cuales se muestran en la Figura 19. La contribución de las variables sobre la generación del H_2O_2 corresponde a 38 %, 15 % y 30 %, para X_2 , X_3 y X_4 , respectivamente. El porcentaje de contribución para el consumo energético corresponde a 24 %, 61 %, 3 %, 8 % y 1 %, para X_1 , X_2 , X_4 , X_1X_2 y X_3X_4 respectivamente.

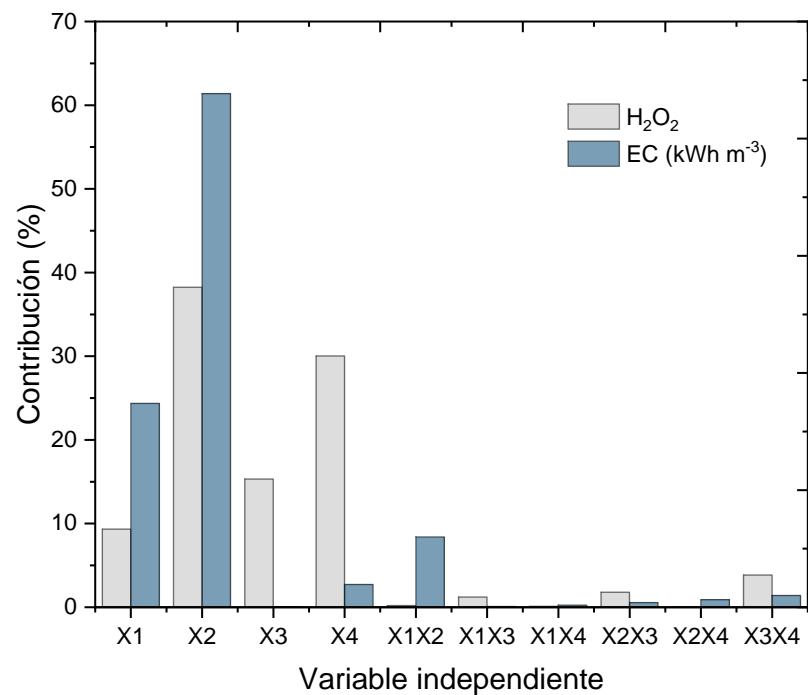


Figura 19. Análisis grafico de Pareto sobre el efecto del tiempo (min)- X_1 , densidad de corriente (mA cm^{-2})- X_2 , fuerza iónica (mM)- X_3 y configuración experimental- X_4 , en la generación del H_2O_2 y el consumo energético.

Cuadro 14. Matriz factorial y resultados experimentales para el H₂O₂ y el EC.

| Número de experimentos | Diseño experimental | | | | Plan experimental | | | H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) | | EC (kWh m ⁻³) | | | |
|------------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|--------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|----------------|--------------------|----------------|
| | Experimentos | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Tiempo (min) | Densidad de corriente mA cm ⁻² | Fuerza iónica (mM) | Número de cátodos | Valor experimental | Valor predicho | Valor experimental | Valor predicho |
| 1 | | -1 | -1 | -1 | -1 | 20 | 0.40 | 120 | 1 | 2.42 | 2.62 | 0.047 | 0.045 |
| 2 | | -1 | +1 | -1 | -1 | 40 | 0.40 | 120 | 1 | 3.19 | 3.71 | 0.094 | 0.080 |
| 3 | | -1 | -1 | +1 | -1 | 20 | 1.40 | 120 | 1 | 4.35 | 3.94 | 0.14 | 0.13 |
| 4 | | -1 | +1 | +1 | -1 | 40 | 1.40 | 120 | 1 | 5.12 | 4.80 | 0.29 | 0.32 |
| 5 | | +1 | -1 | -1 | -1 | 20 | 0.40 | 125 | 1 | 2.29 | 2.05 | 0.046 | 0.055 |
| 6 | | +1 | +1 | -1 | -1 | 40 | 0.40 | 125 | 1 | 3.06 | 2.59 | 0.095 | 0.10 |
| 7 | | +1 | -1 | +1 | -1 | 20 | 1.40 | 125 | 1 | 3.58 | 4.03 | 0.18 | 0.18 |
| 8 | | +1 | +1 | +1 | -1 | 40 | 1.40 | 125 | 1 | 4.09 | 4.35 | 0.39 | 0.38 |
| 9 | | -1 | -1 | -1 | +1 | 20 | 0.40 | 120 | 2 | 4.47 | 4.39 | 0.069 | 0.080 |
| 10 | | -1 | +1 | -1 | +1 | 40 | 0.40 | 120 | 2 | 6.27 | 5.64 | 0.13 | 0.14 |
| 11 | | -1 | -1 | +1 | +1 | 20 | 1.40 | 120 | 2 | 5.50 | 5.80 | 0.22 | 0.22 |
| 12 | | -1 | +1 | +1 | +1 | 40 | 1.40 | 120 | 2 | 6.40 | 6.82 | 0.44 | 0.43 |
| 13 | | +1 | -1 | -1 | +1 | 20 | 0.40 | 125 | 2 | 2.68 | 2.82 | 0.048 | 0.030 |
| 14 | | +1 | +1 | -1 | +1 | 40 | 0.40 | 125 | 2 | 2.94 | 3.52 | 0.10 | 0.10 |
| 15 | | +1 | -1 | +1 | +1 | 20 | 1.40 | 125 | 2 | 5.24 | 4.90 | 0.20 | 0.21 |
| 16 | | +1 | +1 | +1 | +1 | 40 | 1.40 | 125 | 2 | 5.76 | 5.38 | 0.42 | 0.43 |

Se puede observar que tanto la densidad de corriente como el número de cátodos son las variables que tienen mayor contribución para la generación electroquímica del H₂O₂ (38 y 30 %, respectivamente). Ambos parámetros están relacionados ya que, al haber una mayor área catódica donde la carga eléctrica entra al sistema, hay una mayor influencia en la RRO vía 2 electrones en la superficie de los cátodos, lo que resulta en la electrogeneración del H₂O₂. Además, como se mencionó en el apartado V.2, la efectividad de la generación del H₂O₂ se mantiene a una densidad de corriente aplicada de 1.4 mA cm⁻², al aumentar este valor se promueven reacciones parasitarias y disminuye la eficiencia de la RRO vía 2 electrones. Por otro lado, la fuerza iónica del electrolito permite una mayor distribución de la densidad de corriente en la solución.

Para el caso del consumo energético las variables que tienen mayor contribución son la densidad de corriente seguido del tiempo de electrolisis (61 % y 24 % respectivamente) estas variables están fuertemente influenciadas con la cantidad de electrones que ingresan al proceso, lo que resulta en una mayor cantidad de energía al aplicar una densidad de corriente de 1.4 mA cm⁻² durante los 40 min de reacción, que influencia las RRO vía 2 electrones. García-Espinoza *et al.* (2022) reportaron contribuciones que las variables con mayor influencia fueron el tiempo de electrólisis y la corriente (26.9 y 40.2, respectivamente), para la generación del H₂O₂, así como valores del 26.1 % y 59.3 % en las mismas variables para el EC, lo que se atribuye a que en diferentes condiciones estas variables son la que tienen una mayor influencia en la generación de H₂O₂ y en el consumo energético

Adicionalmente, se puede observar en las Figura 20a y b un ajuste lineal con respecto a los valores predichos vs los valores actuales, obtenidos por el *Desing-Expert*.

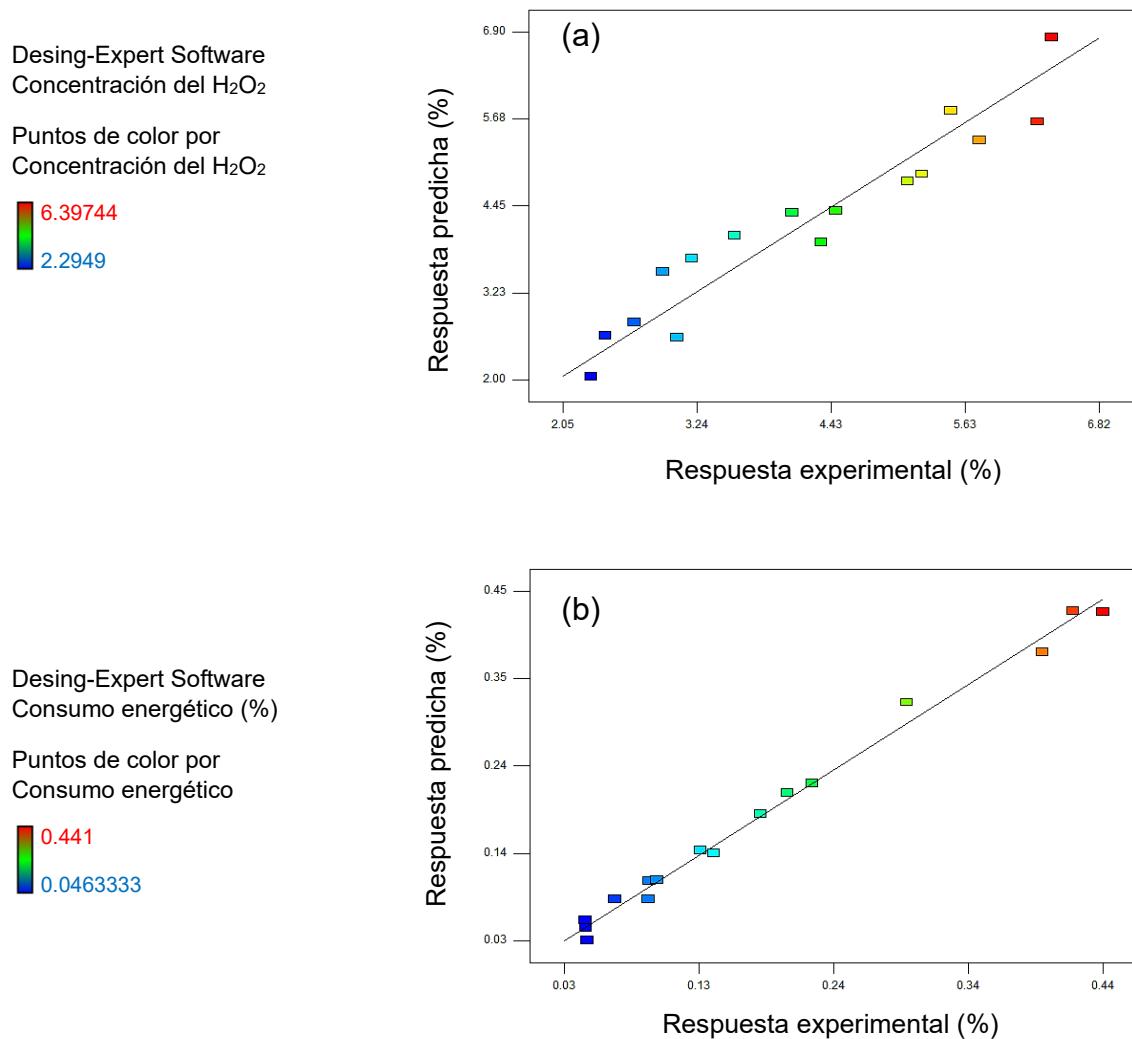


Figura 20. Comparación de los valores experimentales obtenidas vs los valores predichos por el modelo. (a) Concentración de H₂O₂ y (b) consumo energético.

VI.4. Validación del radical $\cdot\text{OH}$

Los resultados experimentales obtenidos de la técnica espectroscopía de fluorescencia se muestran en la Figura 21a, en la cual se puede observar un aumento en la intensidad de fluorescencia de la 7-HC a 456 nm con respecto al tiempo tras excitación a 332 nm.

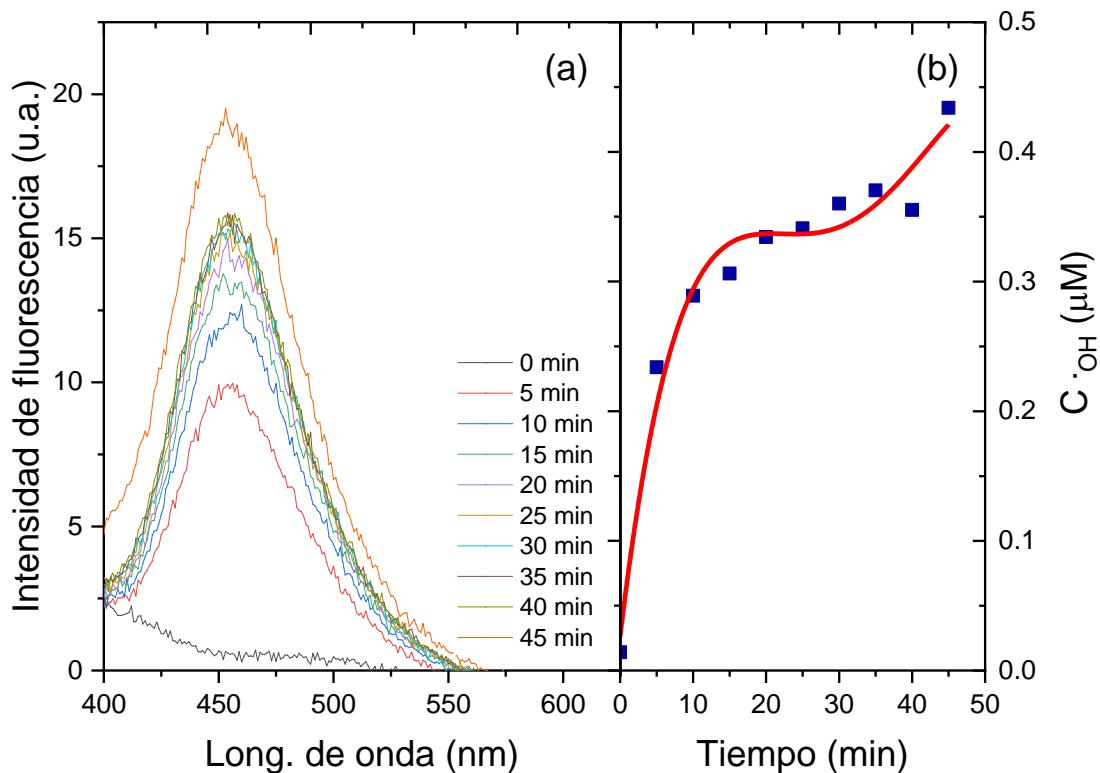


Figura 21. (a) Espectro de fluorescencia de la 7-HC y (b) $C_{\cdot\text{OH}}$ (μM).

Se registró una mayor intensidad de fluorescencia de 18.50 u.a. a los 45 min de reacción valor que corresponde a una $C_{\cdot\text{OH}} = 0.43 \mu\text{M}$ en condiciones experimentales de un arreglo de electrodos cátodo-ánodo-cátodo como se observa en la Figura 21b, con una solución electrolítica de 120 mM de Na_2SO_4 a un pH de 7, densidad de corriente de 1.4 mA cm^{-2} , y al incorporar 1 g de resina de intercambio iónico.

VI.5. Efecto de las variables y sus interacciones en la degradación de la CBZ

El DF 2^4 se desarrolló dentro de un rango de valor bajo y alto de 20 y 40 min respectivamente para X_1 , 5 y 10 g para X_2 , así como 0.75 y 1.5 g en X_3 y la aplicación o no de (Sí y No, respectivamente) X_4 como variable categórica, establecidas en el Cuadro 16, del cual se evaluaron los 16 experimentos que se describen a continuación.

Cuadro 16. Rango experimental de las variables independientes del DF 2^4 de la CBZ.

| Variable | Descripción | Rango experimental | |
|----------|---------------------------|--------------------|-----------------|
| | | Valor bajo (-1) | Valor alto (+1) |
| X_1 | Tiempo (min) | 20 | 40 |
| X_2 | Cantidad de resina Fe(II) | 5 | 10 |
| X_3 | Cantidad de CAG (g) | 0.75 | 1.5 |
| X_4 | Radiación UV | Sí | No |

De igual manera, para conocer el efecto de las variables en estudio y sus interacciones en la degradación de la CBZ se obtuvo la matriz del DF 2^4 con los 16 experimentos los cuales se muestran en el Cuadro 17, así como los valores experimentales y los predichos para la variable de respuesta en la degradación del fármaco. Estos resultados resaltan que hay mejores rendimientos en el porcentaje de degradación (47.1 % valor experimental y 45.46 % valor predicho) en el experimento 2, al evaluar 40 min de reacción, un total de 5 g de resina, un total de 0.75 g de CAG y sin la aplicación de la radiación UV. De igual manera, se expresa mediante una ecuación polinómica Ec. (22), la relación empírica y las variables, en la degradación de la CBZ.

$$Y_{CBZ} = 34.59 + 3.78X_1 - 3.13X_2 - 1.09X_3 + 2.57X_4 + 0.24X_1X_2 + 1.20X_1X_3 - 0.96X_1X_4 + 4.25X_2X_3 + 4.44X_2X_4 - 0.75X_3X_4. R^2 = 0.9091 \quad \text{Ec. (22)}$$

El valor del R^2 obtenido de la ecuación polinómica fue de 0.9091, arriba de 0.80 por lo que se considera un buen ajuste, lo que significa que dicho modelo describe de manera correcta el rendimiento del proceso, como se mencionó anteriormente para las ecuaciones polinómicas del H_2O_2 y el EC. Así mismo, se realizó un ANOVA, en

respuesta a la degradación de la CBZ para evaluar la significancia de los modelos, en el cual se obtienen los valores-F del modelo 5.0 (Véase en el Cuadro 18 del Anexo 7), así como los valores de probabilidad (Prob > F inferiores a 0.0500) los cuales indican que los términos del modelo son significativos. El análisis arroja que X_1 , X_2X_3 y X_2X_4 , son variables significativas del modelo, con valores-F de 0.0304, 0.0199 y 0.0170 respectivamente.

Se determinó el efecto de la contribución porcentual de cada variable estudiada en la respuesta de la degradación de la CBZ mediante un análisis de Pareto, los resultados obtenidos se representan en la Figura 22, así mismo podemos observar que las variables X_1 , X_2X_3 y X_2X_4 , contribuyen en un 18 %, 23 % y 25 % respectivamente.

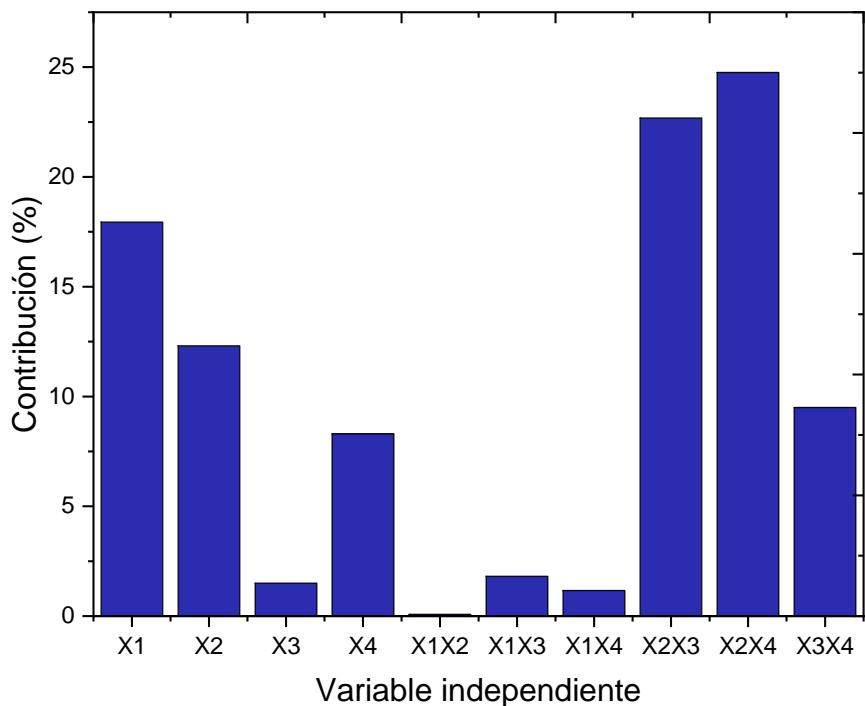


Figura 22. Análisis grafico de Pareto sobre el efecto del tiempo (min)- X_1 , cantidad de resina Fe(II) (g)- X_2 , cantidad de CAG (g)- X_3 y radicación UV- X_4 , en la degradación de la CBZ.

Se puede observar que la variable que tiene una mayor contribución en la degradación de la CBZ es la interacción de la cantidad de resina con la radiación UV (X_2X_4), esta contribución se puede atribuir a la fotólisis de complejos hidroxilo

Fe^{3+} por medio de la Ec. (6), en donde estos complejos hidroxilo son productos de la reacción Fenton por medio de la Ec. (23) (Casado, 2019).



Otra interacción entre variables que influyen en la degradación de la CBZ es la interacción de la cantidad de resina con la cantidad de CAG (X_2X_3), esto se atribuye a la regeneración continua del Fe^{2+} por medio de la Ec. (5) en la superficie del CAG al funcionar como un electrodo, que pueden influir en la generación de $\cdot\text{OH}$ y la posterior degradación de la CBZ. Es importante señalar que el análisis de Pareto arroja que la interacción entre X_2X_4 es la variable que más influye en la degradación de la CBZ con un 25 %. Sin embargo, el experimento 2 que se obtiene del DF²⁴ para la obtención de las mejores condiciones de degradación no se toma en cuenta a la aplicación de la radicación UV, obteniendo un porcentaje experimental de 47.1 %, por el contrario, al experimento 10 que toma en cuenta a la aplicación de radiación UV con un porcentaje experimental de degradación de 45.6 %, se puede observar que los porcentajes de las eficiencias de degradación son similares. Sin embargo, la eficiencia de la aplicación de radiación UV puede verse afectada por diferentes factores, como la composición de la solución por partículas suspendidas, turbidez, entre otros componentes del agua residual (He *et al.*, 2020; Adeyemo *et al.*, 2019), ya que la composición del agua potable de la red tiene una concentración de 740 mg L⁻¹ de SDT, así como un valor de 0.25 NTU, que puede interferir en la eficiencia del proceso. Además, aunque la alta reactividad del $\cdot\text{OH}$ ofrece oxidar diferentes compuestos orgánicos, también tiene inconvenientes al reaccionar con la materia orgánica disuelta y las especies carbonatadas que suelen ser los principales eliminadores de $\cdot\text{OH}$ (Keen *et al.*, 2014). Estas especies carbonatadas pueden estar presentes en la composición del agua ya que en los parámetros de caracterización se obtiene un valor de dureza total de 366 mg L⁻¹, que se compone de sales de iones de calcio y manganeso.

Cuadro 17. Matriz factorial y resultados experimentales para la CBZ

| Número de experimentos | Diseño experimental | | | | Plan experimental | | | Degradación CBZ | | | |
|------------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|--------------|------------------------|---------------------|--------------|------------------------|--------------------|
| | Experimentos | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Tiempo (min) | Cantidad de resina (g) | Cantidad de CAG (g) | Radiación UV | Valor experimental (%) | Valor predicho (%) |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 20 | 5.00 | 0.75 | No | 41.4 | 38.86 |
| 2 | -1 | +1 | -1 | -1 | -1 | 40 | 5.00 | 0.75 | No | 47.1 | 45.46 |
| 3 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 | 20 | 10.00 | 0.75 | No | 15 | 14.76 |
| 4 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | 40 | 10.00 | 0.75 | No | 17.9 | 22.31 |
| 5 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 20 | 5.00 | 1.50 | No | 30 | 31.29 |
| 6 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | 40 | 5.00 | 1.50 | No | 39.8 | 42.69 |
| 7 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | 20 | 10.00 | 1.50 | No | 22.7 | 24.19 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | 40 | 10.00 | 1.50 | No | 42.2 | 36.54 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | +1 | -1 | 20 | 5.00 | 0.75 | Sí | 38.1 | 42.56 |
| 10 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | 40 | 5.00 | 0.75 | Sí | 45.6 | 45.31 |
| 11 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | 20 | 10.00 | 0.75 | Sí | 37.9 | 36.21 |
| 12 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | 40 | 10.00 | 0.75 | Sí | 42.4 | 39.91 |
| 13 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | 20 | 5.00 | 1.50 | Sí | 27.2 | 23.99 |
| 14 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | 40 | 5.00 | 1.50 | Sí | 32.5 | 31.54 |
| 15 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | 20 | 10.00 | 1.50 | Sí | 34.2 | 34.64 |
| 16 | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | 40 | 10.00 | 1.50 | Sí | 39.4 | 43.14 |

Adicionalmente, se puede observar en la Figura 23, un ajuste lineal con respecto a los valores predichos vs los valores actuales.

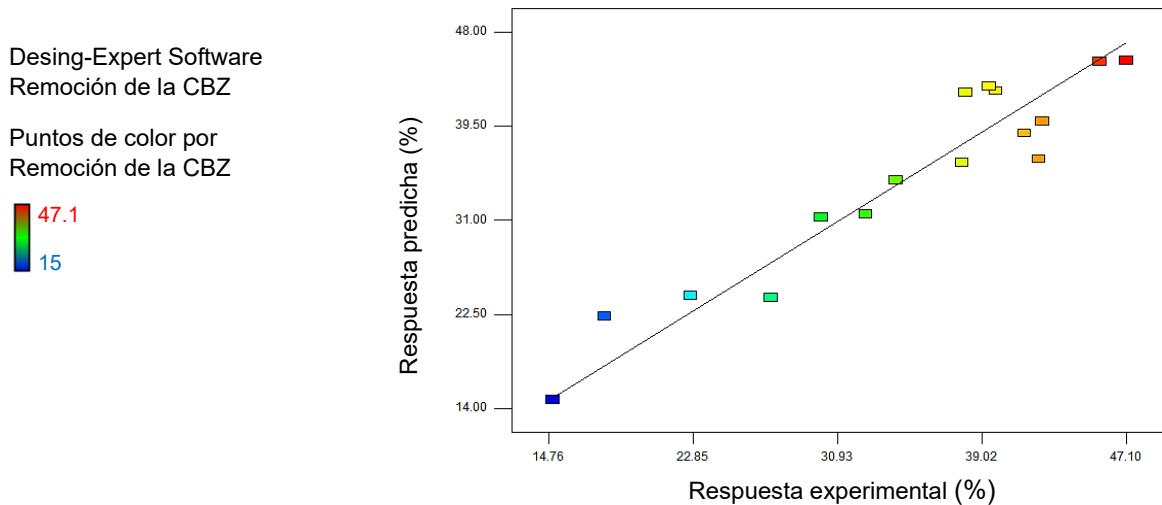


Figura 23. Comparación de los valores experimentales obtenidas vs los valores predichos por el modelo para la degradación de la CBZ.

VI.6. Validación del desempeño del proceso

VI.6.1. Degradación de la CBZ con efluente terciario de un PTAR

En la Figura 24a se muestra la disminución en la concentración de la CBZ con respecto al tiempo en las condiciones óptimas de operación, se puede observar una mayor disminución en la concentración de la CBZ en el agua sintética en comparación con el agua residual tratada durante 140 min de reacción, con un porcentaje de degradación de 68 % y 32 %, respectivamente.

La menor eficiencia de degradación obtenida en el agua residual tratada de la Figura 24a se puede atribuir a la presencia de materia orgánica soluble que inhibe la electrogeneración del H_2O_2 y promueve reacciones competitivas, en comparación al agua sintética.

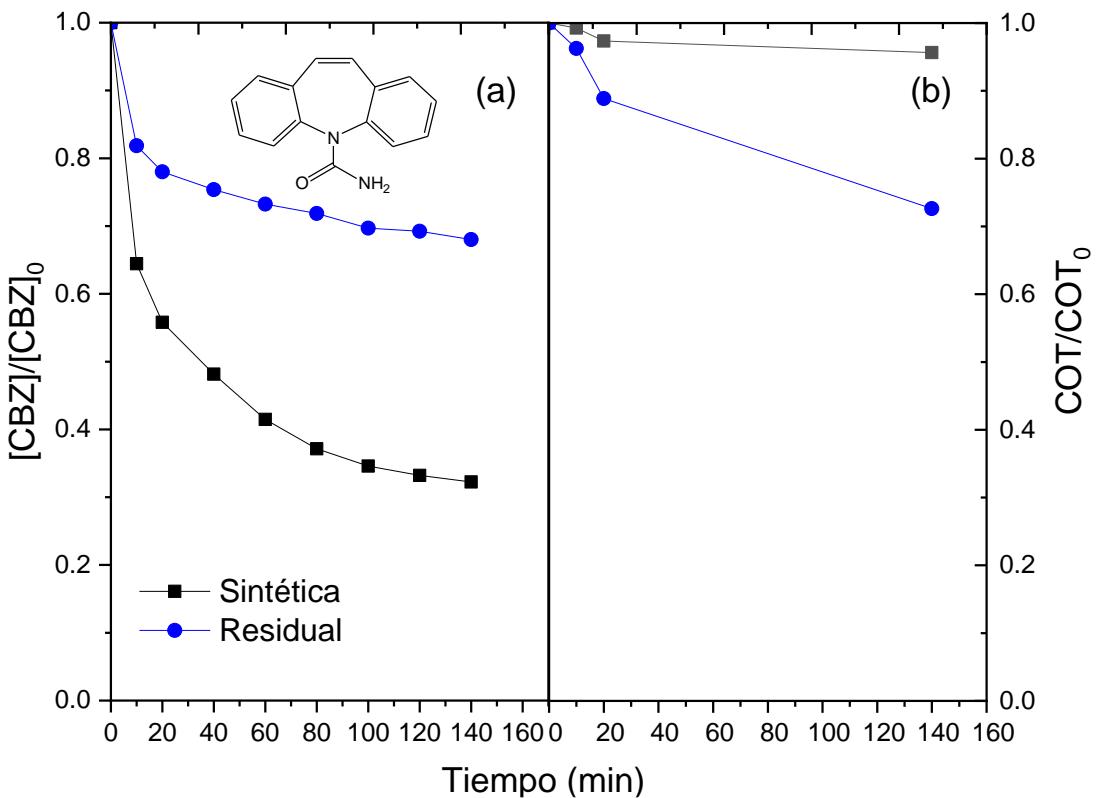


Figura 24. (a) Degradación de la CBZ, (b) eliminación de COT; utilizando solución sintética (■) y agua residual tratada (●). 1.4 mA cm⁻², electrolito Na₂SO₄ 120 mM, cátodo-ánodo-cátodo-CAG-resina, 5 g de resina, 0.75 g de CAG, sin UV, concentración de 10 mg L⁻¹ de CBZ.

Así mismo, se evaluó la eficiencia mineralización de la CBZ del proceso electro-Fenton como se muestra en la Figura 24b, se obtuvo un 27 % de mineralización al evaluar agua residual tratada, en comparación con el agua sintética donde se obtuvo 4.35 % de mineralización. El agua sintética presentó una menor mineralización debido a la presencia del metanol, esto se atribuye a que, en presencia del metanol el ·OH reacciona predominantemente por abstracción de átomos de hidrógeno a través de la Ec. (24) (Gao *et al.*, 2002).



Lo anterior puede explicar la disminución en la eficiencia de mineralización por ·OH. Sun y Bolton. (1996), emplearon el metanol como secuestrante de ·OH producidos en el proceso fotocatalítico y estudiaron la velocidad de acumulación del

formaldehído como medida del rendimiento del ·OH. Además, que la constante de velocidad para la reacción de la Ec. (24) es de $9.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Buxton, 1988), en comparación a la constante de velocidad del ·OH para la CBZ en ausencia de metanol de $8.8 \pm 1.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Huber *et al.*, 2003), lo que significa que se lleva más rápido la reacción del ·OH con la CBZ en el agua residual tratada en ausencia de metanol.

VI.7. Caracterización superficial y semicuantitativa de los electrodos de fieltro

En la Figura 25, se muestran los resultados obtenidos del MEB. En la Figura 25a se puede observar la caracterización superficial del electrodo antes de participar en reacciones de reducción u oxidación, y mediante la técnica de EDX se muestran los espectros con las señales de los elementos que componen al electrodo (Figura 26 Anexo 8), dentro de los que destacan el carbono, nitrógeno y oxígeno en un 75.93, 21.63 y 2.44 % respectivamente, en el Cuadro 19 se muestra el contenido elemental de los electrodos.

Por otro lado, la Figura 25b y c que corresponden al ánodo y cátodo después de su aplicación, se identificó la presencia de otros elementos, las EDX (Figura 27) revela la presencia de elementos como el O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K y Fe, esto se debe a la composición de la red de agua potable de la UAQ, con respecto al Cuadro 9. Se puede observar un 32.97 % de O en el ánodo y un 12.22 % en el cátodo, esto se asocia a que en el ánodo hay reacciones de oxidación del H₂O donde se genera el O₂ y en el cátodo se genera el H₂. En el caso del cátodo se puede observar un aumento en el porcentaje de C con respecto al blanco (75.93 a 81.63 %), esto se debe a las partículas del CAG que pudieron desprenderse al estar en constante movimiento y depositarse en la superficie del cátodo.

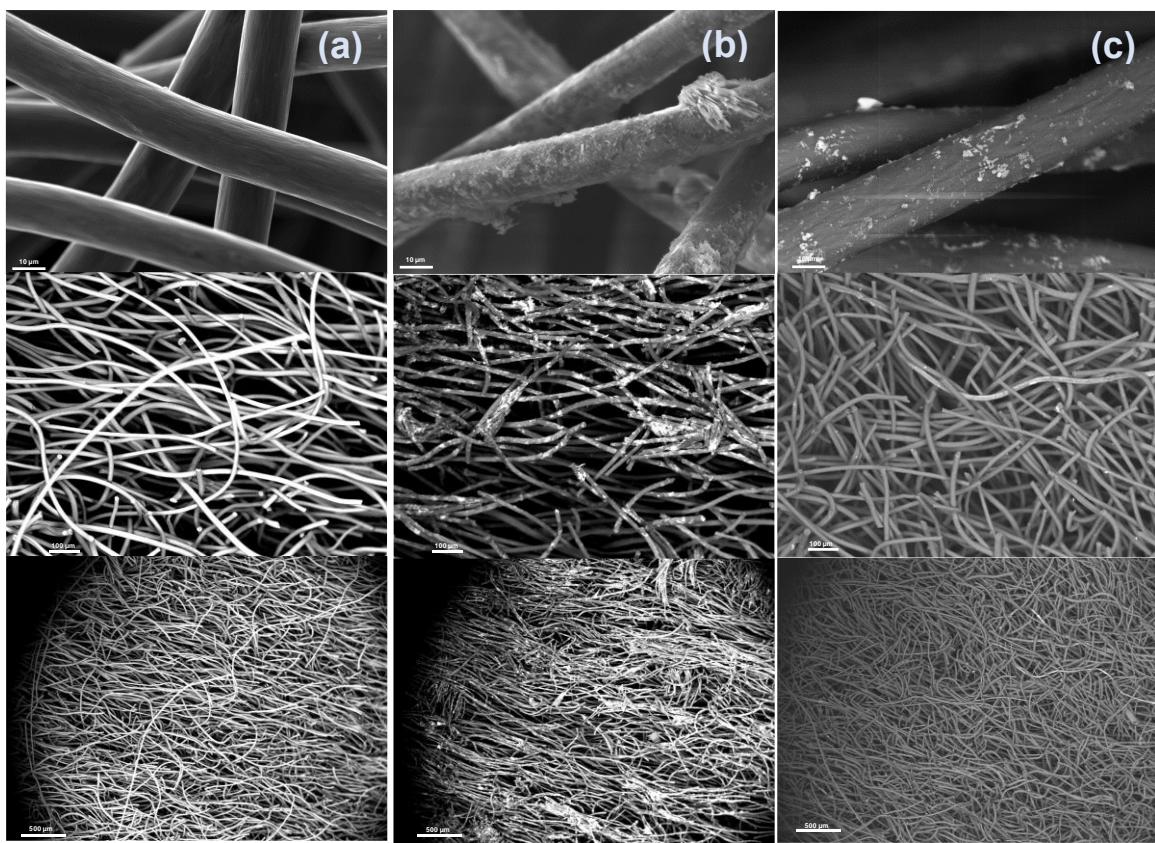


Figura 25. Micrografías Electrónicas de Barrido del fieltró de grafito: (a) blanco, (b) ánodo, (c) cátodo. Escala de 10, 100 y 500 μm .

Cuadro 19. Contenido elemental de los electrodos obtenido por Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía.

| Elemento | Porcentaje en peso normalizado% | | |
|----------|---------------------------------|-------|--------|
| | Blanco | Ánodo | Cátodo |
| C | 75.93 | 49.25 | 81.63 |
| N | 21.63 | ND | ND |
| O | 2.44 | 32.97 | 12.22 |
| Na | | 3.47 | 2.00 |
| Mg | | 0.38 | 0.21 |
| Al | | 0.06 | ND |
| Si | ND | 0.98 | 0.47 |
| S | | 1.26 | ND |
| Cl | | 0.33 | 0.99 |
| K | | 1.42 | 0.48 |
| Fe | | 9.88 | 2.01 |

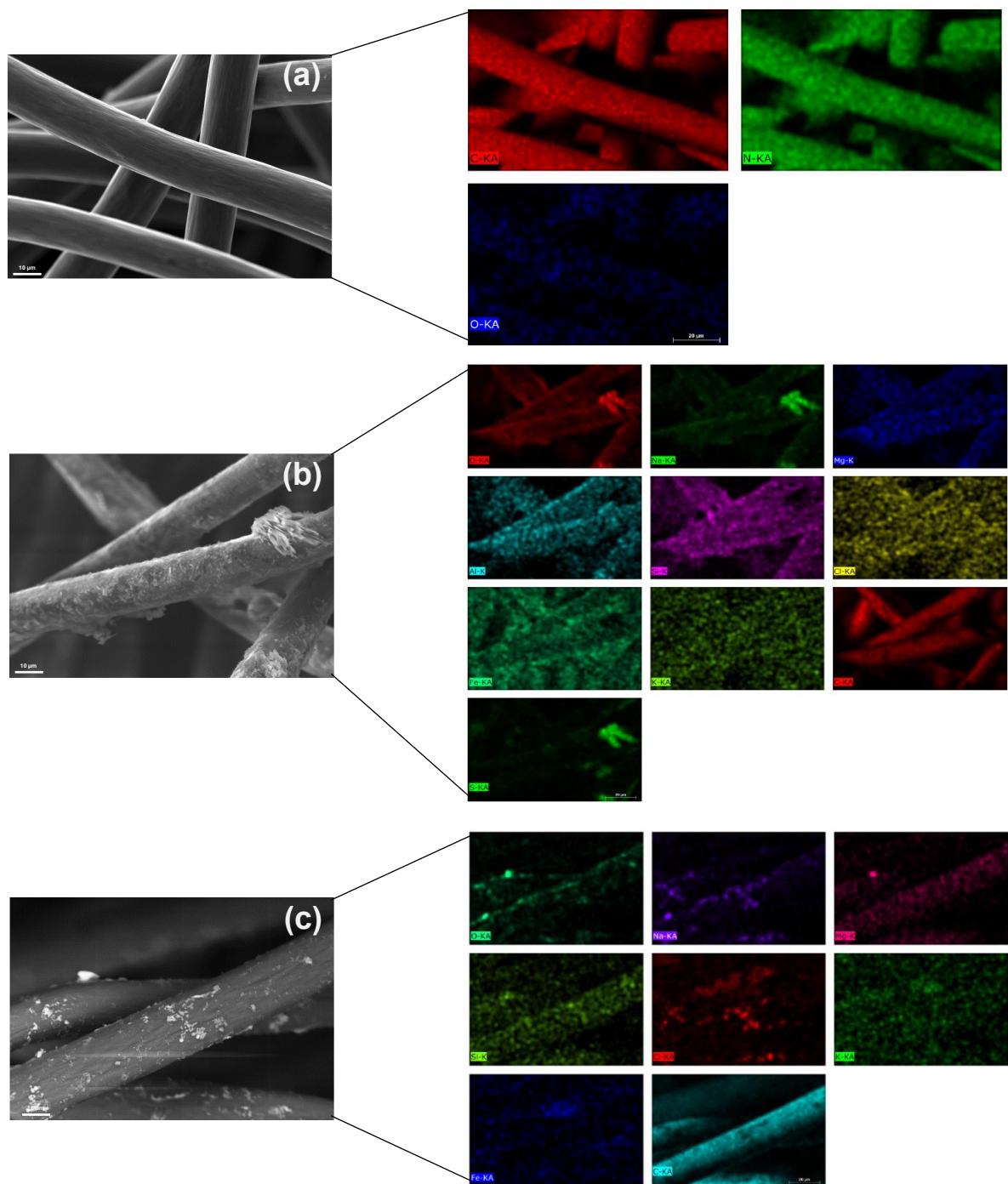


Figura 27. Mapeo elemental semicuantitativo de los electrodos, mediante Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía. (a) blanco, (b) ánodo y (c) cátodo.

VI.8. Color verdadero del agua residual tratada

Los resultados obtenidos para la determinación del color verdadero se muestran en la Figura 28, cabe mencionar, que el coeficiente de absorción espectral inicial del agua residual tratada, entra dentro del rango de los límites máximos permisibles que marca la NOM-001-SEMARNAT-2021, con valores iniciales de 2.8, 1.5 y 1.1 m^{-1} para 426, 525 y 620 nm respectivamente, sin embargo, se muestra una disminución de los valores del coeficiente de absorción espectral ($1, 0.3, 0.1 \text{ m}^{-1}$) con respecto al tiempo al aplicar 20 min de reacción.

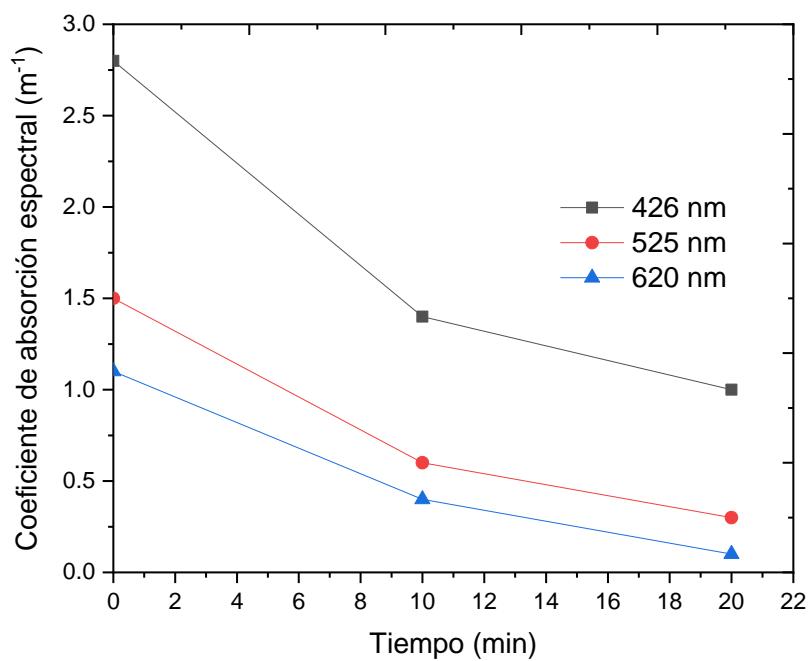


Figura 28. Coeficiente de absorción espectral del agua residual tratada

VII. Conclusión

Se evaluó el rendimiento del proceso electro-Fenton heterogéneo en un reactor cilíndrico con electrodos de fieltro de grafito, utilizando un volumen de 8 L en modo discontinuo con recirculación a un caudal de 7 L min^{-1} , en el cual se aplicó un diseño de experimentos a través de diseño factorial para evaluar el efecto de cuatro variables independientes y determinar las mejores condiciones experimentales en la generación del H_2O_2 y el EC. Entre las variables estudiadas, la densidad de corriente (1.4 mA cm^{-2}), la fuerza iónica (120 mM) y el arreglo de electrodos (cátodo-ánodo-cátodo) fueron las variables más significativas en la reducción electroquímica vía 2 e^- del H_2O_2 , logrando una concentración de 6.40 mg L^{-1} , para el consumo energético las variables que más influyeron el tiempo (40 min) y la densidad de corriente (1.4 mA cm^{-2}), para lograr un EC de 0.44 kWh m^{-3} . Se comprobó que el aumento de la densidad corriente puede afectar la eficiencia del proceso en la reducción del oxígeno vía 2 electrones. Además, se comprobó la generación de $\cdot\text{OH}$ con una $C_{\cdot\text{OH}}$ de $0.43 \mu\text{M}$. Se obtuvo una mayor degradación en el agua residual sintética con una degradación 68 %, la cual se considera alta debido a la complejidad de la muestra, sin embargo, una eficiencia de mineralización mayor en el agua residual tratada con un 27 %.

VIII. Referencias

- Adeoye**, J. B., Tan, Y. H., Lau, S. Y., Tan, Y. Y., Chiong, T., Mubarak, N. M., & Khalid, M. (2024). Advanced oxidation and biological integrated processes for pharmaceutical wastewater treatment: A review. In Journal of Environmental Management. 353:120170 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120170>
- Adeyemo**, F. E., Singh, G., Reddy, P., Bux, F., & Stenström, T. A. (2019). Efficiency of chlorine and UV in the inactivation of *Cryptosporidium* and *Giardia* in wastewater. PLoS ONE. 14(5):1-22. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0216040>
- Ahmed**, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. Journal of Hazardous Materials. 323:274–298. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>
- Akerdi**, A. G., Es'Haghzade, Z., Bahrami, S. H., & Arami, M. (2017). Comparative study of GO and reduced GO coated graphite electrodes for decolorization of acidic and basic dyes from aqueous solutions through heterogeneous electro-Fenton process. Journal of Environmental Chemical Engineering. 5(3): 2313–2324. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.04.028>
- AI Aukidy**, M., Verlicchi, P., Jelic, A., Petrovic, M., & Barcelò, D. (2012). Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy. Science of the Total Environment. 438:15–25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.061>
- AL Falahi**, O. A., Abdullah, S. R. S., Hasan, H. A., Othman, A. R., Ewadh, H. M., Kurniawan, S. B., & Imron, M. F. (2022). Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in domestic wastewater, available treatment technologies, and potential treatment using constructed wetland: A review.

Process Safety and Environmental Protection. 168:1067–1088.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.10.082>

Al-Baldawi, I. A., Mohammed, A. A., Mutar, Z. H., Abdullah, S. R. S., Jasim, S. S., Almansoory, A. F., & Ismail, N. 'Izzati. (2021). Application of phytotechnology in alleviating pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in wastewater: Source, impacts, treatment, mechanisms, fate, and SWOT analysis. Journal of Cleaner Production. 319:128584.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128584>

Alvarino, T., Suarez, S., Lema, J. M., & Omil, F. (2014). Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. Journal of Hazardous Materials. 278:506–513. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.031>

Anh, H. Q., Le, T. P. Q., da Le, N., Lu, X. X., Duong, T. T., Garnier, J., Rochelle-Newall, E., Zhang, S., Oh, N. H., Oeurng, C., Ekkawatpanit, C., Nguyen, T. D., Nguyen, Q. T., Nguyen, T. D., Nguyen, T. N., Tran, T. L., Kunisue, T., Tanoue, R., Takahashi, S., ... Nguyen, T. A. H. (2020). Antibiotics in surface water of East and Southeast Asian countries: A focused review on contamination status, pollution sources, potential risks, and future perspectives. Science of the Total Environment. 764:1-52.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142865>

APHA. (2018). 5310 TOTAL ORGANIC CARBON (TOC), in: Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association. DOI: 10.2105/SMWW.2882.104

Arellano-Díaz J, & Guzmán-Pantoja J E. (2011). Ingeniería Ambiental. México D.F: Alfaomega Grupo Editor S.A. de C.V, México.

Aydin, H., Ustaoglu, F., Tepe, Y., & Soylu, E. N. (2021). Assessment of water quality of streams in northeast Turkey by water quality index and multiple statistical

methods. Environmental Forensics. 22(1–2):270–287.
<https://doi.org/10.1080/15275922.2020.1836074>

Babaei, A. A., Ghanbari, F., & Yengejeh, R. J. (2017). Simultaneous use of iron and copper anodes in photoelectro-Fenton process: Concurrent removals of dye and cadmium. Water Science and Technology. 75(7):1732–1742.
<https://doi.org/10.2166/wst.2017.049>

Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2012). Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. Chemical Engineering Journal. 183:1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.010>

Bahlmann, A., Brack, W., Schneider, R. J., & Krauss, M. (2014). Carbamazepine and its metabolites in wastewater: Analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal. Water Research. 57:104–114.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.022>

Balakrishna, K., Rath, A., Praveenkumarreddy, Y., Guruge, K. S., & Subedi, B. (2017). A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. Ecotoxicology and Environmental Safety. 137:113–120. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.11.014>

Bello, M. M., Raman, A. A. A., & Asghar, A. (2020). Activated carbon as carrier in fluidized bed reactor for Fenton oxidation of recalcitrant dye: Oxidation-adsorption synergy and surface interaction. Journal of Water Process Engineering. 33:101001 <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101001>

Benson, R., Conerly, O. D., Sander, W., Batt, A. L., Boone, J. S., Furlong, E. T., Glassmeyer, S. T., Kolpin, D. W., Mash, H. E., Schenck, K. M., & Simmons, J. E. (2017). Human health screening and public health significance of contaminants of emerging concern detected in public water supplies. Science of the Total Environment. 579:1643–1648.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.146>

- Boehm**, H. P. (1966). Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in Catalysis*. 16:179-274. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60354-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60354-5)
- Brezina**, E., Prasse, C., Meyer, J., Mückter, H., & Ternes, T. A. (2017). Investigation and risk evaluation of the occurrence of carbamazepine, oxcarbazepine, their human metabolites and transformation products in the urban water cycle. *Environmental Pollution*. 225:261–269. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.106>
- Brillas**, E. (2020). A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. *Chemosphere*. 250:126198. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126198>
- Brillas**, E., & Martínez-Huitl, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 166–167:603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>
- Brillas**, E., Mur, E., & Casado, J. (1996). Iron(II) Catalysis of the Mineralization of Aniline Using a Carbon-PTFE O₂ - Fed Cathode. *Journal of The Electrochemical Society*. 143(3):49–53. <https://doi.org/10.1149/1.1836528>
- Brillas**, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*. 109(12):6570–6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>
- Bunmahotama**, W., Lin, T. –F, & Yang, X. (2020). Prediction of adsorption capacity for pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting chemicals onto various adsorbent materials. *Chemosphere*. 238:124658 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124658>

- Burgos-Castillo** Rutely, C., Fontmorin, J. M., Tang Walter, Z., Xochitl, D. B., & Mika, S. (2018). Towards reliable quantification of hydroxyl radicals in the Fenton reaction using chemical probes. Royal Society Chemistry. 8(10):5321–5330.
<https://doi.org/10.1039/c7ra13209c>
- Buxton**, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988). Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in Aqueous Solution.
- Cai**, Q. Q., Lee, B. C. Y., Ong, S. L., & Hu, J. Y. (2021). Fluidized-bed Fenton technologies for recalcitrant industrial wastewater treatment—Recent advances, challenges and perspective. Water Research. 190:116692.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116692>
- Casado**, J. (2019). Towards industrial implementation of Electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering. 7(1):102823.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102823>
- Chaplin**, B. P. (2019). The Prospect of Electrochemical Technologies Advancing Worldwide Water Treatment. Accounts of Chemical Research. 52(3):596–604. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00611>
- Chu**, Y. Y., Qian, Y., Wang, W. J., & Deng, X. L. (2012). A dual-cathode electro-Fenton oxidation coupled with anodic oxidation system used for 4-nitrophenol degradation. Journal of Hazardous Materials. 199–200:179–185.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.079>
- Cizmas**, L., Sharma, V. K., Gray, C. M., & McDonald, T. J. (2015). Pharmaceuticals and personal care products in waters: occurrence, toxicity, and risk. Environmental Chemistry Letters. 13(4):381–394.
<https://doi.org/10.1007/s10311-015-0524-4>

- Cui**, T., Xiao, Z., Wang, Z., Liu, C., Song, Z., Wang, Y., Zhang, Y., Li, R., Xu, B., Qi, F., & Ikhlaq, A. (2021). FeS₂/carbon felt as an efficient electro-Fenton cathode for carbamazepine degradation and detoxification: In-depth discussion of reaction contribution and empirical kinetic model. Environmental Pollution. 282:117023 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117023>
- Daghrir**, R., Dogui, P., Dimboukou-Mpira, A., & el Khakani, M. A. (2013). Photoelectrocatalytic degradation of carbamazepine using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a pulsed laser deposition process. Chemosphere. 93(11):2756–2766. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.031>
- Deng**, F., Jiang, J., & Sirés, I. (2022). State-of-the-art review and bibliometric analysis on electro-Fenton process. Carbon Letters. 33(1):17–34. <https://doi.org/10.1007/s42823-022-00420-z>
- Deng**, F., Olvera-Vargas, H., Garcia-Rodriguez, O., Qiu, S., Ma, F., Chen, Z., & Lefebvre, O. (2020). Unconventional electro-Fenton process operating at a wide pH range with Ni foam cathode and tripolyphosphate electrolyte. Journal of Hazardous Materials. 396:122641 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122641>
- Dey**, S., Bano, F., & Malik, A. (2019). Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination-a global discharge inventory. Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology Emerging Contaminants and Micro Pollutants. 1–26. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00001-9>
- Donnet**, J. B. (1968). The Chemical Reactivity of Carbons. Carbon. 6:1-16. Pergamon Press.
- Dubey**, M., Mohapatra, S., Tyagi, V. K., Suthar, S., & Kazmi, A. A. (2021). Occurrence, fate, and persistence of emerging micropollutants in sewage

sludge treatment. Environmental Pollution. 273:116515.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116515>

Eisenberg, G. M. (1943). Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition. 15(5):327–328.
<https://doi.org/10.1021/i560117a011>

Eniola, J. O., Kumar, R., Barakat, M. A., & Rashid, J. (2022). A review on conventional and advanced hybrid technologies for pharmaceutical wastewater treatment. Journal of Cleaner Production. 356:131826.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131826>

Ersan, G., Cerrón-Calle, G. A., Ersan, M. S., & Garcia-Segura, S. (2023). Opportunities for *in situ* electro-regeneration of organic contaminant-laden carbonaceous adsorbents. In Water Research (Vol. 232). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119718>

Feijoo, S., Kamali, M., & Dewil, R. (2023). A review of wastewater treatment technologies for the degradation of pharmaceutically active compounds: Carbamazepine as a case study. Chemical Engineering Journal. 455:140589.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140589>

Feijoo, S., Kamali, M., Huang, W. E., Thompson, I. P., & Dewil, R. (2024). Optimisation of treatment efficiency and effluent toxicity during carbamazepine degradation via electrochemical oxidation. Journal of Environmental Chemical Engineering. 12(3):112693.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112693>

Feng, A., Feng, J., Xing, W., Jiang, K., & Tang, W. (2023). Versatile applications of electrochemical flow-through systems in water treatment processes. Chemical Engineering Journal. 473:145400.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145400>

- Fenton, H. J. H. (1894).** LXXIII. - Oxidation of tartaric acid in presence of iron. In Journal of the Chemical Society, Transactions. 65:899–910. <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>
- Fu, J., Zhao, Y., & Wu, Q. (2007).** Optimising photoelectrocatalytic oxidation of fulvic acid using response surface methodology. Journal of Hazardous Materials. 144(1-2):499–505. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.071>
- Gao, R., Stark, J., Bahnemann, D. W., & Rabani, J. (2002).** Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated TiO₂ nanocrystallite layers. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 148 (1-3):387-391. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00066-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00066-7)
- García-Espinoza, J. D., & Nacheva, P. M. (2019).** Degradation of pharmaceutical compounds in water by oxygenated electrochemical oxidation: Parametric optimization, kinetic studies and toxicity assessment. Science of the Total Environment. 691:417–429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.118>
- García-Espinoza, J. D., Gortáres-Moroyoqui, P., Orta-Ledesma, M. T., Drogui, P., & Mijaylova-Nacheva, P. (2016).** Electrochemical removal of carbamazepine in water with Ti/PbO₂ cylindrical mesh anode. Water Science and Technology. 73(5):1155–1165. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.591>
- García-Espinoza, J. D., Mijaylova-Nacheva, P., & Avilés-Flores, M. (2018).** Electrochemical carbamazepine degradation: Effect of the generated active chlorine, transformation pathways and toxicity. Chemosphere. 192:142–151. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.147>
- García-Espinoza, J. D., Robles, I., Durán-Moreno, A., & Godínez, L. A. (2022).** Study of the performance of a cylindrical flow-through electro-Fenton reactor using different arrangements of carbon felt electrodes: effect of key operating parameters. Environmental Science and Pollution Research. 29:42305-42318. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18118-6>

- García-Espinoza**, J. D., Robles, I., Durán-Moreno, A., & Godínez, L. A. (2021). Study of simultaneous electro-Fenton and adsorption processes in a reactor containing porous carbon electrodes and particulate activated carbon. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 895:115476.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115476>
- García-Espinoza**, J. D., Robles, I., Gil, V., Becerril-Bravo, E., Barrios, J. A., & Godínez, L. A. (2019b). Electrochemical degradation of triclosan in aqueous solution. A study of the performance of an electro-Fenton reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7(4):103228.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103228>
- García-Gómez**, C., Drogui, P., Zaviska, F., Seyhi, B., Gortáres-Moroyoqui, P., Buelna, G., Neira-Sáenz, C., Estrada-Alvarado, M., & Ulloa-Mercado, R. G. (2014). Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of carbamazepine using Ti/PbO₂ and Ti/BDD electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 732:1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.08.032>
- Garcia-Segura**, S., Ocon, J. D., & Chong, M. N. (2017). Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. *Process Safety and Environmental Protection*. 113:48–67.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>
- Garcia-Segura**, S., Qu, X., Alvarez, P. J. J., Chaplin, B. P., Chen, W., Crittenden, J. C., Feng, Y., Gao, G., He, Z., Hou, C. H., Hu, X., Jiang, G., Kim, J. H., Li, J., Li, Q., Ma, J., Ma, J., Nienhauser, A. B., Niu, J., ... Westerhoff, P. (2020). Opportunities for nanotechnology to enhance electrochemical treatment of pollutants in potable water and industrial wastewater-a perspective. *Environmental Science: Nano*. 7(8):2178–2194.
<https://doi.org/10.1039/d0en00194e>

- Gavrilescu**, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., & Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*. 32(1):147–156. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>
- Ghazal**, H., Koumaki, E., Hoslett, J., Malamis, S., Katsou, E., Barcelo, D., & Jouhara, H. (2022). Insights into current physical, chemical and hybrid technologies used for the treatment of wastewater contaminated with pharmaceuticals. *Journal of Cleaner Production*. 361:132079. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132079>
- Glassmeyer**, S. T., Furlong, E. T., Kolpin, D. W., Batt, A. L., Benson, R., Boone, J. S., Conerly, O., Donohue, M. J., King, D. N., Kostich, M. S., Mash, H. E., Pfaller, S. L., Schenck, K. M., Simmons, J. E., Varughese, E. A., Vesper, S. J., Villegas, E. N., & Wilson, V. S. (2017). Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States. *Science of the Total Environment*. 581–582:909–922. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.004>
- 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. In *Groundwater for Sustainable Development*. 6:169–180. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>
- Gonçalves**, M., Guerreiro, M. C., Ramos, P. H., Oliveira, L. C. A. de, & Sapag, K. (2013). Activated carbon prepared from coffee pulp: Potential adsorbent of organic contaminants in aqueous solution. *Water Science and Technology*. 68(5):1085–1090. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.349>
- González-González**, R. B., Iqbal, H. M. N., Bilal, M., Parra-Saldívar, R., & Barceló, D. (2022). Broadening the scope of on-site detection and bioanalytical perspective of toxic elements using fluorescent sensing constructs. *Green*

Analytical Chemistry. 2:100019.
<https://doi.org/10.1016/j.greeac.2022.100019>

Gou, Y. Y., Lin, S., Que, D. E., Tayo, L. L., Lin, D. Y., Chen, K. C., Chen, F. A., Chiang, P. C., Wang, G. S., Hsu, Y. C., Chuang, K. P., Chuang, C. Y., Tsou, T. C., & Chao, H. R. (2016). Estrogenic effects in the influents and effluents of the drinking water treatment plants. Environmental Science and Pollution Research. 23(9):8518–8528. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5946-9>

Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., & Lofrano, G. (2012). Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. 15–37. https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1_2

Gross-Sorokin, M. Y., Roast, S. D., & Brighty, G. C. (2006). Assessment of feminization of male fish in english rivers by the environment agency of England and Wales. Environmental Health Perspectives. 114(1):147–151. <https://doi.org/10.1289/ehp.8068>

Haber, F., & Weiss, J. (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences. 147(861):332–351. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>

Hai, F. I., Yang, S., Asif, M. B., Sencadas, V., Shawkat, S., Sanderson-Smith, M., Gorman, J., Xu, Z. Q., & Yamamoto, K. (2018). Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in Water: Occurrences, Toxicological Effects, Regulations and Removal by Wastewater Treatment Technologies. Water (Switzerland). 10(2). <https://doi.org/10.3390/w10020107>

Hakizimana, I., Zhao, X., Wang, C., Mutabazi, E., & Zhang, C. (2024). Insights into the flow-through electrochemical system in water and wastewater treatment: Influential factors, advantages, challenges, and perspective. Separation and Purification Technology. 331:125533. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125533>

- Hammouda**, S. ben, Fourcade, F., Assadi, A., Soutrel, I., Adhoum, N., Amrane, A., & Monser, L. (2016). Effective heterogeneous electro-Fenton process for the degradation of a malodorous compound, indole, using iron loaded alginate beads as a reusable catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 182:47–58. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.007>
- Hankin**, A., Bedoya-Lora, F. E., Ong, C. K., Alexander, J. C., Petter, F., & Kelsall, G. H. (2017). From millimetres to metres: The critical role of current density distributions in photo-electrochemical reactor design. *Energy and Environmental Science*. 10(1):346–360. <https://doi.org/10.1039/c6ee03036j>
- He**, H., Sun, S., Gao, J., Huang, B., Zhao, T., Deng, H., Wang, X., & Pan, X. (2020). Photoelectrocatalytic simultaneous removal of 17 α -ethynodiol and *E. coli* using the anode of Ag and SnO₂-Sb 3D-loaded TiO₂ nanotube arrays. *Journal of Hazardous Materials*. 398:122805. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122805>
- He**, K., Yonetani, T., Asada, Y., Echigo, S., & Itoh, S. (2019). Simultaneous determination of carbamazepine-N-glucuronide and carbamazepine phase I metabolites in the wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal*. 145:1191–1198. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.014>
- Huber**, M. M., Canonica, S., Park, G. Y., & von Gunten, U. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science and Technology*. 37(5):1016–1024. <https://doi.org/10.1021/es025896h>
- Isarain-Chávez**, E., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., Rodríguez, R. M., Garrido, J. A., & Brillas, E. (2010). Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H₂O₂ electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe²⁺

regeneration. Applied Catalysis B: Environmental. 96(3–4):361–369.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.033>

Jiao, Y., Ma, L., Tian, Y., & Zhou, M. (2020). 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>

Jukosky, J. A., Watzin, M. C., & Leiter, J. C. (2008). The effects of environmentally relevant mixtures of estrogens on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) reproduction. Aquatic Toxicology. 86(2):323–331.
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2007.11.012>

K'oreje, K. O., Vergeynst, L., Ombaka, D., de Wispelaere, P., Okoth, M., van Langenhove, H., & Demeestere, K. (2016). Occurrence patterns of pharmaceutical residues in wastewater, surface water and groundwater of Nairobi and Kisumu city, Kenya. Chemosphere. 149:238–244.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.095>

Kafaei, R., Papari, F., Seyedabadi, M., Sahebi, S., Tahmasebi, R., Ahmadi, M., Sorial, G. A., Asgari, G., & Ramavandi, B. (2018). Occurrence, distribution, and potential sources of antibiotics pollution in the water-sediment of the northern coastline of the Persian Gulf, Iran. Science of the Total Environment. 627:703–712. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.305>

Kovalova, L., Siegrist, H., Singer, H., Wittmer, A., & McArdell, C. S. (2012). Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: Performance and efficiency for organic micropollutant elimination. Environmental Science and Technology. 46(3):1536–1545. <https://doi.org/10.1021/es203495d>

Kasonga, T. K., Coetzee, M. A. A., Kamika, I., Ngole-Jeme, V. M., & Benteke Momba, M. N. (2021). Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review. Journal of

Environmental Management. 277:111485.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111485>

Kaushik, G., Huber, D. P., Aho, K., Finney, B., Bearden, S., Zarbalis, K. S., & Thomas, M. A. (2016). Maternal exposure to carbamazepine at environmental concentrations can cross intestinal and placental barriers. Biochemical and Biophysical Research Communications. 474(2):291–295.
<https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2016.04.088>

Keen, O. S., McKay, G., Mezyk, S. P., Linden, K. G., & Rosario-Ortiz, F. L. (2014). Identifying the factors that influence the reactivity of effluent organic matter with hydroxyl radicals. Water Research, 50, 408–419.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.049>

Kim, Y., Choi, K., Jung, J., Park, S., Kim, P. G., & Park, J. (2007). Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. Environment International. 33(3):370–375. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.017>

Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. In Environment International. 35(2):402–417.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.009>

Komtchou, S., Dirany, A., Drogui, P., & Bermond, A. (2015). Removal of carbamazepine from spiked municipal wastewater using electro-Fenton process. Environmental Science and Pollution Research. 22(15):11513–11525. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4345-6>

Kumari, P., Bahadur, N., & Dumée, L. F. (2020). Photo-catalytic membrane reactors for the remediation of persistent organic pollutants – A review. Separation and Purification Technology. 230:115878.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115878>

- Lacasa**, E., Cotillas, S., Saez, C., Lobato, J., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2019). Environmental applications of electrochemical technology. What is needed to enable full-scale applications?. *Current Opinion in Electrochemistry*. 16:149–156. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.07.002>
- Lapworth**, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., & Ward, R. S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*. 163:287–303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- Lee**, H. A., Park, S. H., Hong, Y. S., Ha, E. H., & Park, H. (2016). The effect of exposure to persistent organic pollutants on metabolic health among Korean children during a 1-year follow-up. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 13(3). <https://doi.org/10.3390/ijerph13030270>
- 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., Shi, W., Liu, W., Li, H., Zhang, W., Hu, J., Ke, Y., Sun, W., & Ni, J. (2018). A duodecennial national synthesis of antibiotics in China's major rivers and seas (2005–2016). *Science of the Total Environment*. 615:906–917. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.328>
- Li**, Y., Zhang, S., Zhang, W., Xiong, W., Ye, Q., Hou, X., Wang, C., & Wang, P. (2019). Life cycle assessment of advanced wastewater treatment processes: Involving 126 pharmaceuticals and personal care products in life cycle inventory. *Journal of Environmental Management*. 238:442–450. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.118>
- Liu**, F., Liu, Y., Yao, Q., Wang, Y., Fang, X., Shen, C., Li, F., Huang, M., Wang, Z., Sand, W., & Xie, J. (2020). Supported Atomically-Precise Gold Nanoclusters

for Enhanced Flow-through Electro-Fenton. Environmental Science and Technology. 54(9): 5913–5921. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00427>

Liu, X., Chen, Z., Du, W., Liu, P., Zhang, L., & Shi, F. (2022). Treatment of wastewater containing methyl orange dye by fluidized three dimensional electrochemical oxidation process integrated with chemical oxidation and adsorption. Journal of Environmental Management. 311:114775. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114775>

Lizama-Bahena, C., Álvarez-Gallegos, A., Hernandez, J. A., & Silva-Martinez, S. (2015). Elimination of bio-refractory chlorinated herbicides like atrazine, alachlor, and chlorbromuron from aqueous effluents by Fenton, electro-Fenton, and peroxy-coagulation methods. Desalination and Water Treatment. 55(13):3683–3693. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.939858>

Lu, M. (2021). Advanced treatment of aged landfill leachate through the combination of aged-refuse bioreactor and three-dimensional electrode electro-Fenton process. Environmental Technology. 42(11):1669–1678. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1677781>

Lukaszewski, 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>

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the Total Environment. 473–474:619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>

Martin-Diaz, L., Franzellitti, S., Buratti, S., Valbonesi, P., Capuzzo, A., & Fabbri, E. (2009). Effects of environmental concentrations of the antiepileptic drug carbamazepine on biomarkers and cAMP-mediated cell signaling in the

mussel *Mytilus galloprovincialis*. Aquatic Toxicology. 94(3): 177–185.
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2009.06.015>

Medel, A., Ramírez, J. A., Cárdenas, J., Sirés, I., & Meas, Y. (2019). Evaluating the electrochemical and photoelectrochemical production of hydroxyl radical during electrocoagulation process. Separation and Purification Technology. 208:59–67. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.021>

Mehrpour, O., Karrari, P., Zamani, N., Tsatsakis, A. M., & Abdollahi, M. (2014). Occupational exposure to pesticides and consequences on male semen and fertility: A review. Toxicology Letters. 230(2):146–156.
<https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2014.01.029>

Metcalf & Eddy, Burton F, Stensel H & Tchobanoglous G. (2003). Wastewater engineering treatment and reuse. McGraw Hill. 4a edición.

Mishra, R. K., Mentha, S. S., Misra, Y., & Dwivedi, N. (2023). Emerging pollutants of severe environmental concern in water and wastewater: A comprehensive review on current developments and future research. Water-Energy Nexus. 6:74–95. <https://doi.org/10.1016/j.wen.2023.08.002>

Mohapatra, D. P., Brar, S. K., Daghbir, R., Tyagi, R. D., Picard, P., Surampalli, R. Y., & Drogui, P. (2014). Photocatalytic degradation of carbamazepine in wastewater by using a new class of whey-stabilized nanocrystalline TiO₂ and ZnO. Science of the Total Environment. 485–486(1):263–269.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.089>

Monsalvo, V. M., Lopez, J., Munoz, M., de Pedro, Z. M., Casas, J. A., Mohedano, A. F., & Rodriguez, J. J. (2015). Application of Fenton-like oxidation as pre-treatment for carbamazepine biodegradation. Chemical Engineering Journal. 264:856–862. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.141>

Morone, A., Mulay, P., & Kamble, S. P. (2019). Removal of pharmaceutical and personal care products from wastewater using advanced materials.

Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology Emerging Contaminants and Micro Pollutants. 173–212. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00008-1>

Mukimin, A., Zen, N., Purwanto, A., Wicaksono, K. A., Vistanty, H., & Alfauzi, A. S. (2017). Application of a full-scale electrocatalytic reactor as real batik printing wastewater treatment by indirect oxidation process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 5(5):5222–5232.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.053>

Naidu, R., Biswas, B., Willett, I. R., Cribb, J., Kumar Singh, B., Paul Nathanail, C., Coulon, F., Semple, K. T., Jones, K. C., Barclay, A., & John Aitken, R. (2021). Chemical pollution: A growing peril and potential catastrophic risk to humanity. *Environment International*. 156:106616.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106616>

Nidheesh, P. v., Gandhimathi, R., Velmathi, S., & Sanjini, N. S. (2014). Magnetite as a heterogeneous electro Fenton catalyst for the removal of Rhodamine B from aqueous solution. *Royal Society of Chemistry*. 4(11):5698–5708.
<https://doi.org/10.1039/c3ra46969g>

Nidheesh, P. v., Zhou, M., & Oturan, M. A. (2018). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*. 197:210–227.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195>

NORMA Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación.

NORMAN-Network, NORMAN database system, <https://www.norman-network.com/> (2024)

Nosaka, Y., Ohtaka, K., Ohguri, N., & Nosaka, A. Y. (2011). Detection of OH Radicals Generated in Polymer Electrolyte Membranes of Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 158(4):430–433.

<https://doi.org/10.1149=1.3556103>

O'Dowd, K., & Pillai, S. C. (2020). Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8(5):104063.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104063>

Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., Shivaprasad, H. L., Ahmed, S., Chaudhry, M. J. I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., & Khan, A. A. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*. 427(6975):630–633.

<https://doi.org/10.1038/nature02317>

Odiyo, J. O., Makungo, R., & Nkuna, T. R. (2015). Long-term changes and variability in rainfall and streamflow in Luvuvhu River Catchment, South Africa. *South African Journal of Science*. 111(7/8):9.

<https://doi.org/10.17159/sajs.2015/20140169>

OECD. (2015). *Health at a Glance 2015: OECD Indicators*, OECD Publishing, Paris.
http://dx.doi.org/10.1787/health_glance-2015-en

Ortiz-Martínez, A. K., Godínez, L. A., Martínez-Sánchez, C., García-Espinoza, J. D., & Robles, I. (2021). Preparation of modified carbon paste electrodes from orange peel and used coffee ground. New materials for the treatment of dye-contaminated solutions using electro-Fenton processes. *Electrochimica Acta*. 390:138861. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138861>

Othmani, A., Kadier, A., Singh, R., Igwegbe, C. A., Bouzid, M., Aquatar, M. O., Khanday, W. A., Bote, M. E., Damiri, F., Gökkuş, Ö., & Sher, F. (2022). A comprehensive review on green perspectives of electrocoagulation integrated with advanced processes for effective pollutants removal from water

environment. Environmental Research. 215:114294.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114294>

Pajootan, E., Arami, M., & Rahimdokht, M. (2014). Discoloration of wastewater in a continuous electro-Fenton process using modified graphite electrode with multi-walled carbon nanotubes/surfactant. Separation and Purification Technology. 130:34–44. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.025>

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. (2016). Electrochemical jet-cell for the in-situ generation of hydrogen peroxide. Electrochemistry Communications. 71:65–68.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.08.007>

Petrucci, E., da Pozzo, A., & di Palma, L. (2016). On the ability to electrogenerate hydrogen peroxide and to regenerate ferrous ions of three selected carbon-based cathodes for electro-Fenton processes. Chemical Engineering Journal. 283:750–758. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.030>

Pico, Y., Belenguer, V., Corcellas, C., Diaz-Cruz, M. S., Eljarrat, E., Farré, M., Gago-Ferrero, P., Huerta, B., Navarro-Ortega, A., Petrovic, M., Rodríguez-Mozaz, S., Sabater, L., Santín, G., & Barcelo, D. (2019). Contaminants of emerging concern in freshwater fish from four Spanish Rivers. Science of the Total Environment. 659:1186–1198.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.366>

Poyatos, J. M., Muñio, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., & Osorio, F. (2010). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. Water, Air, and Soil Pollution. 205(1–4):187–204.
<https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1>

- Poza-Nogueiras**, V., Moratalla, Á., Pazos, M., Sanromán, Á., Sáez, C., & Rodrigo, M. A. (2021). Towards a more realistic heterogeneous electro-Fenton. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 895:115475. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115475>
- Qiao**, M., Ying, G. G., Singer, A. C., & Zhu, Y. G. (2018). Review of antibiotic resistance in China and its environment. *Environment International.* 110:160–172. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.016>
- Reading**, B. J., Sullivan, C. V., & Schilling, J. (2017). Vitellogenesis in Fishes. *Reference Module in Life Sciences.* <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809633-8.03076-4>
- Ribeiro**, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International.* 75:33–51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>
- Ribeiro**, J. P., & Nunes, M. I. (2021). Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. *Environmental Research.* 197:110957. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957>
- Riquelme**, C., Gómez, G., Vidal, G., & Neumann, P. (2022). Critical analysis of the performance of pilot and industrial scale technologies for sewage reuse. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 10(5):108198. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108198>
- Rivera**, F. F., de León, C. P., Nava, J. L., & Walsh, F. C. (2015). The filter-press FM01-LC laboratory flow reactor and its applications. *Electrochimica Acta.* 163:338–354. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.179>

Robles, I., Moreno-Rubio, G., Garcíá-Espinoza, J. D., Martínez-Sánchez, C., Rodríguez, A., Meas-Vong, Y., Rodríguez-Valadez, F. J., & Godínez, L. A. (2020). Study of polarized activated carbon filters as simultaneous adsorbent and 3D-type electrode materials for electro-Fenton reactors. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8(5):104414.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104414>

Rogers, H.R. 1996. Sources, behavior and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of the Total Environment*. 185(1-3):3-26.

RxList, (2024). The Internet Drug Index. <https://www.rxlist.com>

Salazar, L. (2019). Desarrollo de una tecnología electro-Fenton de tratamiento de agua superficial mediante un dispositivo móvil alimentado por energía solar.

Salgueiro-González, N., Turnes-Carou, I., Besada, V., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P., & Prada-Rodríguez, D. (2015). Occurrence, distribution and bioaccumulation of endocrine disrupting compounds in water, sediment and biota samples from a European river basin. *Science of the Total Environment*. 529:121–130. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.048>

Salmerón, I., Oller, I., Plakas, K. V., & Malato, S. (2021). Carbon-based cathodes degradation during electro-Fenton treatment at pilot scale: Changes in H₂O₂ electrogeneration. *Chemosphere*. 275:129962.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129962>

Samal, K., & Trivedi, S. (2020). A statistical and kinetic approach to develop a Floating Bed for the treatment of wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8(5):104102.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104102>

Samal, K., Mahapatra, S., & Hibzur Ali, M. (2022). Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on

environment and human health. Energy Nexus. 6:100076.
<https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>

Shah, A., & Shah, M. (2020). Characterisation and bioremediation of wastewater: A review exploring bioremediation as a sustainable technique for pharmaceutical wastewater. Groundwater for Sustainable Development. 11:100383. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100383>

Sharma, B. M., Bečanová, J., Scheringer, M., Sharma, A., Bharat, G. K., Whitehead, P. G., Klánová, J., & Nizzetto, L. (2019). Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India. Science of the Total Environment. 646:1459–1467. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.235>

Sharma, B. M., Bharat, G. K., Tayal, S., Nizzetto, L., Čupr, P., & Larssen, T. (2014). Environment and human exposure to persistent organic pollutants (POPs) in India: A systematic review of recent and historical data. Environment International. 66:48–64. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.01.022>

Shetty, A., & Gupta, G. (2019). Design methodologies for eco-friendly pharmaceutical waste management-a review. Lecture Notes in Civil Engineering, 21 LNCE. 586–595. https://doi.org/10.1007/978-3-030-02707-0_66

Sirés, I., & Brillas, E. (2021). Upgrading and expanding the electro-Fenton and related processes. Current Opinion in Electrochemistry. 27:100686. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100686>

Sirés, I., Guivarch, E., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2008). Efficient removal of triphenylmethane dyes from aqueous medium by *in situ* electrogenerated Fenton's reagent at carbon-felt cathode. Chemosphere. 72(4):592–600. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.03.010>

- Sørensen**, M., Møller, B.L. (2021). Metabolic engineering of photosynthetic cells—in collaboration with nature. Metabolic engineering: concepts and applications. 13:803–857. <https://doi.org/10.1002/9783527823468.ch21>
- Sposito**, J. C. V., Montagner, C. C., Casado, M., Navarro-Martín, L., Jut Solórzano, J. C., Piña, B., & Grisolia, A. B. (2018). Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. Chemosphere. 209:696–704. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.046>
- Sun**, L., & Bolton, J. R. (1996). Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO₂ Suspensions. 100(10):4127-4134. <https://doi.org/10.1021/jp9505800>
- Sun**, Y., & Plgnatello', J. J. (1993). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron(3+)/hydrogen peroxide/UV. Environmental. Science & Technology. 27(2):304-310. <https://doi.org/10.1021/es00039a010>
- Ternes**, T., Joss, A., Kreuzinger, N., Miksch, K., Lema, J. M., von Gunten, U., Mcardell, C., Siegrist, H. (2005). Removal of pharmaceuticals and personal care products - results of the poseidon project. Presented at the 78th Annual Technical Exhibition and Conference, Water Environment Federation WEFTEC. Washington DC, USA: 2005 Water Environment Federation.
- Tiwari**, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R. D., & Buelna, G. (2017). Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. Bioresource Technology. 224:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.042>
- Tokumura**, M., Morito , R., Hatayama, R., & Kawase , Y. (2011). Iron redox cycling in hydroxyl radical generation during the photo-Fenton oxidative degradation: Dynamic change of hydroxyl radical concentration. Applied Catalysis B: Environmental. 106:565-576. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.017>

- Tran**, N. H., Reinhard, M., & Gin, K. Y. H. (2018). Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research*. 133:182–207).
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>
- Tran**, N., Drogui, P., Brar, S. K., & de Coninck, A. (2017). Synergistic effects of ultrasounds in the sonochemical oxidation of pharmaceutical carbamazepine pollutant. *Ultrasonics Sonochemistry*. 34:380–388.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.014>
- Trellu**, C., Chaplin, B. P., Coetsier, C., Esmilaire, R., Cerneaux, S., Causserand, C., & Cretin, M. (2018). Electro-oxidation of organic pollutants by reactive electrochemical membranes. *Chemosphere*. 208:159–175.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.026>
- Trognon**, J., Albasi, C., & Choubert, J. M. (2024). A critical review on the pathways of carbamazepine transformation products in oxidative wastewater treatment processes. *Science of the Total Environment*. 912:169040.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169040>
- UNICEF** Joint Water Supply and Sanitation Monitoring Programme., World Health Organization, & UNICEF. Progress on sanitation and drinking water. (2015) update and MDG assessment.
- USEPA**-United States Environmental Protection Agency, Endocrine Disruptor Screening Program. Universe of Chemicals (2024),
<https://www.epa.gov/endocrine-disruption>
- Walsh**, F. C., & Ponce de León, C. (2018). Progress in electrochemical flow reactors for laboratory and pilot scale processing. *Electrochimica Acta*. 280:121–148.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.027>
- Wang**, K., Zhuang, T., Su, Z., Chi, M., & Wang, H. (2021b). Antibiotic residues in wastewaters from sewage treatment plants and pharmaceutical industries:

Occurrence, removal and environmental impacts. *Science of the Total Environment*. 788:147811. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147811>

Wang, X., Say, M. G., Brooke, R., Beni, V., Nilsson, D., Lassnig, R., Berggren, M., Edberg, J., & Engquist, I. (2022). Upscalable ultra thick rayon carbon felt based hybrid organic-inorganic electrodes for high energy density supercapacitors. *Energy Storage*. 4(5). <https://doi.org/10.1002/est2.348>

Wang, K., Chizari, K., Liu, Y., Janowska, I., Moldovan, S. M., Ersen, O., Bonnefont, A., Savinova, E. R., Nguyen, L. D., & Pham-Huu, C. (2011). Catalytic synthesis of a high aspect ratio carbon nanotubes bridging carbon felt composite with improved electrical conductivity and effective surface area. *Applied Catalysis A: General*. 392(1–2):238–247. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.014>

Wang, Y., Li, X., Zhen, L., Zhang, H., Zhang, Y., & Wang, C. (2012). Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. 229–230:115–121. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.108>

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>

Wishart, D. S., Knox, C., Guo, A. C., Srivastava, S., Hassanali, M., Stothard, P., Chang, Z., & Woolsey, J. (2006). DrugBank: a comprehensive resource for in silico drug discovery and exploration. 34:668-672. <https://doi.org/10.1093/nar/gkj067>

Wang, J., Li, C., Rauf, M., Luo, H., Sun, X., & Jiang, Y. (2021a). Gas diffusion electrodes for H₂O₂ production and their applications for electrochemical degradation of organic pollutants in water: A review. *Science of the Total Environment*. 759:143459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143459>

- Xia**, G., Lu, Y., & Xu, H. (2015). Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton via oxygen reduction using polyacrylonitrile-based carbon fiber brush cathode. *Electrochimica Acta*. 158: 390–396.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.102>
- Xiang**, Q., Yu, J., & Wong, P. K. (2011). Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*. 357(1):163–167. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.01.093>
- Yang**, H., Zhou, M., Yang, W., Ren, G., & Ma, L. (2018). Rolling-made gas diffusion electrode with carbon nanotube for electro-Fenton degradation of acetylsalicylic acid. *Chemosphere*. 206:439–446.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.027>
- Yang**, W., & Wang, Y. (2021). Enhanced electron and mass transfer flow-through cell with C₃N₄-MoS₂ supported on three-dimensional graphene photoanode for the removal of antibiotic and antibacterial potencies in ampicillin wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental*. 282:119574.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119574>
- Yang**, Y., Ok, Y. S., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. In *Science of the Total Environment*. 596–597:303–320.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>
- Yu**, D., Pei, Y., Ji, Z., He, X., & Yao, Z. (2022). A review on the landfill leachate treatment technologies and application prospects of three-dimensional electrode technology. *Chemosphere*. 291:132895.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132895>
- Yu**, F., Chen, Y., Pan, Y., Yang, Y., & Ma, H. (2020). A cost-effective production of hydrogen peroxide via improved mass transfer of oxygen for electro-Fenton

process using the vertical flow reactor. Separation and Purification Technology. 241:116695. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116695>

Zárate-Guzmán, A. I., Manríquez-Rocha, J., Antaño-López, R., Rodríguez-Valadez, F. J., & Godínez, L. A. (2018). Study of the Electrical Properties of a Packed Carbon Bed for Its Potential Application as a 3D-Cathode in Electrochemical Processes. Journal of The Electrochemical Society. 165(10):460–465. <https://doi.org/10.1149/2.0731810jes>

Zepón-Tarpani, R. R., & Azapagic, A. (2018). Life cycle environmental impacts of advanced wastewater treatment techniques for removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). Journal of Environmental Management, 215, 258–272. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.047>

Zhang, B., Hou, Y., Yu, Z., Liu, Y., Huang, J., Qian, L., & Xiong, J. (2019a). Three-dimensional electro-Fenton degradation of Rhodamine B with efficient Fe-Cu/kaolin particle electrodes: Electrodes optimization, kinetics, influencing factors and mechanism. Separation and Purification Technology. 210:60–68. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.084>

Zhang, J., Wang, X., Huang, H., & Chen, S. (2017). Clustering based virtual machines placement in distributed cloud computing. Future Generation Computer Systems. 66:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.future.2016.06.018>

Zhang, Y., Geißen, S. U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. Chemosphere. 73(8):1151–1161. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>

Zhang, Y., Wang, A., Ren, S., Wen, Z., Tian, X., Li, D., & Li, J. (2019b). Effect of surface properties of activated carbon fiber cathode on mineralization of antibiotic cefalexin by electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments: Mineralization, kinetics and oxidation products. Chemosphere. 221:423–432. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.016>

- Zhao**, Y., Sun, M., Wang, X., Wang, C., Lu, D., Ma, W., Kube, S. A., Ma, J., & Elimelech, M. (2020). Janus electrocatalytic flow-through membrane enables highly selective singlet oxygen production. *Nature Communications*. 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20071-w>
- Zhou**, M., Ren, G., Ma, L., Zhang, Y., & Zuo, S. (2017) Cost-effective flow-through reactor in electro-Fenton. In: *Handbook of Environmental Chemistry*. 241–261. https://doi.org/10.1007/698_2017_66
- Zhou**, L., Hu, Z., Zhang, C., Bi, Z., Jin, T., & Zhou, M. (2013). Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode. *Separation and Purification Technology*. 111:131–136. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.038>
- Zhou**, L., Zhou, M., Hu, Z., Bi, Z., & Serrano, K. G. (2014). Chemically modified graphite felt as an efficient cathode in electro-Fenton for p-nitrophenol degradation. *Electrochimica Acta*. 140: 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.090>
- Zhou**, M., Fu, W., Gu, H., & Lei, L. (2007). Nitrate removal from groundwater by a novel three-dimensional electrode biofilm reactor. *Electrochimica Acta*. 52(19):6052–6059. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.03.064>
- Zhou**, W., Meng, X., Gao, J., & Alshawabkeh, A. N. (2019a). Hydrogen peroxide generation from O₂ electroreduction for environmental remediation: A state-of-the-art review. *Chemosphere*. 225:588–607. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.042>
- Zhou**, W., Rajic, L., Chen, L., Kou, K., Ding, Y., Meng, X., Wang, Y., Mulaw, B., Gao, J., Qin, Y., & Alshawabkeh, A. N. (2019b). Activated carbon as effective cathode material in iron-free Electro-Fenton process: Integrated H₂O₂ electrogeneration, activation, and pollutants adsorption. *Electrochimica Acta*. 296:317–326. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.052>.

Ziembowicz, S., & Kida, M. (2022). Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review. *Chemosphere.* 296:134041.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134041>

IX. Anexos

- Constantes de velocidad de degradación biológica de pseudo primer orden de la CBZ.

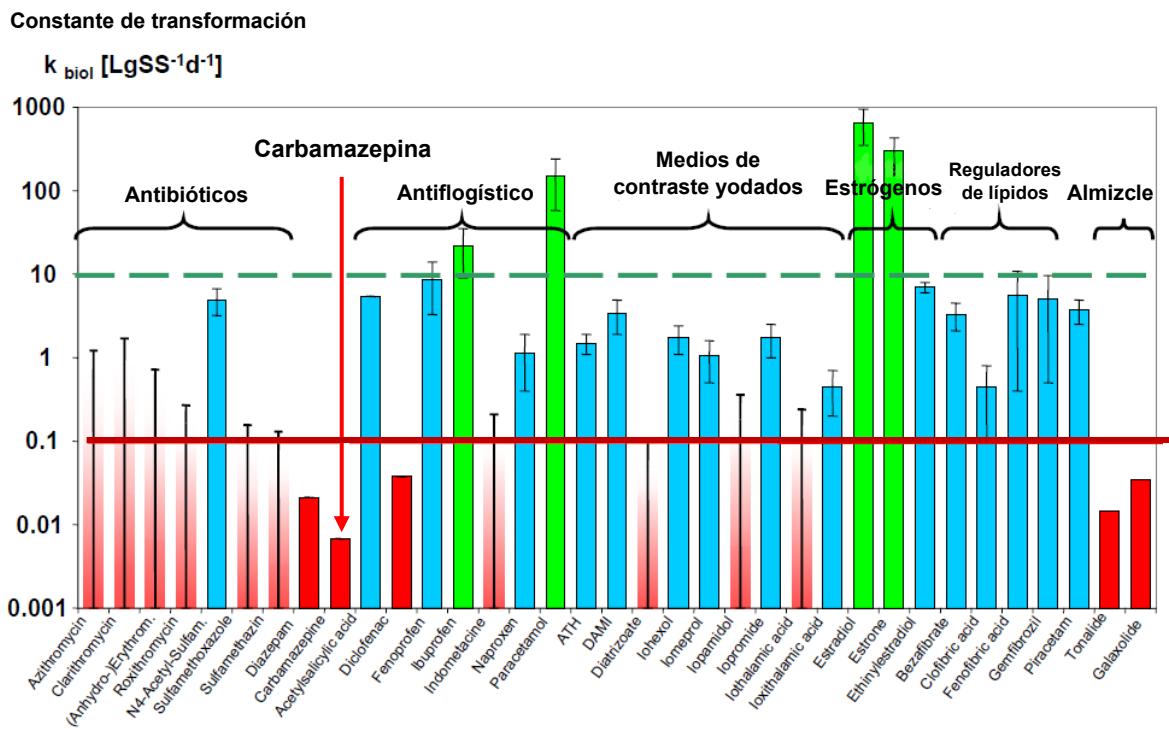


Figura 4. Constantes de velocidad de degradación biológica de pseudo primer orden k_{biol} observadas en experimentos aeróbicos por lotes realizados con lodos activados de PTAR con una edad de lodos ≥ 8 d. Línea roja en $k_{\text{biol}} 0.1 \text{ L gSS}^{-1} \text{ d}^{-1}$ indica el límite por debajo del cual no se espera degradación significativa en las PTAR municipales (Joss *et al.*, 2005).

2. Imágenes del reactor electro-Fenton heterogéneo cilíndrico y su composición

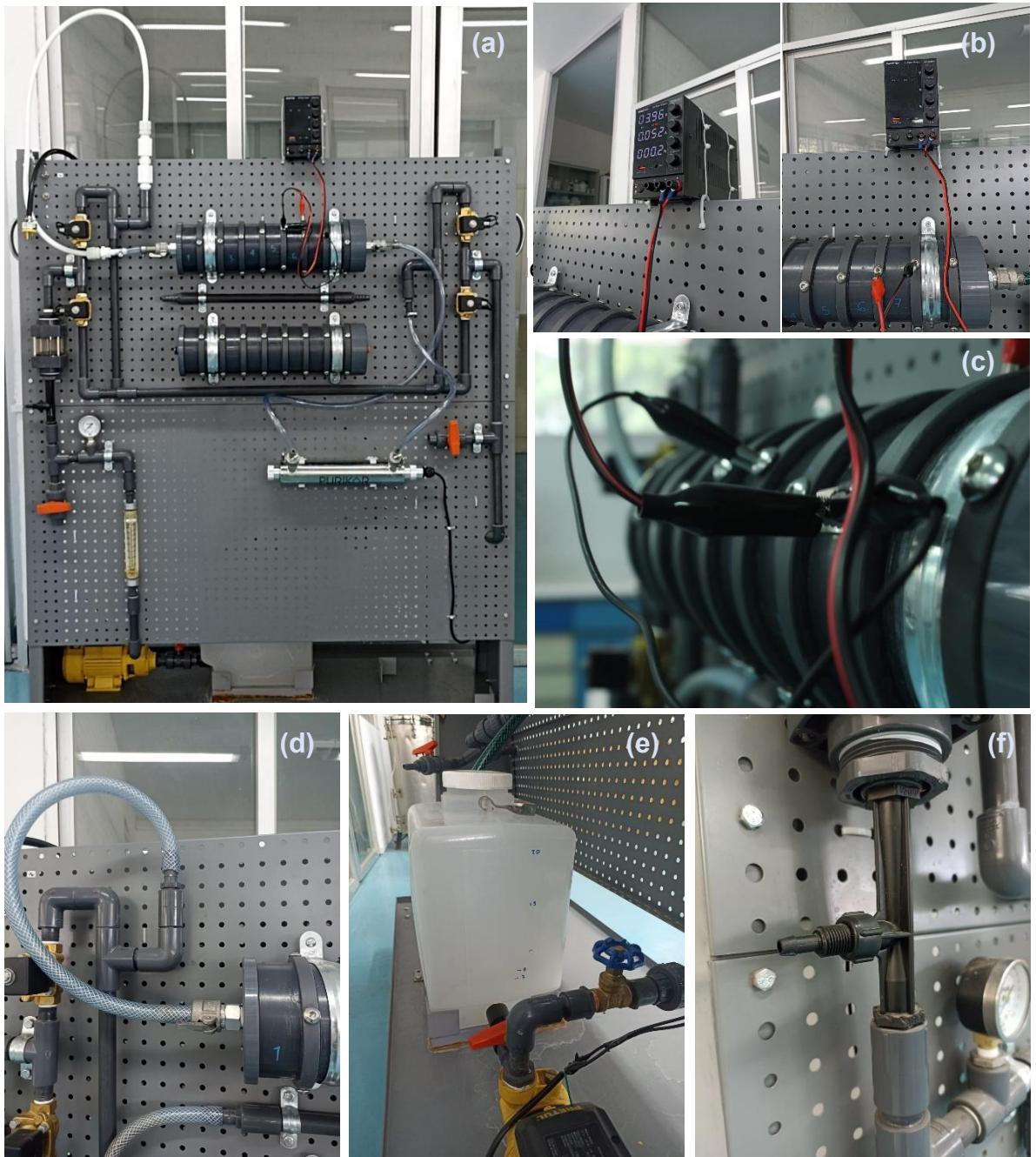


Figura 11. Imágenes del reactor electro-Fenton heterogéneo. (a) imagen completa del reactor a escala piloto, (b) fuente de poder WANPTEK Dc Power Supply, (c) manguera con llave desmontable conectada al reactor cilíndrico, (e) tanque de recirculación de 20 L, (f) inyector de oxígeno tipo Venturi.

3. Arreglo de la resina evaluada en la cuarta configuración

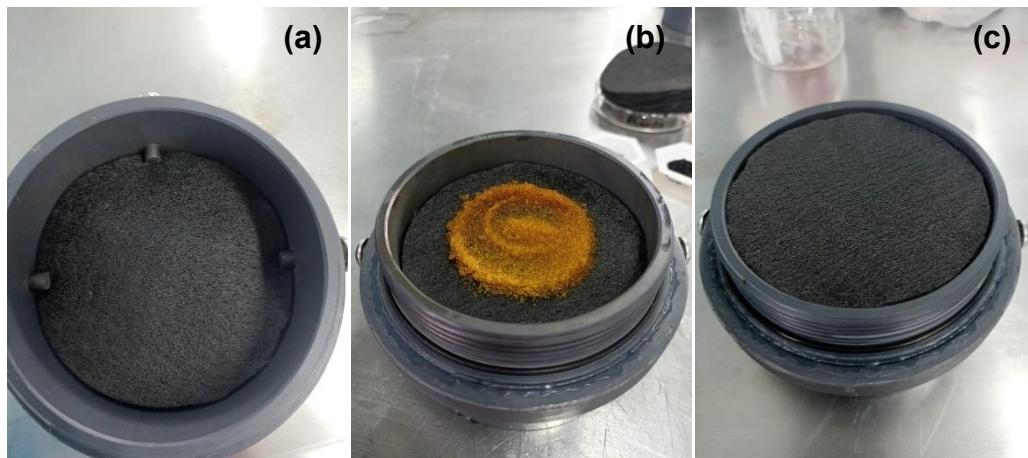


Figura 12. (a) contacto del fielto con las terminales de grafito del reactor, (b) incorporación de la resina de intercambio iónico y (c) incorporación de pieza de fielto de grafito encima de la resina, formando el cátodo.

4. Curva de calibración del H₂O₂

Para cuantificar la generación electroquímica del H₂O₂, se realizó una curva de calibración, en un rango de concentración de 0 a 25 mg L⁻¹ (5, 10, 15, 20 y 25), a partir de una solución de H₂O₂ al 30 %. Posteriormente, se implementó la técnica colorimétrica de Eisenberg. (1943) y se leyó la absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis, a una longitud de onda de 408 nm. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 14, los cuales presentan un comportamiento lineal, se obtuvo la ecuación de la línea recta ($y = mx + b$) la cual permitió cuantificar la concentración del H₂O₂ electro generado y coeficiente R² obtenido fue de 0.994.

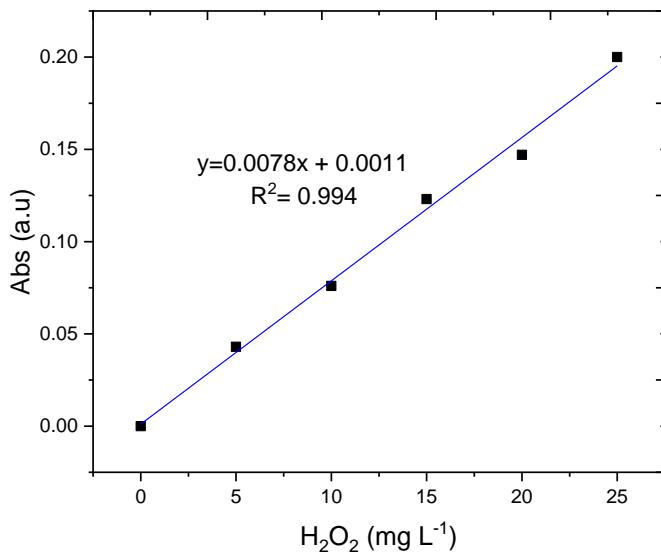


Figura 14. Curva de calibración del H₂O₂ de 0.0 – 25.0 mg L⁻¹

5. Curva de calibración de la CBZ

Se preparó una solución madre de 1000 mg L⁻¹ de la CBZ, en la cual se pesaron 0.1 g de CBZ y se diluyeron en 10 mL de metanol en un matraz aforado de 10 mL, se utilizaron concentraciones de 0 – 10 mg L⁻¹ para la curva de calibración.

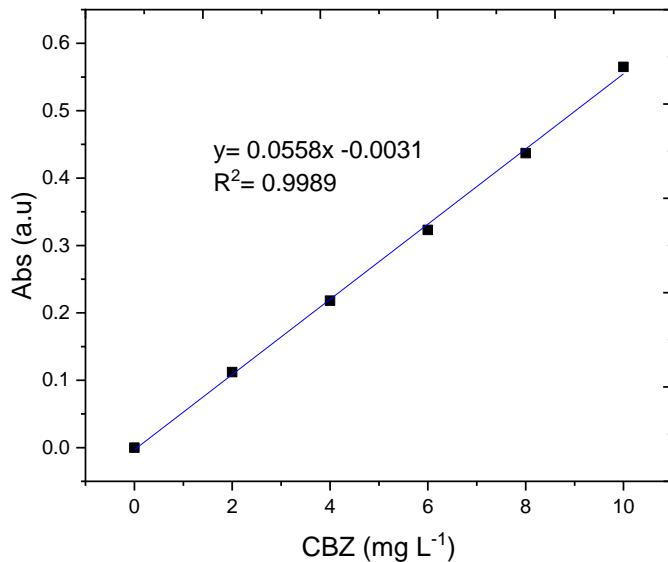


Figura 15. Curva de calibración de la CBZ de 0.0 – 10.0 mg L⁻¹

Posteriormente, se leyó la absorbancia a una longitud de onda de 285 nm. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 15, los cuales presentan un

comportamiento lineal, se obtuvo la ecuación de la línea recta, la cual se utilizó para cuantificar la concentración de la CBZ, coeficiente R² obtenido fue de 0.9989.

6. Límites Permisibles de la NOM-001-SEMARNAT-2021

Cuadro 12. Límites Permisibles de la NOM-001-SEMARNAT-2021.

| Parámetros (*) (miligramos por litro, excepto cuando se especifique) | Ríos, arroyos, canales, drenes | | | Embaises, lagos y lagunas | | | Zonas marinas mexicanas | | | Suelo | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------|------|------------------------------|------|------|----------------------------|------|------|-------------------------------------------|------|------|-----|------|------|-----|------|------|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | P.M | P.D. | V.I. | P.M | P.D. | V.I. | P.M | P.D. | V.I. | P.M | P.D. | V.I. | P.M | P.D. | V.I. | P.M | P.D. | V.I. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Temperatura (°C) | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Grasas y Aceites | 15 | 18 | 21 | 15 | 18 | 21 | 15 | 18 | 21 | 15 | 18 | 21 | 15 | 18 | 21 | 15 | 18 | 21 | 21 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sólidos Suspensoides Totales | 60 | 72 | 84 | 20 | 24 | 28 | 20 | 24 | 28 | 30 | 36 | 42 | 100 | 120 | 140 | 20 | 24 | 28 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Demanda Química de Oxígeno | 150 | 180 | 210 | 100 | 120 | 140 | 85 | 100 | 120 | 60 | 72 | 84 | 150 | 180 | 210 | 60 | 72 | 84 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Carbono Orgánico Total* | 38 | 45 | 53 | 25 | 30 | 35 | 21 | 25 | 30 | 15 | 18 | 21 | 38 | 45 | 53 | 15 | 18 | 21 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nitrógeno Total | 25 | 30 | 35 | 15 | 25 | 30 | 25 | 30 | 35 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 15 | 25 | 30 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fósforo Total | 15 | 18 | 21 | 5 | 10 | 15 | 15 | 18 | 21 | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 5 | 10 | 15 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Huevos de Helmintos (huevos/litro) | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <i>Escherichia coli</i> , (NMP/100 ml) | 250 | 500 | 600 | 250 | 500 | 600 | 250 | 500 | 600 | 250 | 500 | 600 | 250 | 500 | 600 | 50 | 100 | 200 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Enterococos fecales* (NMP/100 ml) | 250 | 400 | 500 | 250 | 400 | 500 | 250 | 400 | 500 | 250 | 400 | 500 | 250 | 400 | 500 | 50 | 100 | 200 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| pH (UpH) | 6-9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Color verdadero | Longitud de onda | | | | | | | | | Coeficiente de absorción espectral máximo | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 436 nm | | | | | | | | | 7,0 m ⁻¹ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 525 nm | | | | | | | | | 5,0 m ⁻¹ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 620 nm | | | | | | | | | 3,0 m ⁻¹ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Toxicidad aguda (UT) | 2 a los 15 minutos de exposición | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| N.A: No Aplica | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| P.M: Promedio Mensual | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| P.D: Promedio Diario | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| V.I: Valor Instantáneo | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| NMP: Número más probable | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| UpH: Unidades de pH | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| UT: Unidades de Toxicidad | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| * Si Cloruros es menor a 1000 mg/L se analiza y reporta DQO. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| * Si Cloruros es mayor o igual a 1000 mg/L se analiza y reporta COT. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| * Si la conductividad eléctrica menor a 3500 µS/cm se analiza y reporta <i>E. coli</i> . | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| * Si la conductividad eléctrica es mayor o igual a 3500 µS/cm se analiza y reporta Enterococos fecales. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Las determinaciones de Conductividad eléctrica y de Cloruros no requieren la acreditación y aprobación de la entidad correspondiente. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

7. Resultados del ANOVA para la generación del H₂O₂, el EC y de la CBZ

Cuadro 15. ANOVA de los modelos cuadráticos para la generación electroquímica del H₂O₂ y el EC.

| | Análisis de varianza | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|----|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------|-------------------------------|----------|
| | Suma de cuadrados | | GI ^a | | Media cuadrática | | Valor - F ^b | | Prob > F ^b | |
| | H ₂ O ₂ | EC | H ₂ O ₂ | EC | H ₂ O ₂ | EC | H ₂ O ₂ | EC | H ₂ O ₂ | EC |
| Modelo | 26.21 | 0.27 | 10 | 10 | 2.62 | 0.027 | 5.38 | 61.87 | 0.038 | 0.0001 |
| X ₁ -Tiempo | 2.47 | 0.064 | 1 | 1 | 2.47 | 0.064 | 5.06 | 146.28 | 0.0744 | < 0.0001 |
| X ₂ -Densidad de corriente | 10.07 | 0.17 | 1 | 1 | 10.07 | 0.17 | 20.65 | 388.48 | 0.0061 | < 0.0001 |
| X ₃ -Fuerza iónica | 4.08 | 1.149 x 10 ⁻⁴ | 1 | 1 | 4.08 | 1.149 x 10 ⁻⁴ | 8.36 | 0.26 | 0.0341 | 0.6314 |
| X ₄ -Núm. de cátodos | 7.78 | 7.135 x 10 ⁻³ | 1 | 1 | 7.78 | 7.135 x 10 ⁻³ | 15.95 | 16.19 | 0.0104 | 0.0101 |
| X ₁ X ₂ | 0.050 | 0.022 | 1 | 1 | 0.050 | 0.022 | 0.10 | 48.93 | 0.7610 | 0.0009 |
| X ₁ X ₃ | 0.30 | 1.720 x 10 ⁻⁴ | 1 | 1 | 0.30 | 1.720 x 10 ⁻⁴ | 0.61 | 0.39 | 0.4705 | 0.5596 |
| X ₁ X ₄ | 0.026 | 6.182 x 10 ⁻⁴ | 1 | 1 | 0.026 | 6.182 x 10 ⁻⁴ | 0.053 | 1.40 | 0.8275 | 0.2895 |
| X ₂ X ₃ | 0.45 | 1.424 x 10 ⁻³ | 1 | 1 | 0.45 | 1.424 x 10 ⁻³ | 0.93 | 3.23 | 0.3794 | 0.1322 |
| X ₂ X ₄ | 9.245 x 10 ⁻³ | 2.482 x 10 ⁻³ | 1 | 1 | 9.245 x 10 ⁻³ | 2.482 x 10 ⁻³ | 0.019 | 5.63 | 0.8959 | 0.0637 |
| X ₃ X ₄ | 0.99 | 3.463 x 10 ⁻³ | 1 | 1 | 0.99 | 3.463 x 10 ⁻³ | 2.02 | 7.86 | 0.2140 | 0.0379 |
| Residual | 2.44 | 2.204 x 10 ⁻³ | 5 | 5 | 0.49 | 4.408 x 10 ⁻⁴ | | | | |

^a Grados de libertad

^b Coeficiente de Fisher

Cuadro 18. ANOVA del modelo cuadrático para la degradación de la CBZ.

| Análisis de varianza | | | | | |
|------------------------------------|-------------------|-----------------|------------------|------------------------|-----------------------|
| | Suma de cuadrados | Gl ^a | Media cuadrática | Valor - F ^b | Prob > F ^b |
| Modelo | 1273.10 | 10 | 127.31 | 5.00 | 0.0448 |
| X ₁ -Tiempo | 228.01 | 1 | 228.01 | 8.95 | 0.0304 |
| X ₂ -Cantidad de resina | 156.25 | 1 | 156.25 | 6.13 | 0.0561 |
| X ₃ -Cantidad de CAG | 18.92 | 1 | 18.92 | 0.74 | 0.4281 |
| X ₄ -Radiación UV | 106.09 | 1 | 106.09 | 4.17 | 0.0968 |
| X ₁ X ₂ | 0.90 | 1 | 0.90 | 0.035 | 0.8581 |
| X ₁ X ₃ | 23.04 | 1 | 23.04 | 0.90 | 0.3852 |
| X ₁ X ₄ | 14.82 | 1 | 14.82 | 0.58 | 0.4800 |
| X ₂ X ₃ | 289.00 | 1 | 289.00 | 11.35 | 0.0199 |
| X ₂ X ₄ | 315.06 | 1 | 315.06 | 12.37 | 0.0170 |
| X ₃ X ₄ | 121.00 | 1 | 121.00 | 4.75 | 0.0812 |
| Residual | 127.36 | - | 25.47 | 5.00 | 0.0448 |

^a Grados de libertad

^b Coeficiente de Fisher

8. Espectroscopías de Rayos X de Dispersión de Energía de los electrodos de fielro de grafito

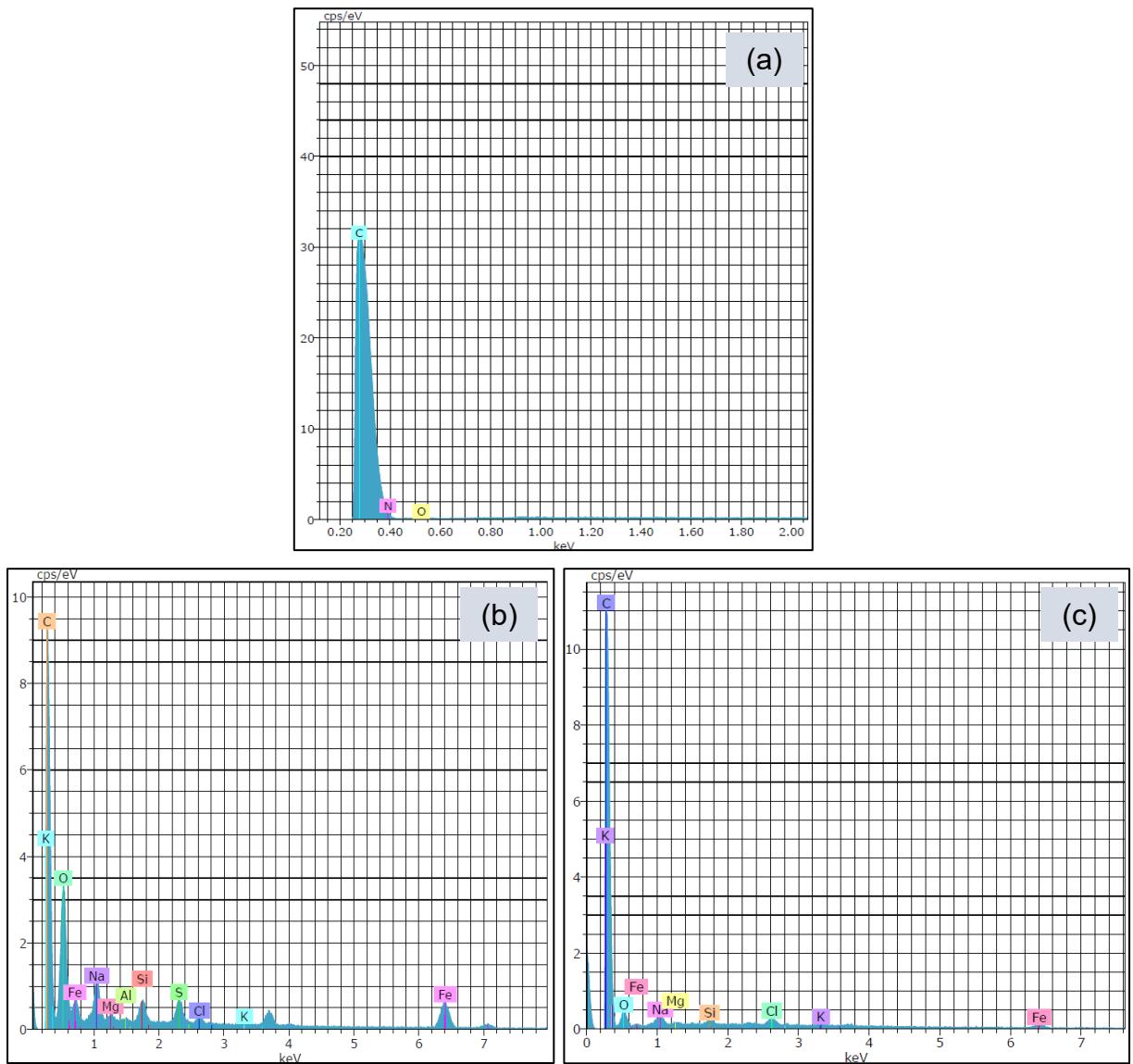


Figura 26. Análisis elemental semicuantitativo, mediante Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía. (a) Blanco, (b) ánodo y (c) cátodo.

9. Constancias de participación

(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f), (g)

