

Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

Estudio de un sistema electroquímico asistido por cavitación  
sónica, para el tratamiento de aguas contaminadas con  
compuestos orgánicos.

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA  
AMBIENTAL

Presenta

I.Q.A Zyanya Lily Mota Dávila

Dirigido por

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar

Santiago de Querétaro, Querétaro, mayo 2023.

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



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

### Usted es libre de:

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

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

### Bajo los siguientes términos:



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



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



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

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

### Avisos:

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

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



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

Estudio de un sistema electroquímico asistido por cavitación sónica, para el  
tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos.

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Maestro en Ciencia y Tecnología Ambiental

Presenta

I.Q.A Zyanya Lily Mota Dávila

Dirigida por

Dr. Luís Arturo Godínez Mora-Tovar

SINODALES

Dr. Luís Arturo Godínez Mora-Tovar

Presidente

Dr. Miguel Angel Ramos López

Secretario

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Vocal

Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez

Vocal

Dr. Gustavo Acosta Santoyo

Vocal

Centro Universitario, Querétaro, Qro, 1 de Julio 2024

**DECLARACION DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE:**

Declaro que los datos propios 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 en eventuales investigaciones futuras.

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

A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping loops and strokes, located in the lower right quadrant of the text area.

## Dedicatoria

A mi madre Lilia Mota, mi pareja Rachel, mi familia y mis amigos, sin ellos no tendría la fuerza, la motivación y el apoyo incondicional para lograr mis metas.

Agradecimientos.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han hecho posible la culminación de mi trabajo de Maestría. En primer lugar, a la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro, por brindarme la oportunidad de desarrollarme académicamente en un ambiente de excelencia y aprendizaje constante. Al Centro de Investigación en Química para la Economía Circular (CIQEC), por proporcionar las instalaciones y recursos necesarios para llevar a cabo esta investigación.

A mi asesor, el Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar, por su guía, paciencia y valiosos consejos a lo largo de este proceso. Su dedicación y compromiso han sido fundamentales para el desarrollo de este trabajo. A los miembros de mi comité sinodal: el Dr. Miguel Angel Ramos López, el Dr. Gustavo Acosta Santoyo, el Dr. Francisco Javier De Moure Flores y el Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadéz, por sus valiosas observaciones y sugerencias, las cuales han enriquecido considerablemente este trabajo y me han ayudado a mejorar cada día.

A todo el equipo de trabajo del CIQEC, por su colaboración y apoyo constante. Su profesionalismo y camaradería han sido una fuente de inspiración y motivación, en especial al Dr. José de Jesús Treviño Reséndez. A CONAHCYT, por el apoyo económico brindado, el cual ha sido esencial para la realización de esta investigación.

A mi pareja Rachel, por su incondicional apoyo y comprensión a lo largo de esta etapa. Sin su amor y aliento, este logro no habría sido posible.

A mis compañeros de la Maestría, Aurora y Dania, por su compañerismo y por compartir este viaje académico conmigo. Su amistad ha sido invaluable. Finalmente, a toda mi familia y mis amigos, por su amor, apoyo y constante ánimo. Gracias por creer en mí y por estar siempre a mi lado.

A todos ustedes, mi más profundo agradecimiento.

ÍNDICE DE TABLAS	8
ÍNDICE DE FIGURAS	9
RESUMEN	11
ABSTRACT	12
1. INTRODUCCIÓN	13
2. ANTECEDENTES	16
2.1. Recursos hídricos y contaminación	16
2.2. Contaminantes orgánicos: colorantes	17
2.3. Métodos de remediación de agua residual	25
2.4. Procesos avanzados de oxidación	26
2.5. Electro-Fenton	28
2.6. Cavitación acústica	29
2.7. Sonoelectroquímica	32
3. OBJETIVOS	35
3.1. Objetivo general	35
3.2. Objetivos específicos	35
4. METODOLOGÍA	36
4.1. Sitio de estudio	36
4.2. Diseño de la celda electroquímica asistida por cavitación acústica	36
4.3. Pretratamiento del FG	37
4.4. Caracterización electroquímica del FG	37
4.5. Cuantificación de peróxido de hidrógeno sonoelectrogenerado	38
4.6. Determinación cualitativa del radical hidroxilo (HO•)	40
4.7. Determinación del efecto individual de la cavitación acústica	40

4.8.	Determinación del efecto individual del sistema electro-Fenton	42
4.9.	Implementación del proceso sonoelectroquímico de tres colorantes AM, NM y RB, a tres diferentes valores de pH	43
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
5.1.	Diseño y caracterización de la celda sonoelectroquímica	44
5.1.1	Diseño de la celda electroquímica asistida por cavitación	44
5.1.2	Determinación de la actividad electroquímica del electrodo de trabajo	46
5.1.3	Determinación del área electroactiva	48
5.1.4	Determinación de electrogeneración catódica del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	51
5.1.5	Caracterización cualitativa del HO•	53
5.2.	Sistema Sonoquímico (S)	55
5.3.	Sistema Electroquímico (EF)	57
5.4.	Sistema Sonoelectroquímico (SEF)	59
5.5.	Modelo cinético	60
5.6.	Sinergia	62
6.	CONCLUSIÓN	66
7.	REFERENCIAS	67
	ANEXOS	82



## ÍNDICE DE TABLAS

Tablas	Página
Tabla 1. Potenciales estándar de oxidación de algunos agentes oxidantes.	27
Tabla 2. Porcentajes de decoloración, sistema sonoquímico.	56
Tabla 3. Porcentajes de decoloración del sistema electroquímico.	58
Tabla 4. Porcentajes de decoloración del sistema sonoelectroquímico.	60
Tabla 5. Valor de la constante de velocidad (k) y su coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ), de los tres sistemas, a dos diferentes valores de pH y tres colorantes (Nomenclatura AM3 = Abreviatura colorante y valor de pH).	61
Tabla 6. Valores de sinergia obtenidos de cada uno de los colorantes a dos valores diferentes de pH.	63

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figuras	Página
Figura 1. Estructura molecular del AM	19
Figura 2. Mecanismo de degradación del AM	20
Figura 3. Estructura molecular de NM	21
Figura 4. Mecanismos de degradación del NM	22
Figura 5. Estructura molecular de la RB	23
Figura 6. Mecanismo de degradación de la RB	24
Figura 7. Métodos de remoción de colorantes	26
Figura 8. Diseño de una celda electroquímica para electro-Fenton.	29
Figura 9. Proceso de cavitación	31
Figura 10. Diseño convencional de un sistema de sonoelectroquímica	33
Figura 11. Modelo propuesto para la celda electroquímica del presente trabajo, creación propia.	37
Figura 12. Sistema sonoquímico.	41
Figura 13. Sistema electroquímico.	42
Figura 14. Sistema sonoelectroquímico utilizado en cada prueba.	45
Figura 15. Distribución de las partes del sistema sonoelectroquímico.	46
Figura 16. Voltamperograma cíclico del FG. Línea roja en presencia de N <sub>2</sub> . Línea negra en presencia de O <sub>2</sub> . Condiciones: pH 3, [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0.1 M, flujo de gases constante.	48
Figura 17. Voltamperograma cíclico del FG a diferentes valores de velocidad de barrido (1-10 mV s <sup>-1</sup> ). Condiciones: pH neutro, [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0.1 M.	49
Figura 18. Regresión lineal y ecuación de la recta para la corriente capacitiva (ICAP) contra la velocidad de barrido (1-10 mV s <sup>-1</sup> ).	50
Figura 19., Espectro de absorbancia de x para la determinación del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en un rango de 300 – 600 nm y a valores de 5 a 30 mg L <sup>-1</sup>	51
Figura 20. Curva de calibración y ecuación de la recta del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	52

Figura 21. Electrogeneración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en 60 min. Condiciones: pH 3, [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0.1 M, flujo constante de O <sub>2</sub> .	53
Figura 22. Espectro de fluorescencia de la 7-hidroxicumarina en un sistema sonoelectroquímico en diferentes tiempos. Condiciones: Buffer de sulfatos a pH 3, flujo constante de O <sub>2</sub> , [FeSO <sub>4</sub> ] = 0.05 mM.	55
Figura 23. Sistema sonoquímico para los tres colorantes diferentes a pH 3 y 7. (Indicado con la abreviatura del colorante y a el valor de pH)	56
Figura 24. Sistema electroquímico para los tres colorantes diferentes a pH 3 y 7. (Indicado con la abreviatura del colorante y a el valor de pH)	58
Figura 25. Sistema sonoelectroquímico para los tres colorantes diferentes a pH 3 y 7. (Indicado con la abreviatura del colorante y a el valor de pH)	59
Figura 26. Diagrama ilustrativo de las interacciones entre los colorantes y el electrodo de trabajo en la interfase.	66

## RESUMEN

El agua es de los recursos vitales para la sociedad, tanto para su calidad de vida como su uso en la industria y la economía de la sociedad, por lo que los procesos de tratamiento para su reúso eficiente han sido estudiados ampliamente. Una alternativa, son los procesos avanzados de oxidación, los cuales consisten en la producción de compuestos altamente oxidantes. La producción de estas especies puede generarse a partir de la aplicación de un potencial eléctrico, por lo que se producen reacciones electroquímicas. La sonoquímica, consiste en la aplicación de un estímulo mecánico, dado por ondas ultrasónicas, para la generación e implosión de burbujas, dicho fenómeno se conoce como cavitación, produce altas temperaturas y presiones en pequeñas regiones del sistema. La unión de estos dos procesos es conocido como sonoelectroquímica. En el siguiente trabajo se realizó el diseño de un sistema sonoelectroquímico para su estudio usando la decoloración de tres contaminantes orgánicos, azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B, a dos diferentes valores de pH, esto con el fin de evaluar como la naturaleza de los colorantes se relaciona con el sistema. Las curvas de decoloración se ajustaron de manera eficiente a un modelo de cinética de primer orden y se obtuvieron los valores de la constante de velocidad y el coeficiente de correlación, para cada uno de los procesos. Se obtuvo el valor de sinergia de cada uno de los colorantes a los dos valores de pH y se observó una correlación entre el valor obtenido y la naturaleza del colorante a cada valor de pH específico, la sinergia fue mayor cuando existían interacciones de atracción electrostática, entre la molécula del colorante y la interfase del electrodo, la cual se encuentra cargada negativamente. Los sistemas sonoelectroquímicos al poseer amplias ventajas para la degradación de contaminantes emergentes y ser versátiles en su implementación, son ampliamente estudiados y es de vital valor el comprender mejor las interacciones que se presentan en la interfase y en el seno de la solución, además del diseñar estrategias para la escalación de estos procesos en sistemas piloto.

## **ABSTRACT**

Water is one of the vital resources for society, essential both for quality of life and for use in industry and the economy. Therefore, processes for its efficient reuse have been extensively studied. One alternative is advanced oxidation processes, which involve the production of highly oxidizing compounds. These species can be generated by applying of an electrical potential, leading to electrochemical reactions. Sonochemistry involves the application of a mechanical stimulus, provided by ultrasonic waves, to generate and implode bubbles. This phenomenon, known as cavitation, produces high temperatures and pressures in small regions of the system. The combination of these two processes is known as sonoelectrochemistry. In this work, a sonoelectrochemical system was designed to study the decolorization of three organic contaminants—methylene blue, methyl orange, and rhodamine B—at two different pH values. This was done to evaluate how the nature of the dyes relates to the system. The decolorization curves efficiently fit a first-order kinetic model, and the rate constant and correlation coefficient values were obtained for each process. The synergy value for each dye at the two pH values was determined, and a correlation between the obtained value and the nature of the dye at each specific pH was observed. The synergy was greater when there were electrostatic attraction interactions between the dye molecule and the electrode interface, which is negatively charged. Sonoelectrochemical systems, with their significant advantages for the degradation of emerging contaminants and their versatility in implementation, are widely studied. It is of vital importance to better understand the interactions that occur at the interface and within the solution, as well as to design strategies for scaling up these processes in pilot systems.

## 1. INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos de mayor importancia y relevancia para la sociedad, tanto para su uso industrial como para la economía y para asegurar la calidad de vida de la sociedad. Los métodos de remediación para su reúso eficiente y el aseguramiento de su calidad, han sido ampliamente investigados. Los métodos tradicionales de remediación de aguas, se clasifican entre biológicos y fisicoquímicos. Siendo los primeros de los más implementados a escala real, estos procesos presentan una amplia variedad de ventajas y desventajas, en las que entre las principales desventajas son la necesidad de grandes áreas para su funcionamiento, además de que no son eficientes para una gran variedad de contaminantes, los cuales se definen como contaminantes emergentes (CE). Dichos contaminantes presentan persistencia en el ambiente y no se conoce a ciencia cierta, su efecto en el ambiente y en la salud humana, además de que pueden bioacumularse en la cadena alimenticia y afectar cada estrato de esta, estos se encuentran en concentraciones traza, por lo que no son considerados dentro de la normativa en la actualidad.

Los CE han cobrado una mayor importancia a nivel internacional, por lo que se desea estudiar e implementar nuevas técnicas para su remediación y mineralización. Dentro de estos contaminantes se encuentran los colorantes, los cuales son liberados al ambiente por la industria textil en elevadas concentraciones. Los colorantes pueden ser degradados en cierta medida por los sistemas tradicionales, pero por sus características químicas, pueden llegar a afectar negativamente a los sistemas de remediación biológicos, debido a que pueden tener un efecto tóxico sobre los microorganismos e interferir en los procesos metabólicos. Por lo que se desea buscar nuevas formas de degradar estos contaminantes y otros considerados persistentes, como son los fármacos y los pesticidas, entre otros.

Los procesos avanzados de oxidación, son aquellos que involucran la presencia de especies altamente oxidantes, que tienen la capacidad de reaccionar con una amplia variedad de compuestos orgánicos, de manera rápida y no selectiva, para

llevarlos a la mineralización o a productos menos dañinos y más fácilmente biodegradables. Entre estas especies, se encuentra el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), este puede ser producido a partir de la aplicación de un potencial eléctrico y de una serie de reacciones electroquímicas, lo que presenta una ventaja, ante el manejo de reactivos, que pueden resultar peligrosos y caros. Uno de los procesos usados ampliamente en las investigaciones actuales, es conocido como electro-Fenton, el cual consiste en la electrogeneración *in situ* del peróxido de hidrogeno, mediante la reducción anódica del oxígeno vía dos electrones, en un sistema en presencia de una sal de hierro con estado de oxidación  $2^+$ , que al reaccionar produce el radical hidroxilo y este a su vez reacciona con los contaminantes en el medio, para llevarlos a la mineralización.

Los procesos electroquímicos pueden acoplarse a otros, para mejorar la eficiencia en la producción del peróxido de hidrogeno y del radical hidroxilo, el cual se traduce en una mayor eficiencia en la degradación de los contaminantes. Uno de estos procesos es la sonoquímica, que consiste en la aplicación de un estímulo mecánico, dado por ondas ultrasónicas y la consecuente generación de burbujas que implosionan en una fase líquida, este fenómeno es conocido como cavitación. La cavitación produce altas temperaturas y presiones en pequeñas regiones del sistema, además de mejorar el transporte de materia en el sistema. La unión de estos dos procesos es conocido como sonoelectroquímica, el cual es utilizado para la síntesis de materiales, nanomateriales y aplicaciones ambientales.

Los colorantes presentan características fisicoquímicas y su estructura química, la cual puede verse modificada en relación al pH del sistema y la naturaleza del mismo, dicha combinación define la carga neta del compuesto y esto ayuda a predecir las interacciones electrostáticas que pueden presentarse entre el colorante y la interfase. Por lo que, a lo largo del trabajo presentado, se estudió el sistema sonoelectroquímico y se determinó el valor de sinergia entre ambos de forma individual, para determinar la interacción del acoplamiento y cómo interacciona con

el colorante a dos valores de pH diferentes, siendo estos de 3 y 7, en donde los colorantes usados presentan tanto una carga neta positiva como negativa.

La sonoelectroquímica presenta amplias ventajas para la degradación de contaminantes emergentes, entre las que destaca la mejora de la eficiencia de la degradación, el aumento en el transporte de masa, la limpieza de los electrodos, entre otros, por lo que es de amplio interés el estudio de las interacciones presentes entre la interfase y la naturaleza de los contaminantes, para poder tener mayor información para comprender los fenómenos y lo que la cavitación produce en un sistema electroquímico, el cómo la generación e implosión de las burbujas, tanto en la interfase como en el seno de la solución, interactúan e intervienen con las reacciones electroquímicas de generación del radical y las interacciones electrostáticas entre la interfase del electrodo y la naturaleza del contaminante presente en el medio. Al igual el predecir el cómo el sistema se comportará en determinadas condiciones reales, conociendo más a fondo la composición del medio.



## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Recursos hídricos y contaminación

El agua constituye uno de los principales recursos del planeta y en la actualidad es una de las principales preocupaciones de la humanidad, tanto por la escasez, como por el decremento de su calidad. El 97.2% de la masa total de agua en la tierra, se encuentra en océanos y mares, el 2.1% en glaciales y solo el 0.65% disponibles para el consumo humano. Debido a esto, el mundo enfrenta un problema en cuanto al suministro de agua dulce generado por la escasez de aguas superficiales y la disminución de las aguas subterráneas, debido a la creciente urbanización, la industrialización y al aumento desigual del nivel de vida, lo cual se traduce en un aumento exponencial en la demanda mundial de este recurso. Datos recientes muestran esta problemática, ya que en el año 2019 se estimaba que más de 2,000 millones de personas viven en zonas con estrés hídrico constante y alrededor de 4,000 millones de personas presentan una grave escasez de agua durante el año esto sin contar los problemas de distribución que conlleva la misma (Suhan *et al.*, 2020).

De esta manera, la Organización Mundial de la Salud el agua se encuentra contaminada si “su composición se ha modificado de modo que no reúna las condiciones necesarias para el uso, al que se le hubiera destinado en su estado natural”, se interpreta como todo cambio físico, químico o biológico que genera un efecto adverso en todo ser vivo que la consume (OMS, 2017).

Considerando lo anterior existen dos tipos de fuentes de emisiones contaminantes del agua. Las fuentes fijas, las cuales descargan contaminantes en zonas específicas y las fuentes difusas, las que no se puede localizar la zona de emisión (Mosthaf *et al.*, 2024). Existe una amplia variedad de contaminantes que afectan la calidad del agua, que incluye a los patógenos, sustancias químicas inorgánicas, como los ácidos o metales, sustancias químicas orgánicas, entre otros. Se ha documentado que estos compuestos se encuentran relacionados a una amplia

variedad de efectos secundarios sobre los organismos que estén en contacto directo con el contaminante, entre los que destacan enfermedades tales como el cáncer, problemas neurológicos y afecciones relacionadas con problemas de fertilidad (Guadarrama-Tejas *et al.*, 2016).

La actualización de la normativa ambiental en diferentes países, en cuanto a los límites máximos permisibles de una amplia variedad de contaminantes, presenta un reto para los sistemas de remediación de aguas usados actualmente, ya que muchos de ellos no cuentan con la infraestructura y capacitación necesaria para garantizar una eficiencia necesaria para alcanzar los parámetros para cumplir las regulaciones. Por lo que el estudio de nuevas tecnologías que consigan cumplir con estas especificaciones es de interés global (Liu *et al.*, 2022).

## **2.2. Contaminantes orgánicos: colorantes**

La presencia de color en los cuerpos de agua y en las aguas residuales es uno de los indicadores más evidentes de la contaminación, estos afectan negativamente a los recursos hídricos, la fertilidad del suelo, los organismos acuáticos y la integridad del ecosistema. Los tintes sintéticos son uno de los compuestos que se encuentran más presentes en las aguas residuales esto debido a que son ampliamente usados en la industria, tal es el caso de las industrias textiles, del papel y los productos plásticos. Por ejemplo, la industria textil utiliza aproximadamente 10,000 colorantes diferentes en sus procesos de producción, a su vez la producción mundial de estos compuestos ronda las 710,500 t al año. Dentro de los procesos industriales se estima que alrededor del 10% al 15% de los colorantes empleados, se pierde en los efluentes de salida del teñido (Guivarch *et al.*, 2003).

Debido a la naturaleza de los grupos funcionales que constituyen este tipo de compuestos, se ha documentado que presentan un efecto letal, genotóxico, mutagénico y carcinogénico dentro de los cuerpos de agua, sobre los organismos acuáticos, como es el caso de peces, algas, bacterias, entre otros, así como para animales (Puvaneswari *et al.*, 2006).

Los colorantes se clasifican con base en su naturaleza tintórea y a su vez en el método de acción del mismo. En base a su naturaleza, se clasifican en ácidos, básicos y sustantivos. Los colorantes ácidos, son aniónicos, solubles en agua, que contienen grupos ácido como son  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{OH}$ , entre otros. Los básicos, cationes solubles en agua con grupos básicos como son  $\text{NHMe}^+$ ,  $\text{NH}_2$ , entre otros y los colorantes sustantivos, que tienen grupos polares como sales sódicas, potásicas o de amonio, presentan estructuras alargadas, este tipo de compuestos presentan baja retención en los tejidos y debido a su naturaleza, son estables en los cuerpos de agua (Marcano, 2018).

El azul de metileno (AM), es un compuesto tóxico, cancerígeno y dependiendo de su concentración, puede causar dificultad para respirar, ceguera, trastornos digestivos y mentales, es un colorante básico heterocíclico aromático, con un peso molecular de  $319.85 \text{ g mol}^{-1}$  y es altamente soluble en agua (Meydan *et al.*, 2021a). Su estructura química se muestra en la Figura 1, el color de AM depende de los grupos funcionales que presenta, siendo estos los enlaces N-S en el heterociclo aromático central y los grupos N en el anillo de benceno, debido a estos compuestos, el AM puede ser detectado en el rango del visible con un valor de longitud de onda máxima de 664 nm, a su vez presenta un pico característico en la región del UV a una longitud de onda en el rango de 300 nm. El AM tiene aplicaciones en la industria textil, farmacéutica, papelera y se considera uno de los colorantes de ropa más usados, ya que se adhiere fácilmente a las telas (Khan *et al.* 2022).



Figura 1. Estructura molecular del AM (Creación propia).

El AM en específico presenta un pKa de 5.85, por lo que, a valores de pH por debajo de este valor, el colorante se encuentra en su forma protonada, por lo que se presenta en su forma catiónica, al ser un colorante estable a diferentes valores de pH, no presenta cambios significativos en su estructura a valores por debajo de un pH de 10, en valores más altos, el colorante tiende a precipitar en solución acuosa (Kim & Kan, 2015).

Huang *et al.*, (2010) proponen un mecanismo, el cual comienza con la disolución de la molécula y la eliminación del Cl<sup>-</sup>, a continuación, los enlaces N-CH<sub>3</sub> se rompen y el metilo se oxida. Los enlaces C-S y C-N, son los más activos de la estructura restante de la molécula. Durante la degradación por acción de las especies oxidantes de oxígeno, estos enlaces se rompen más fácilmente, hasta llegar a la mineralización y generación de productos secundarios en menor concentración. En la Figura 2 se encuentra el mecanismo de reacción propuesto.

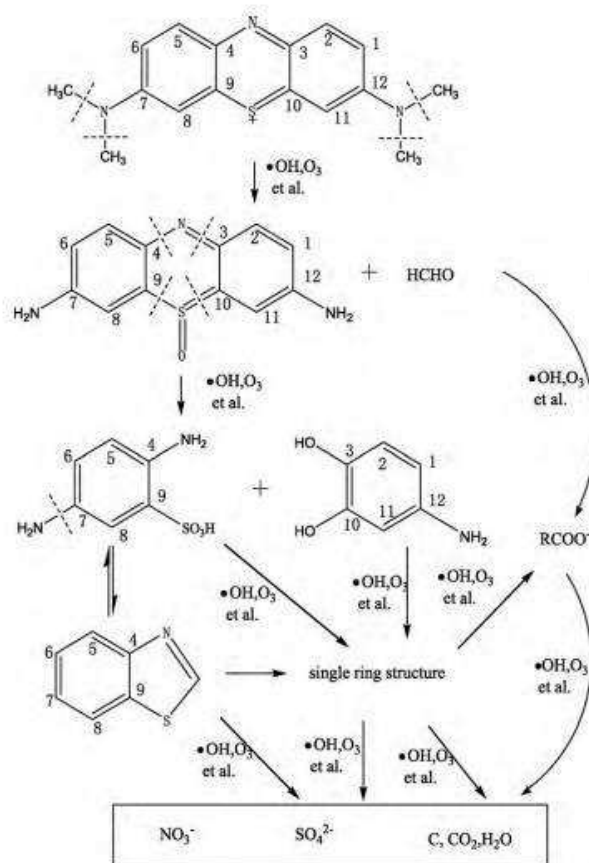


Figura 2. Mecanismo de degradación del AM (Huang *et al.*, 2010).

Otro colorante que es ampliamente usado en la industria textil, debido a su bajo costo y facilidad de uso, es el naranja de metilo (NM). Es un colorante ácido aniónico sintético y altamente soluble en agua, el cual tiene grupos sulfonados en su estructura, con peso molecular de 327.33 g mol<sup>-1</sup>, posee un color rojizo en el rango de pH de 3.1 a 4.4 y un color naranja-amarillo, por encima de este valor, la estructura molecular del NM, se presenta en la Figura 3, el NM presenta una absorbancia máxima de 466 nm en el rango del espectro visible y dos picos a los 200 y 100 nm (Velusamy *et al.*, 2022). Es un contaminante recalcitrante, el cual causa hipersensibilidad, alergias, dermatitis y cáncer intestinal en los seres vivos, además causa efectos tóxicos, cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos en humanos y animales, al igual reduce la calidad y fertilidad del suelo (Kishor *et al.*, 2021).

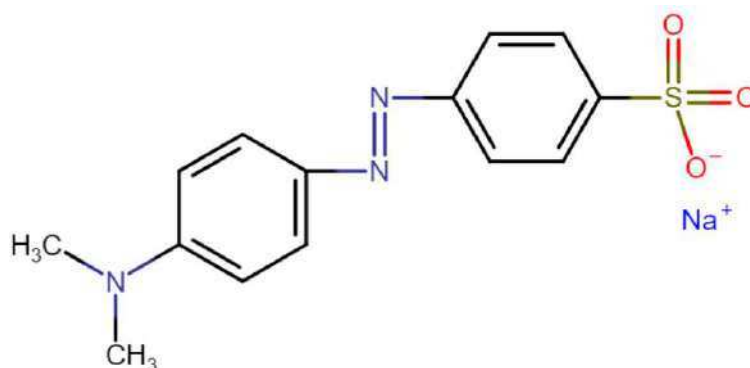


Figura 3. Estructura molecular del NM (Creación propia).

El NM en específico tiene un valor de pKa de 4.3 por sobre este valor de pH el compuesto se encuentra en su forma aniónica, por lo que presenta una diferencia en su color a valores de pH básicos, lo cual le da la cualidad de indicador para muchas pruebas colorimétricas (de Oliveira, 2008). En estudios anteriores se han propuesto mecanismos para la degradación del NM por acción de las especies reactivas de oxígeno, como son el radical hidroxilo, estas especies atacan primero al enlace N=N, el cual es la parte central de la molécula, lo que lo lleva a degradarla más rápidamente y generar dos compuestos secundarios principales, los cuales son dos hidrocarburos aromáticos, a continuación se genera la apertura del anillo aromático y su posterior mineralización a dióxido de carbono y agua. La ruta de degradación propuesta se muestra en la Figura 4 (Zhang *et al.*, 2020).

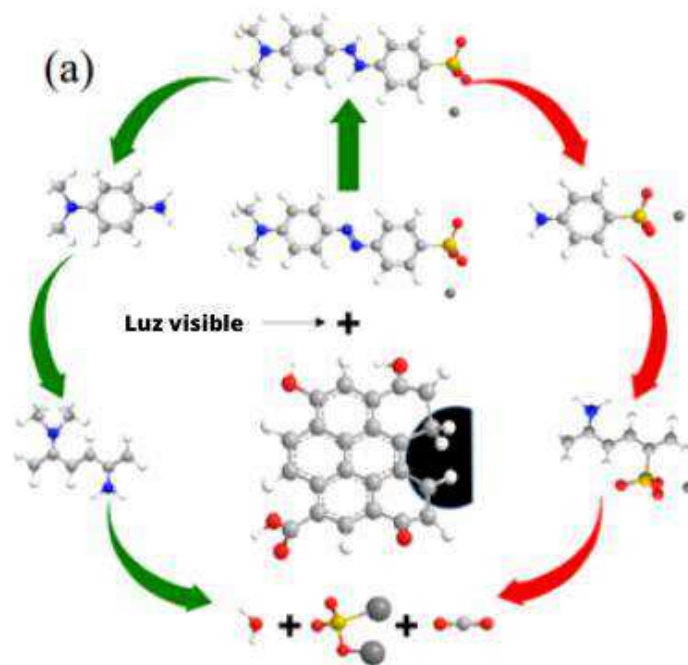


Figura 4. Mecanismos de degradación del NM (Zhang *et al.*, 2020).

Además de los colorantes catiónicos y aniónicos, existe una tercera clasificación conocida como colorantes zwitterión, los cuales presentan una estructura molecular con una parte catiónica y otra aniónica. Uno de estos colorantes es la rodamina B (RB), el cual tiene un gran valor en la industria textil, debido a su estabilidad y su no biodegradabilidad (Mehrdad *et al.*, 2011). La RB se utiliza para fabricar bolígrafos, pinturas, cuero, láseres de tinte, hojas de carbón, tintas para sellos y fuegos artificiales. Este tinte se considera un colorante carcinogénico y neurotóxico. Puede causar infección en el tracto respiratorio, la piel y los ojos. La exposición constante a la RB puede causar daños en el hígado y la tiroides (Priya *et al.*, 2024). En la Figura 5 se muestra la estructura molecular del colorante, posee un peso molecular de  $479.02 \text{ g mol}^{-1}$ , es un compuesto con alta solubilidad en agua (Al-Gheethi *et al.*, 2022).

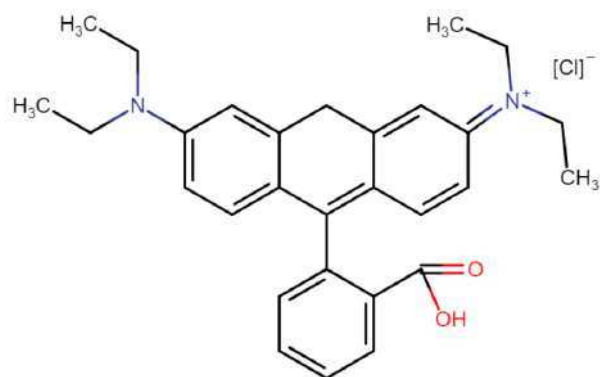


Figura 5. Estructura molecular de la RB, (Creación propia).

El RB posee un pKa de 3.7, por debajo de este valor de pH prevalece su forma catiónica y su forma zwitterión en valores mayores a pH de 4, cuando se encuentra en esta forma, la parte positiva de la molécula se localiza en la amina y la parte negativa en el ácido carboxílico. A su vez este compuesto tiende a formar dímeros cuando se encuentra en concentraciones mayores a  $7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, formando interacciones entre los grupos carboxílicos. Presenta un color violeta el cual posee una longitud de onda máxima de 538 nm (Rao *et al.*, 2020).

Se han propuesto mecanismos de degradación específicos para el RB, por acción del radical hidroxilo (HO•), estos podrían atacar a la molécula directamente el carbón central, lo que haría que la molécula se rompa rápidamente y se pierda el cromóforo del colorante. En esta reacción se generan compuestos secundarios como son el ácido benzoico, ácido ftálico y la benciloxiamina, como productos principales, hasta llegar a su mineralización. El mecanismo propuesto por Liang *et al.*, (2020), se muestra en la Figura 6.



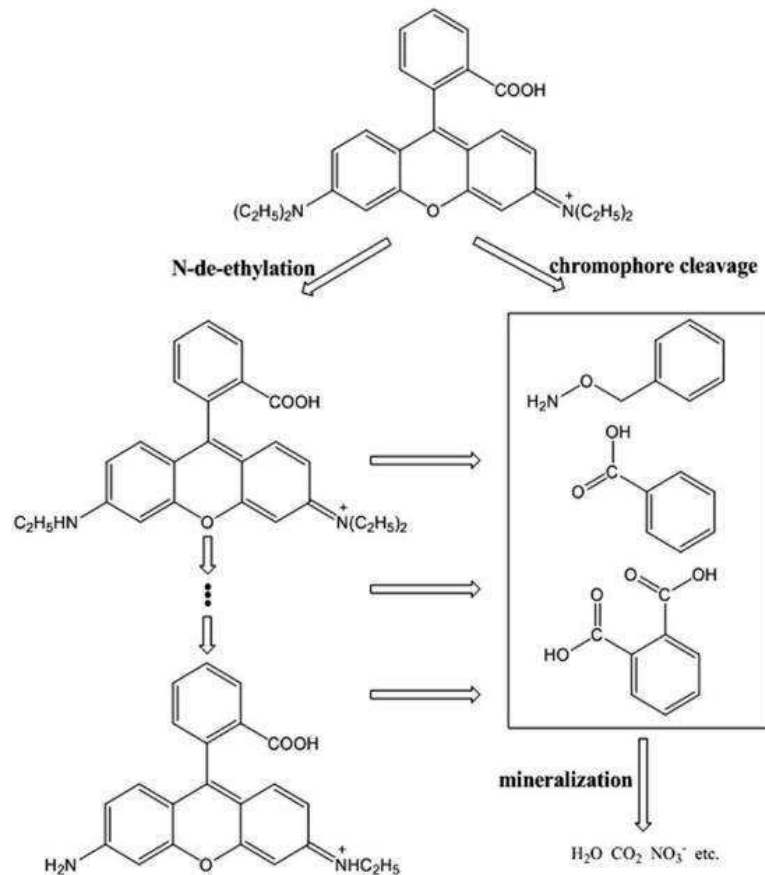


Figura 6. Mecanismo de degradación de la RB (Liang *et al.*, 2020).

Los efectos crónicos de los colorantes, han sido estudiados ampliamente por varias décadas, por lo que es de vital importancia el implementar sistemas para la degradación de los mismos dentro de las aguas residuales industriales. Uno de los principales problemas del tratamiento de las aguas contaminadas con estos compuestos, es su naturaleza y estructura compleja del efluente y de los componentes que lo conforman, son difícilmente degradados por los métodos convencionales, tales como los tratamientos biológicos, esto debido a su cualidad recalcitrante y a su actividad inhibidora de los microorganismos presentes en los reactores. Por lo que una planta de tratamiento de agua comercial no es eficiente para la eliminación de este tipo de contaminantes (Mani *et al.*, 2018).

### **2.3. Métodos de remediación de agua residual**

Para remediar las aguas de los efluentes de la industria textil, se han utilizado una amplia variedad de técnicas para la eliminación de colorantes sintéticos en agua, como es la adsorción, coagulación, filtración, electrocoagulación, fotólisis, sonólisis, biodegradación, tratamientos de humedales, ozonización, fotocátalisis, etc. Estos procesos se pueden separar en dos, métodos separativos (físicos y fisicoquímicos) y métodos degradativos (químicos y biológicos) (Raza *et al.*, 2024). Los principales métodos, se presentan en la Figura 4. La gran mayoría de los métodos utilizados a nivel industrial para la eliminación de colorantes, son procesos de separación, los cuales tiene como desventaja, la generación de lodos en los que el colorante se encuentra concentrado, por lo que el tratamiento de estos genera un gasto extra en el proceso. Como alternativa se presentan los procesos avanzados de oxidación, en los que los procesos de degradación terminan en la mineralización de los contaminantes orgánicos, generando dióxido de carbono, agua y iones inorgánicos (Nidheesh *et al.*, 2018).

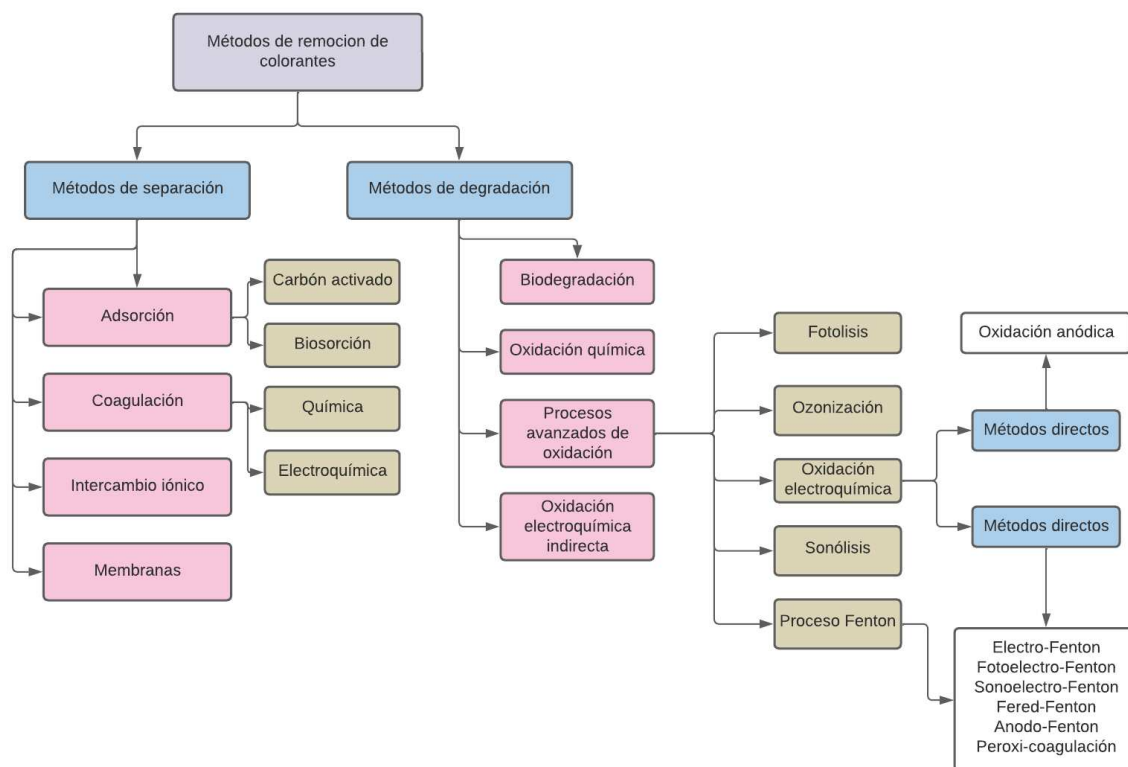


Figura 7. Métodos de remoción de colorantes (Adaptado de Nidheesh *et al.*, 2018).

## 2.4. Procesos avanzados de oxidación

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) son tecnologías emergentes que han sido poco aplicadas en nuestro país (Aguilar-Aguilar *et al.*, 2023). Este tipo de técnicas se usan para la remediación de aguas especiales y pueden ser fácilmente acopladas y combinadas entre ellas y con otros métodos convencionales, para conseguir una eficiencia mayor en la remoción de los contaminantes presentes en el medio (Gligorovski *et al.*, 2015).

Los PAO, se desarrollaron en la década de 1980, son tecnologías utilizadas para el tratamiento de contaminantes tóxicos a través de la generación de radicales altamente oxidativos, como es el ejemplo del radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), que se generan por medio de reacciones electroquímicas. El radical  $\cdot\text{OH}$ , puede reaccionar con los contaminantes orgánicos de manera eficaz, para su degradación, gracias a su

capacidad oxidativa, con un valor de potencial de oxidación de 2.8 E°/V vs SHE, los valores de otras especies oxidantes, se presentan en la Tabla 1. Además del radical hidroxilo, existen otros que se han descubierto recientemente que poseen una fuerte capacidad oxidativa como lo es, el radical sulfato ( $SO_4^{\bullet-}$ ) y el radical superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ). Se ha determinado tres reacciones principales para la degradación de estos compuestos orgánicos a través de los radicales libres. Reacción de adición, de extracción de hidrogeno y transferencia de electrones. En comparación con las tecnologías tradicionales de remediación de agua, los PAO tienen una mayor capacidad de oxidación, para llevar estos contaminantes a la mineralización (Liu *et al.*, 2021).

Tabla 1. Potenciales estándar de oxidación de algunos agentes oxidantes  
(Adaptado de Brillas *et al.*, 2009).

Oxidante	Reacción de reducción	E°/V vs SHE
Flúor	$F_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	3.05
Radical hidroxilo	$\bullet OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2.80
Anión radical sulfato	$SO_4^{\bullet-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	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
Cloro	$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36
Oxigeno	$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.23
Bromo	$Br_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.065

Los PAO presentan una amplia variedad de ventajas, entre las que se incluye la capacidad de transformar químicamente al contaminante, hasta llevarlo a la mineralización completa, por lo que normalmente no generan productos secundarios, que puedan llegar a necesitar un tratamiento extra, también son útiles para contaminantes específicos los cuales resisten otro tipo de tratamientos, como

son los biológicos. Sirven para tratar bajas concentraciones y llegan a consumir menos energía a comparación de otros métodos, como son la incineración (Kumari & Kumar, 2023).

Existe una amplia variedad de PAO, dependiendo de la forma en la que se genera el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), algunos son la oxidación química, los proceso Fenton y sus variantes, fotoquímicos, procesos fotocatalíticos, redox y sonólisis entre otros (Nidheesh & Gandhimathi, 2012).

### 2.5. Electro-Fenton

Uno de los procesos más reportados por los que se puede obtener el radical hidroxilo es el uso del reactivo Fenton, el cual está basado en la transferencia de electrones entre peróxido de hidrógeno y un catalizador metálico como el hierro, para producir el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ). Esta reacción es catalizada por la regeneración de los iones ferrosos, que se debe a la reducción de las especies férricas, véase en la Ecuación 1 (Babuponnusami & Muthukumar, 2012).



El uso de este reactivo presenta algunos inconvenientes debido al costo y la dificultad que implica la manipulación del peróxido de hidrógeno y a la naturaleza inestable de los mismos radicales. Por lo que el uso del proceso electro-Fenton es de gran utilidad ya que esta tecnología se basa en la generación *in-situ* del radical hidroxilo a través de procesos impulsados electrónicamente. Debido al uso de electrodos como reactivo principal junto con catalizadores no tóxicos, estos procesos son considerados tecnologías amigables con el ambiente y sostenibles (Ghjeer & Abbar, 2023). Los sistemas electro-Fenton se pueden clasificar en dos, homogéneos y heterogéneos, dependiendo de la naturaleza del cátodo y el catalizador. Los procesos homogéneos consisten en una celda electroquímica única, la cual usa un sistema de dos electrodos, un ánodo y un cátodo, bajo una corriente eléctrica constante, el modelo común de una celda de este tipo, se encuentra ilustrado en la Figura 8. En este tipo de sistemas se asegura el transporte

de los electrodos con ayuda de un sistema de agitación vigorosa. Una de sus principales ventajas es la generación continua del peróxido de hidrógeno, mediante la reducción de oxígeno, vía dos electrones, véase la Ecuación 2, el cual se inyecta en el sistema por medio del cátodo de carbono, bajo la siguiente reacción (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

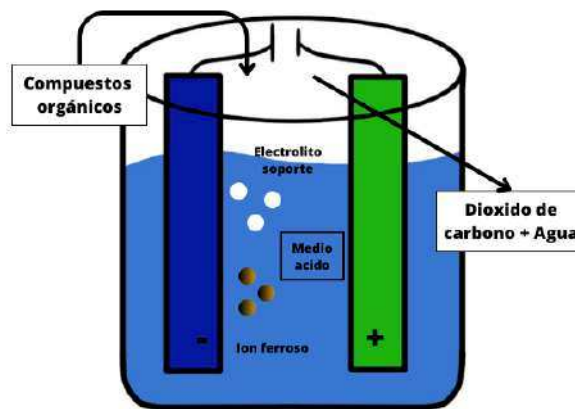


Figura 8. Diseño de una celda electroquímica para electro-Fenton (Adaptada de Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

## 2.6. Cavitación acústica

La cavitación es la formación y actividad de burbujas en un fluido, las cuales son sometidas a diferentes estímulos de expansión y compresión, estas burbujas normalmente se encuentran suspendidas en el fluido o atrapadas en la superficie de pequeñas partículas suspendidas en el mismo, pueden contener algún gas que se encuentre disuelto en el fluido o vapor del mismo. El incremento de la temperatura permite que estas burbujas colapsen y generen un fenómeno de vaporización al generar ondas de choque, las cuales aumentan la presión y la

temperatura del sistema, alcanzando parámetros de 0.1 GPa y 5000K, respectivamente (Gilpavas *et al.*, 2018).

La cavitación se puede clasificar por la forma en la que esta es producida, como son la acústica, hidráulica y por láser, siendo la de interés para el estudio, la cavitación acústica. Esta se produce cuando en un sistema estacionario se hacen incidir ondas de sonido a través del fluido, en un rango específico de frecuencia, conocido como ultrasonido, el cual se encuentra por encima de 20 kHz, se puede dividir en dos rangos, de alta frecuencia que van de 2 a 10 MHz y de baja frecuencia de 20 kHz a 2 MHz, el cual es el rango en donde se produce la cavitación en líquidos (Ojha *et al.*, 2017).

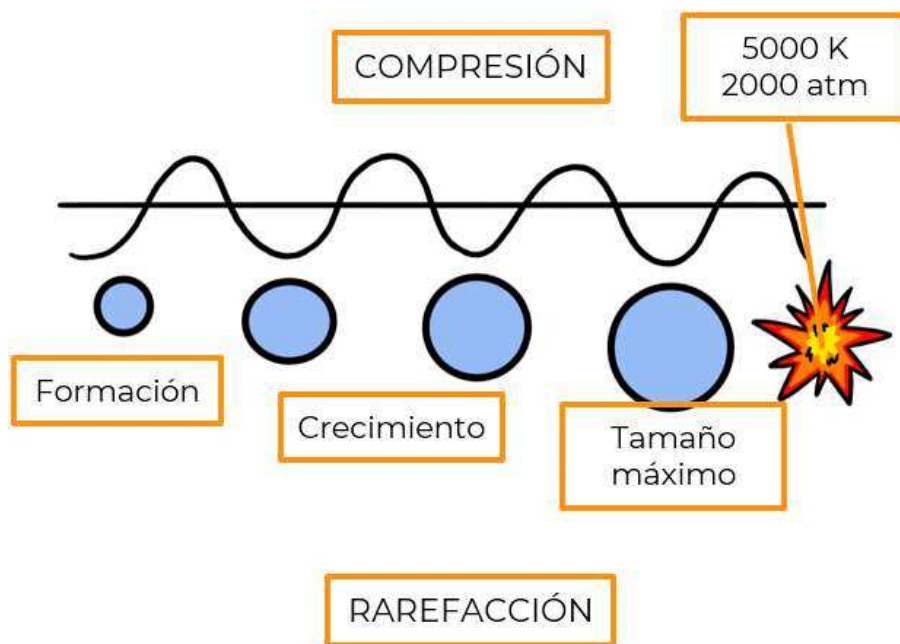


Figura 9. Proceso de cavitación adaptado de (Young, 1999).

El proceso por el que estas burbujas se generan se expande y contraen, depende directamente de la amplitud de la onda y del ciclo de la misma, cuando se aumenta la amplitud de la onda, se produce una baja en la presión local del fluido, lo que genera el crecimiento de pequeñas burbujas, las cuales crecen y se contraen con

el movimiento de las ondas sonoras. En el momento del colapso de la burbuja se libera una gran cantidad de energía cinética, que se acumula con cada compresión y expansión de la misma en forma de energía potencial, por acción de las ondas de sonido, dicho proceso puede observarse en la Figura 9., (Young, 1999).

La cavitación puede darse sobre la periferia de un límite sólido, la cual también es conocida como cavitación heterogénea, cuando las burbujas implosionan, al estar tan cerca una de otra sobre la superficie, se produce una reacción en cadena, que acelera el proceso de liberación de energía y a su vez golpea la superficie a alta velocidad, lo que produce una serie de efectos complementarios como son la generación de micro flujos y micro turbulencias, que ayudan en la agitación del medio (Aganin & Khismatullina, 2023). Este es un fenómeno complejo, ya que presenta numerosos parámetros, como son la saturación del gas, la frecuencia, la temperatura, entre otros, por lo que requiere que estos sean ajustados cuidadosamente y controlar los posibles factores que puedan interferir en el mismo. Knapp *et al.*, informó en 1955 que, durante un ciclo acústico, solo una de las 30,000 burbujas generadas, se encontraron lo suficientemente cerca de la superficie sólida (Virot *et al.*, 2010).

Las microburbujas producidas en la superficie y en el seno de la solución, por la cavitación acústica, pueden producir radicales (HO•), en consecuencia, del colapso y a las condiciones extremas que se crean entre el solvente y los gases disueltos en el medio. Estos radicales, entre ellos el radical hidroxilo, se acumula en la periferia de la burbuja al momento de implosionar, aumentando la probabilidad de contacto entre el radical y los compuestos orgánicos presentes en el medio (Peng *et al.*, 2022). Véase en la Ecuación (3) y (4), las dos reacciones principales para la generación de radicales a partir de las ondas de ultrasonido.





## 2.7. Sonoelectroquímica

Se conocen de antemano los beneficios que la cavitación y los sistemas de ultrasonido que la generan, puede tener sobre una infinidad de reacciones químicas, mejorando la cinética de estas (Fattoum *et al.*, 2022). En investigaciones recientes se utiliza el término de sonoelectroquímica, la cual utiliza los procesos electroquímicos que ya hemos mencionado en los apartados anteriores acoplados a sistemas de ultrasonido específicos, para mejorar los sistemas. Esta tecnología es usada para la síntesis de moléculas orgánicas, nanomateriales, películas delgadas y otras aplicaciones en el área de la energía y ambientales (Mason *et al.*, 1990).

El uso del ultrasonido en los procesos electroquímicos se lleva a cabo con la ayuda de equipos específicos, como son los baños sónicos o las sondas electroquímicas, estos sistemas tienen una amplia variedad de factores que puede verse influenciados por el uso del ultrasonido sobre el electrodo, como son el aumento en la tasa de transporte de materia, la disminución de los proceso de adsorción en el electrodo, un aumento en la velocidad de reacción, la desgasificación de la superficie del electrodo, una limpieza eficiente de los electrodos y mejora los mecanismos de reacción de la producción de radicales hidroxilos por el proceso de cavitación (Zhou *et al.*, 2022). Entre las principales desventajas y retos para llevar a cabo experimentos de sonoelectroquímica, se encuentran, el diseño de la celda, posicionamiento de electrodos y distancia entre el sonotrodo y el electrodo principal. En la Figura 8 se muestra una de las posibles configuraciones en las que este tipo de sistemas se acoplan entre ellos (Theerthagiri *et al.*, 2020).

La elección del electrodo de trabajo es uno de los factores para tomar en cuenta en la implementación de los procesos sonoelectroquímicos, ya que debe de poseer, estabilidad química y física, resistencia a la corrosión, una alta conductividad eléctrica, una capacidad catalítica alta y bajo costo de producción, entre otros. Bajo estas condiciones, los materiales derivados del carbono, son una opción asequible y viable, para llevar a cabo dichos procesos sonoelectroquímicos (Patidar &

Srivastava, 2021). De la misma manera, se debe de tomar en consideración el diseño del reactor y su modo de operación, así como las condiciones de operación, como son la intensidad del ultrasonido, el tiempo de incidencia y la frecuencia de la onda, ya que de esto dependerá el tamaño de la burbuja, el tiempo de colapso y la energía liberada en el proceso (Ang *et al.*, 2022).

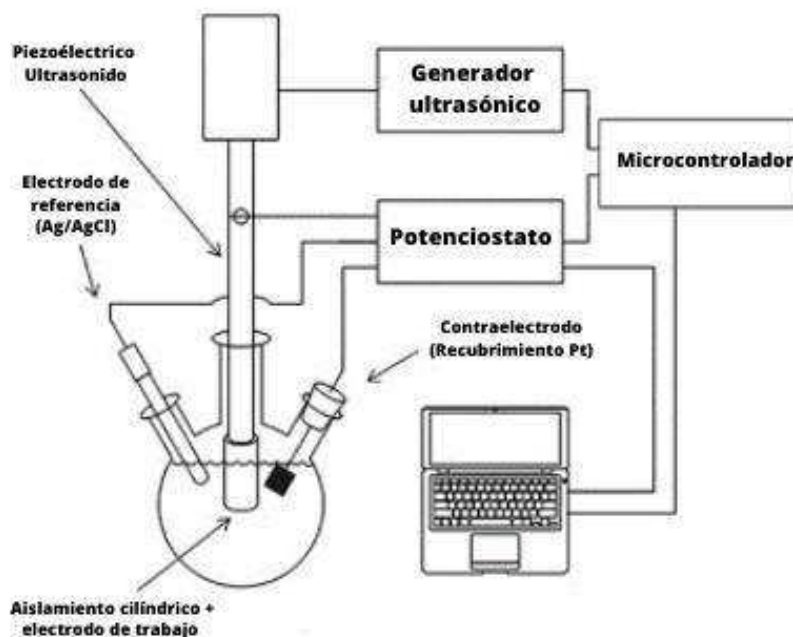


Figura 10. Diseño convencional de un sistema de sonoelectroquímica, adaptado de (Theerthagiri *et al.*, 2020).

Los procesos sonoelectroquímicos poseen ventajas sobre otros PAO para la remediación de compuestos orgánicos persistentes, que no pueden ser degradados con facilidad por procesos tradicionales ni por procesos avanzados de oxidación de manera individual (Holt *et al.*, 2001). En este tipo de procesos, se facilita la transferencia de masa, mantienen la actividad de los electrodos y son capaces de tratar una amplia gama de contaminantes en altas y bajas concentraciones. Lo cual genera que los procesos sonoelectroquímicos sean una tecnología segura y eficaz

(Schneider *et al.*, 2008). Este efecto es promovido por la cavitación, debido a las ondas de choque, la turbulencia y los microjets, los cuales alcanzan velocidades superiores a  $100 \text{ ms}^{-1}$ , reduciendo el grosor de la capa de difusión y ayudar a la activación de la superficie del electrodo, lo que hace que la transferencia de materia sea mejor y aumenta la corriente electrolítica (Ren *et al.*, 2013).

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo general**

- Analizar un sistema electroquímico asistido por cavitación sónica en el proceso de generación de especies oxidantes y comprender la interacción existente entre la naturaleza química del contaminante y la interfase del sistema sonoelectroquímico.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Diseñar y caracterizar una celda electroquímica en la que sea posible acoplar los procesos electro-Fenton y de cavitación acústica.
- Determinar el efecto individual de la cavitación acústica, sobre la decoloración de tres colorantes, azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B a dos valores de pH.
- Evaluar el efecto individual del proceso electro-Fenton en la degradación de tres colorantes, azul de metileno, naranja de metilo y rodamina B a dos valores de pH diferentes.
- Implementar el sistema electroquímico asistido por cavitación acústica y analizar las interacciones entre el sistema sonoelectroquímico y los colorantes, para identificar las condiciones que controlan el proceso de degradación.

## **4. METODOLOGÍA**

### **4.1. Sitio de estudio**

El presente trabajo se realizó en las instalaciones del Centro de Investigación en Química para la Economía Circular (CIQEC) en la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro.

### **4.2. Diseño de la celda electroquímica asistida por cavitación acústica**

La celda sonoelectroquímica utilizada consto de dos partes, el sistema electroquímico y el sonoquímico. La celda se construyó a partir de un recipiente de vidrio Pyrex, con las siguientes dimensiones: 15 cm de diámetro y 9 cm de alto, con una capacidad máxima de 400 mL y un volumen de trabajo de 150 mL.

En la Figura 11, se observa el diagrama del sistema sonoelectroquímico, en el que la parte electroquímica, consiste de un arreglo de tres electrodos, compuestos por un electrodo de trabajo de fieltro de grafito (FG), un electrodo de referencia de  $\text{Ag} | \text{AgCl}$  y un contraelectrodo de platino (Pt), los cuales se encuentran conectados a un potencióstato marca Admiral Instruments, modelo Squidstat Plus. La parte sonoquímica, consto de un sonotrodo marca Hielscher modelo UP200Ht, con una potencia máxima de 200 W y una frecuencia de 26 kHz. La celda se encuentra dentro de un baño térmico, para controlar la temperatura en la prueba y en agitación constante a 180 rpm en un mini plato agitador magnético, marca JOANLAB modelo MS5s, con burbujeo constante de oxígeno (Ang *et al.*, 2022b).

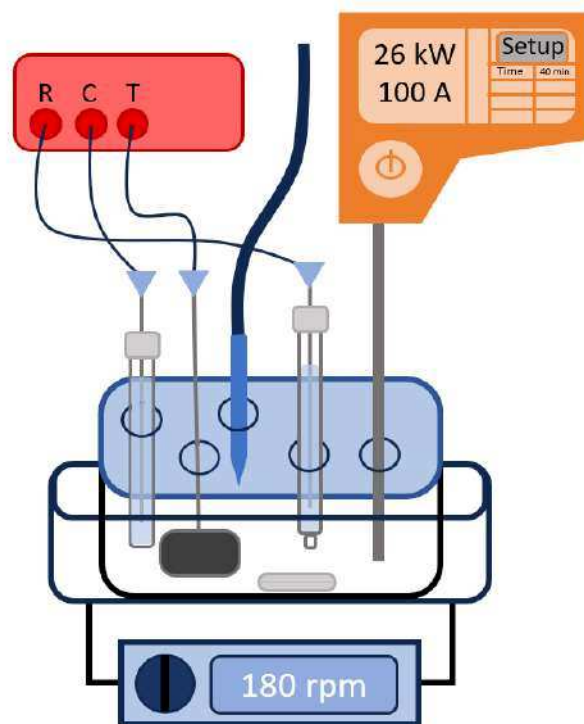


Figura 11. Modelo propuesto para la celda electroquímica del presente trabajo, creación propia.

#### 4.3. Pretratamiento del FG

Se utilizó FG utilizado como electrodo de trabajo, que fue sometido a un pretratamiento. Este tratamiento consistió en un lavado previo con agua corriente, a continuación, se colocó por 24 h en una solución de ácido nítrico al 5% v/v, para realizar una limpieza interna. Posteriormente, se llevó a un segundo lavado con agua destilada y se secó en un horno a 120 °C por 24 h, esto para tener el material seco y listo para ser utilizado (Shakeel *et al.*, 2020).

#### 4.4. Caracterización electroquímica del FG

Para caracterizar el electrodo de trabajo y el sistema se llevaron a cabo pruebas específicas, que se describen a continuación.

La determinación del rango de electroactividad del material, se realizó con la técnica de voltamperometría cíclica, haciendo uso de un sistema electroquímico de tres electrodos mediante un potenciostato marca Admiral Instruments, modelo Squidstat Plus. Los tres electrodos utilizados son: FG como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag|AgCl y un contraelectrodo de Pt, esto en una solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentración de 0.1 M como electrolito soporte a un valor de pH de 3. Se realizó una serie de pruebas en presencia de una atmosfera de nitrógeno y oxígeno en un rango de potencial del electrodo con respecto al electrodo de referencia de -1.5 V a 0.6 V, a una velocidad de barrido de 10 mV s<sup>-1</sup> (Rusling & Suib, 1994). 1994

Posteriormente, para la determinación del área electroactiva (AE) del FG, se utilizó la metodología de capacitancia de doble capa, la cual consiste en la imposición de un potencial de electrodo dentro de la región donde solo se lleva a cabo la carga de la doble capa, donde se observan los fenómenos capacitivos. Para determinar la capacitancia se realizó una serie de voltamperometrías cíclicas, con la ayuda de un potenciostato marca Admiral Instruments, modelo Squidstat Plus, en un rango de ±10 mV con respecto al potencial de circuito abierto, el cual es el potencial de la celda en estado estacionario. Estas pruebas se realizaron a diferentes velocidades de barrido en las que se observara un comportamiento lineal en los voltamperogramas (1-10 mV s<sup>-1</sup>). A continuación, se graficó la corriente capacitiva, la cual es la sumatoria de la corriente anódica y catódica contra la velocidad de barrido. Cada una de las pruebas se realizó por triplicado para obtener la media de los datos y la desviación estándar de cada uno de ellos (Treviño-Reséndez *et al.*, 2023).

#### **4.5. Cuantificación de peróxido de hidrógeno sonoelectrogenerado**

La determinación de la concentración de peróxido de hidrogeno generado con el sistema sonoelectroquímico se determinó con la metodología de Eisenberg, (1943). Esta metodología se refiere a una determinación colorimétrica en el rango del

espectro visible, por lo que para la medición de la absorbancia se utilizó un espectrofotómetro marca Hach modelo DR6000, en una longitud de onda de 408 nm. Para dichas pruebas se realizó una curva de calibración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por triplicado. Se preparó una solución de concentración conocida de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  para usarla como solución madre para preparar los puntos de la curva en un rango de concentración de 5 a  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . A continuación se elaboró el reactivo para la prueba colorimétrica, preparando 100 mL de ácido sulfúrico al 1 M y se agregó 0.7801 g de sulfato de titanio (IV), se agitó constantemente hasta que el compuesto se encontró completamente disuelto. Se tomó una alícuota de 5 mL de cada punto de la curva y se agregó 1 mL de la solución de sulfato de titanio, para su subsecuente determinación en el espectrofotómetro (Eisenberg, 1943).

Para la determinación de peróxido de hidrógeno en la celda sonoelectroquímica diseñada, se montó el sistema electroquímico de tres electrodos, conectados a un potenciostato marca Admiral Instruments, modelo Squidstat Plus, con un electrodo de referencia de  $\text{Ag} | \text{AgCl}$ , un contraelectrodo de Pt y un electrodo de trabajo de FG, utilizando un buffer de sulfatos a pH 3, compuesto por sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), a su vez añadiendo 8 mL de sulfato de hierro ( $\text{FeSO}_4$ ) y el sistema ultrasónico, un sonotrodo marca Hielscher modelo UP200Ht, en la celda de vidrio con un volumen de trabajo de 150 mL. El sistema acoplado se agitó y se proporcionó una fuente de oxígeno de manera constante, durante los 60 min que se llevó a cabo la prueba (Islam *et al.*, 2019).

La generación de peróxido de hidrógeno se determinó a un valor de potencial de 0.8 V con respecto al electrodo de referencia de  $\text{Ag} | \text{AgCl}$ . Tomando una alícuota de 2.5 mL cada 15 min, se agregaron 2.5 mL de agua desionizada, para la dilución de la misma y poder medirla de manera eficiente en el espectrofotómetro. A la muestra se le agregó 1 mL del reactivo de sulfato de óxido de titanio, para su determinación. Finalmente, se determinó la concentración de peróxido de hidrógeno, sonoelectrogenerado con ayuda de la curva de calibración antes realizada (Medel *et al.*, 2020).



#### **4.6. Determinación cualitativa del radical hidroxilo (HO•)**

La determinación cualitativa del radical hidroxilo se realizó indirectamente con la ayuda de un compuesto conocido como captor de radicales. Para la determinación del radical hidroxilo se preparó una solución de cumarina de concentración, 0.4 mM usando como solvente el buffer de sulfatos a pH 3 y añadiendo 8 mL de FeSO<sub>4</sub> a una concentración de 0.5 mM, utilizado para las anteriores pruebas. A continuación, se añadió esta solución a la celda sonoelectroquímica y se realizó la de determinación por 40 min, tomando 7 alícuotas de 5 mL, a los 0, 5, 10, 15, 20, 30 y 40 min. Este experimento se realizó aplicando ambos estímulos, el ultrasónico y el electroquímico. Las alícuotas se diluyeron a 10 mL, para realizar la determinación con ayuda de espectrofotómetro de fluorescencia marca AGILENT modelo Cary Eclipse, a una longitud de onda de excitación de 346 nm, un rango de barrido de 390 a 600 nm y un Split de 5 nm (Wafi *et al.*, 2021).

#### **4.7. Determinación del efecto individual de la cavitación acústica**

Se realizó la determinación del efecto individual de la cavitación acústica en la decoloración, haciendo uso del sistema sonoelectroquímico descrito en el apartado 4.3 y representado en la Figura 12., solo aplicando el estímulo mecánico de la cavitación acústica a una frecuencia de 26 kHz, utilizando un sonotrodo marca Hielscher modelo UP200Ht.

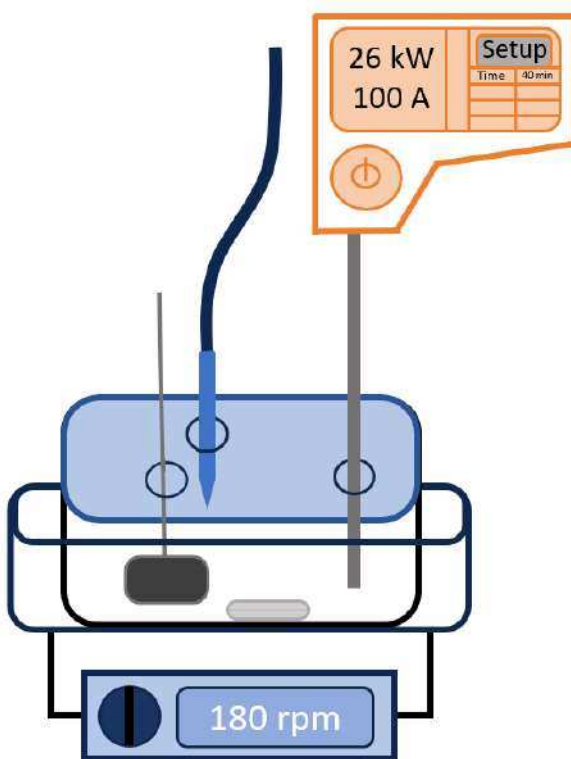


Figura 12. Sistema sonoquímico.

Las pruebas se realizaron con los tres contaminantes problema AM, NM y RB a una concentración de  $10 \mu\text{M}$ , utilizando un buffer de sulfatos para ambos valores de pH, con burbujeo constante de oxígeno durante toda la prueba y agitación constante de 800 rpm. Los experimentos tuvieron una duración de 40 min, cada 5 min se tomó una muestra de 1 mL de la celda, la cual se colocó directamente en una celda de cuarzo de capacidad de 1.5 mL (Shestakova *et al.*, 2016).

A continuación, se midió cada muestra inmediatamente después de ser tomada, en un espectrómetro UV-Vis marca Hach modelo DR6000 a la longitud de onda específica para cada colorante. Siendo de 664 para el AM, 485 nm para el NM y 550 nm para la RB. Cada experimento se realizó por triplicado, para asegurar la repetibilidad y determinación de valores cinéticos correspondientes a los sistemas (Kapoor *et al.*, 2022).

#### 4.8. Determinación del efecto individual del sistema electro-Fenton

Para la determinación del efecto individual del efecto electroquímico, se usó la celda descrita en la sección 4.3, con un sistema de tres electrodos conectados a un potenciostato marca Admiral Instruments, modelo Squidstat Plus, con un electrodo de trabajo de FG, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag|AgCl, dicho sistema se encuentra descrito en la Figura 13.

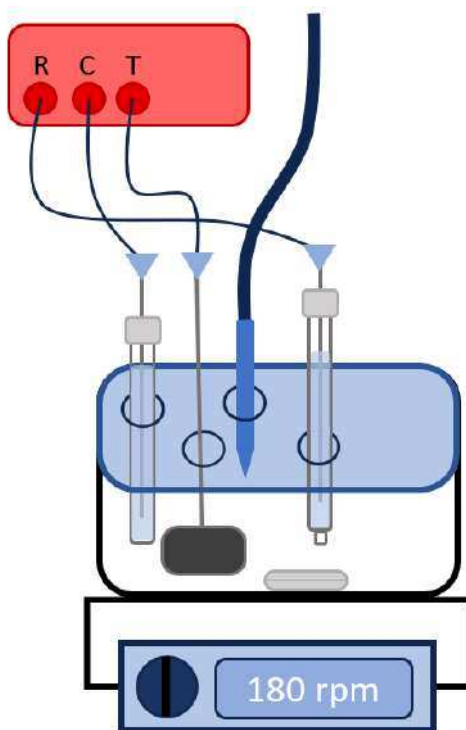


Figura 13. Sistema electroquímico.

Las pruebas se realizaron con los tres contaminantes problema AM, NM y RB a una concentración de  $10 \mu\text{M}$ , utilizando un buffer de sulfatos para ambos valores de pH y agregando 8 mL de una solución de una concentración de 0.5 mM de  $\text{FeSO}_4$ , con burbujeo constante de oxígeno durante toda la prueba y agitación constante de 800 rpm a un potencial de electrodo de 0.8 V. El tiempo de duración de cada prueba fue

de 40 min, cada 5 min se tomó una muestra de 1 mL de la celda, la cual se colocó directamente en una celda de cuarzo de capacidad de 1.5 mL (Q. Wang *et al.*, 2019).

A continuación, se midió cada muestra en el momento de ser tomada, en un espectrómetro UV-Vis marca Hach modelo DR6000 a la longitud de onda específica para cada colorante, siendo de 664 para el AM, 485 nm para el NM y 550 nm para la RB (Lahkimi *et al.*, 2007).

#### **4.9. Implementación del proceso sonoelectroquímico de tres colorantes AM, NM y RB, a tres diferentes valores de pH**

Para la implementación del proceso sonoelectroquímico para la decoloración de los colorantes se utilizó el sistema sonoelectroquímico completo, con ambos estímulos combinados. El sistema se describe en la Figura 11., en la que se puede observar la parte sonoquímica en la que tenemos un sonotrodo marca Hielscher modelo UP200Ht el cual aplico una frecuencia de 26 kHz al sistema y la parte electroquímica con un arreglo de tres electrodos conectados a un potencióstato marca marca Admiral Instruments, modelo Squidstat Plus y aplicando un potencial de electrodo de 0.8 V (Labiadh *et al.*, 2019).

Las pruebas se realizaron con los tres contaminantes problema AM, NM y RB a una concentración de 10  $\mu$ M, utilizando un buffer de sulfatos para ambos valores de pH y agregando 8 mL de una solución de una concentración de 0.5 mM de  $\text{FeSO}_4$ . Cada prueba se realizó con burbujeo constante de oxígeno y agitación constante de 800 rpm.

El tiempo de duración de cada prueba fue de 40 min cada 5, se tomó una muestra de 1 mL de la celda, la cual se colocó directamente en una celda de cuarzo de capacidad de 1.5 mL. A continuación, cada muestra fue analizada en el momento de la recolección utilizando un espectrómetro UV-Vis de la marca Hach, modelo DR6000, ajustado a la longitud de onda específica para cada colorante. Las longitudes de onda seleccionadas fueron 664 nm para el colorante AM, 485 nm para el colorante NM y 550 nm para el colorante RB. Cada experimento se llevó a cabo

en triplicado para asegurar la fiabilidad de los resultados, permitiendo así la obtención de datos estadísticos significativos. Estos datos fueron posteriormente utilizados para realizar representaciones gráficas y determinar los valores cinéticos correspondientes a los sistemas estudiados. Este enfoque triplicado no solo garantiza la precisión de los resultados, sino que también permite una evaluación más robusta de la cinética de los procesos analizados (Shestakova & Sillanpää, 2017).

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **5.1. Diseño y caracterización de la celda sonoelectroquímica**

En esta sección se presentan los resultados y la discusión del primer objetivo, siendo esta el diseño y la caracterización de la celda sonoelectroquímica en la que se realizaron las pruebas de decoloración de los contaminantes orgánicos elegidos.

#### **5.1.1 Diseño de la celda electroquímica**

La celda sonoelectroquímica se observa en la Figura 14., cuenta con el equipo para la generación del estímulo ultrasónico y la parte electroquímica. La celda consistió de un arreglo de tres electrodos, siendo el electrodo de trabajo de FG, un contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia de Ag | AgCl, en una celda de vidrio Pyrex, en la que se agregó el electrolito soporte a pH constante de 3 y 7, conseguido con la ayuda de un Buffer de sulfatos, esto para evitar las variaciones en el pH a lo largo de la prueba. Un aspecto a tomar en cuenta en el diseño, es la disposición de los electrodos y del sonotrodo, el cual es el equipo utilizado para la generación de la cavitación ultrasónica en el sistema sonoelectroquímico.

El sistema contó con un recipiente para el enfriamiento de la celda, para mantener la temperatura ambiente constante, durante los 40 min de la prueba. Conto con una tapa de plástico para el acomodo constante de los electrodos en cada experimento, contando con una ranura para el burbujeo constante de oxígeno y para la toma de muestra. Dicho arreglo se observa en la Figura 15., en la que se encuentra especificada la distribución del sistema.



Figura 14. Sistema sonoelectroquímico utilizado en cada prueba.

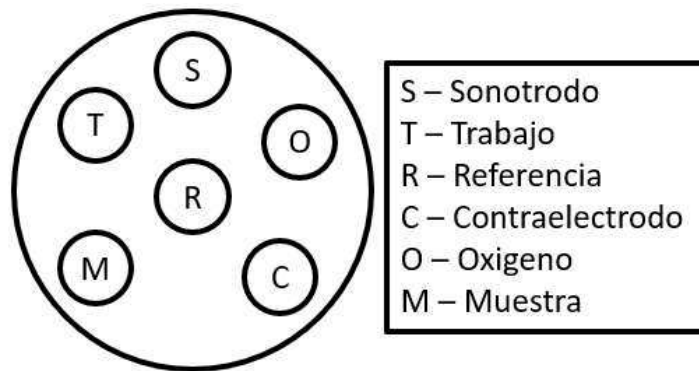


Figura 15. Distribución de las partes del sistema sonoelectroquímico.

### 5.1.2 Determinación de la actividad electroquímica del electrodo de trabajo

Se realizó, primeramente, la determinación de la actividad electroquímica del electrodo de trabajo, elaborado de FG. Esto para definir el potencial en el que se

lleva a cabo la reacción de reducción del oxígeno, vía dos electrones, para la producción de peróxido de hidrogeno, la reacción se muestra en la Ecuación 5., (Cordeiro-Junior *et al.*, 2020).



Esta reacción es la de principal interés, ya que es la precursora para llevar a cabo la producción del radical hidroxilo, el encargado de la decoloración de los colorantes seleccionados en el sistema.

La caracterización se realizó por medio de la técnica de voltamperometría cíclica de barrido en un rango de -1.6 V a 0.6 V vs Ag | AgCl, a un pH de 3 y electrolito soporte de sulfatos a una concentración de 0.1 mol L<sup>-1</sup>, se mantuvo en oxigenación constante durante 20 min, para saturar la solución y poder realizar la reducción del mismo. A su vez se realizó la prueba bajo las mismas condiciones, pero en una atmosfera inerte, burbujeando nitrógeno por 20 min, esto para observar el efecto del material sin la presencia de una concentración alta de oxígeno en la solución. El FG es usado como electrodo de trabajo debido a sus ventajas que son, su alta superficie, su estabilidad mecánica y su disponibilidad de sitios catalíticos en el mismo (Barranco *et al.*, 2023).

En la Figura 16, se observa el voltamperograma obtenido de la prueba anteriormente descrita. En la que, en color negro se indica el voltamperograma en presencia de O<sub>2</sub>. La señal característica de la reducción del oxígeno vía dos electrones, se encuentra localizada en la zona de reducción del diagrama con un valor de potencial de -0.8 V con respecto al electrodo de referencia de Ag | AgCl y un pico con intensidad de corriente de 0.13 A. El valor del potencial de reducción del O<sub>2</sub>, tiene a observarse en valores mayores a -0.7 V para materiales derivados del carbono, esto debido a las características del material, tales como su porosidad, derivado de las interacciones entre el material y las especies electroactivas y en cambios en la resistencia interna de la interfase (Lu *et al.*, 2021). La intensidad de

la señal nos permite conocer sobre la capacidad catalítica del material utilizado como electrodo de trabajo, de su capacidad de transferencia de electrones y de la capacidad del sistema de reducir el oxígeno vía dos electrones, bajo las condiciones establecidas (Alvarez-Paguay *et al.*, 2022).

La curva de color rojo se indica el voltamperograma en una atmosfera saturada de  $N_2$ , en la que podemos observar una señal de menor intensidad con un valor de 0.004 A, que se encuentra desplazada a la derecha en un valor de -0.6 V con respecto al electrodo de referencia. Dicha señal se identificó como la característica para la reacción de reducción del oxígeno, ya que, sobre la superficie del electrodo de trabajo, elaborado de FG, se encuentra la presencia de grupos orgánicos, que proporcionan una fuente de oxígeno para llevar a cabo la reducción del mismo (Salazar-López *et al.*, 2023).

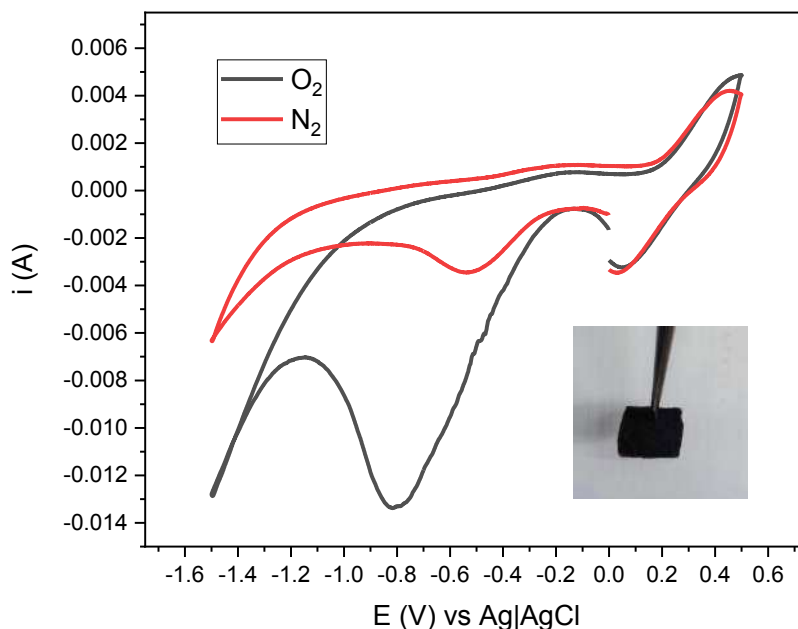


Figura 16. Voltamperograma cíclico del FG. Línea roja en presencia de  $N_2$ . Línea negra en presencia de  $O_2$ . Condiciones: pH 3,  $[Na_2SO_4] = 0.1$  M, flujo de gases constante.



La diferencia de intensidad que se observa en ambos voltamperogramas, se debe a la composición del medio y a la transferencia de electrones y a la capacidad catalítica del material, lo que se traduce en una alta corriente capacitiva lo que es congruente al tener una fuente constante de O<sub>2</sub> en la solución. Al igual el desplazamiento de la señal en un medio de N<sub>2</sub>, a una zona de menor sobrepotencial, se debe a la naturaleza porosa del material y a la de la reacción (Kinkelin *et al.*, 2024).

### 5.1.3 Determinación del área electroactiva

El área electroactiva, se calculó por el método de capacitancia de doble capa, la cual consiste en la aplicación de un potencial específico, dentro del rango en donde solo se lleva a cabo el cargado de la doble capa, donde solo existen fenómenos capacitivos. Para la determinación se realizó una serie de voltamperometrías cíclicas a una velocidad de entre 1 y 10 mV s<sup>-1</sup>, en un rango de ± 10 mV con respecto al valor obtenido de potencial de circuito abierto, siendo este el valor del potencial de la celda en equilibrio (Lukaszewski *et al.*, 2016).

En la Figura 16, se observan los voltamperogramas para cada una de las velocidades de barrido en un rango de potencial de 0.130 a 0.150 V, con respecto al electrodo de referencia de Ag|AgCl. Como se puede observar existe un incremento en la intensidad de la corriente capacitiva, conforme aumenta la velocidad de barrido, esto debido al cargado de la doble capa en la interfase electrodo-solución (Treviño-Reséndez *et al.*, 2023).

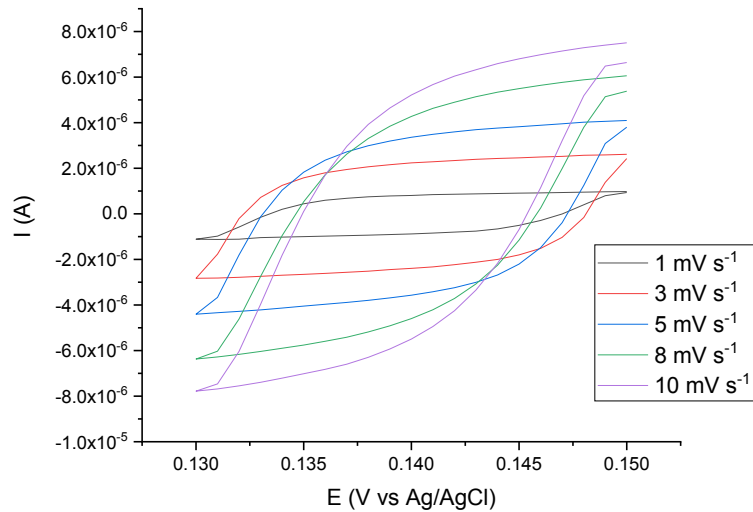


Figura 17. Voltamperograma cíclico del FG a diferentes valores de velocidad de barrido (1-10  $\text{mV s}^{-1}$ ). Condiciones: pH neutro,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$ .

A continuación, se graficó la corriente capacitiva ( $I_{CAP}$ ), la cual es el promedio de la corriente anódica y catódica (A), contra la velocidad de barrido ( $\text{V s}^{-1}$ ), en la que se obtiene una recta que se encuentra definida por la Ecuación 6 (Trasatti & Petrii, 1991).

$$I_{CAP} = \frac{dq}{dE} \frac{dE}{dT} = (C_{DL})(V_s) \quad (\text{Ecuación 6})$$

En la Figura 17, se observa la regresión lineal y la ecuación de la recta para los datos obtenidos. En la que la pendiente es igual a la capacitancia de doble capa ( $C_{DL}$ ), el valor obtenido fue de  $5 \times 10^{-4} \text{ F}$ .

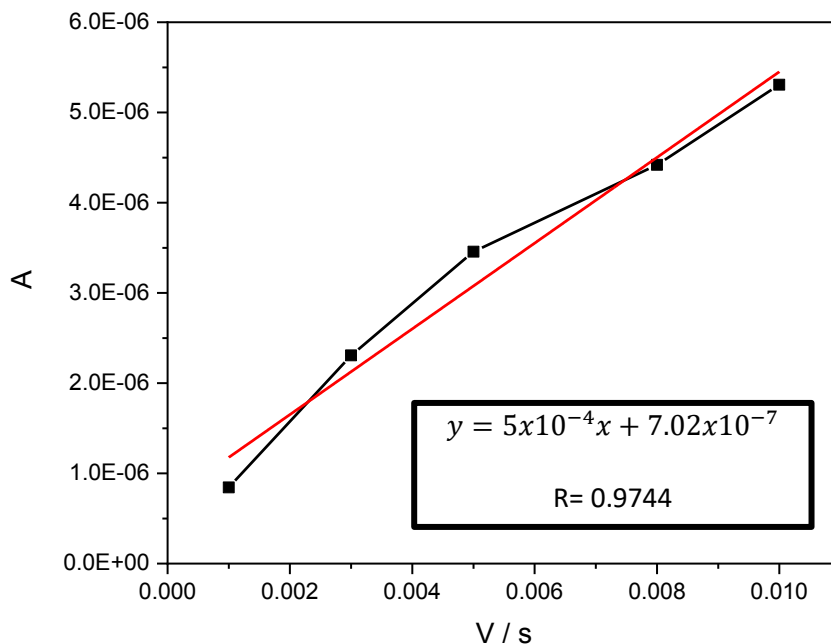


Figura 18. Regresión lineal y ecuación de la recta para la corriente capacitiva ( $I_{CAP}$ ) contra la velocidad de barrido ( $1-10 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Para estimar el área electroactiva, la capacitancia obtenida del FG fue dividida con respecto a un valor de referencia ( $C_{REF}$ ) del mismo material, véase en Ecuación 7 (Wang *et al.*, 2022). Obteniendo un valor de  $0.1901 \text{ cm}^2$ , el FG al ser un material amorfo y difícil de medir sus dimensiones de manera precisa, el valor de su área electroactiva se normalizó en relación al peso del material, que se encontraba en contacto con la solución electrolítica, siendo solo la interfase que se encuentra involucrada en las reacciones electroquímicas, obteniendo un peso de  $0.025 \text{ g}$ , obteniendo un valor del área electroactiva de  $7.604 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  el cual indica una alta porosidad y una superficie adecuada para llevar a cabo las reacciones electroquímicas deseadas (Pandolfo & Hollenkamp, 2006).

$$A_e = \frac{C_{DL}}{C_{REF}} = \frac{0.5 \text{ mF}}{2.63 \text{ mF cm}^{-2}} = 0.1901 \text{ cm}^2 \quad (\text{Ecuación 7})$$

#### 5.1.4 Determinación de electrogeneración catódica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A continuación, se realizó la determinación de la electrogeneración catódica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en el sistema sonoelectroquímico bajo condiciones de pH 3 y burbujeo de oxígeno constante, por una duración de 60 min. La curva de calibración en un rango de concentración de 0-30 mg L<sup>-1</sup>, bajo la metodología de Eisenberg (1943). La Figura 18., muestra el espectro de absorbancia para la identificación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

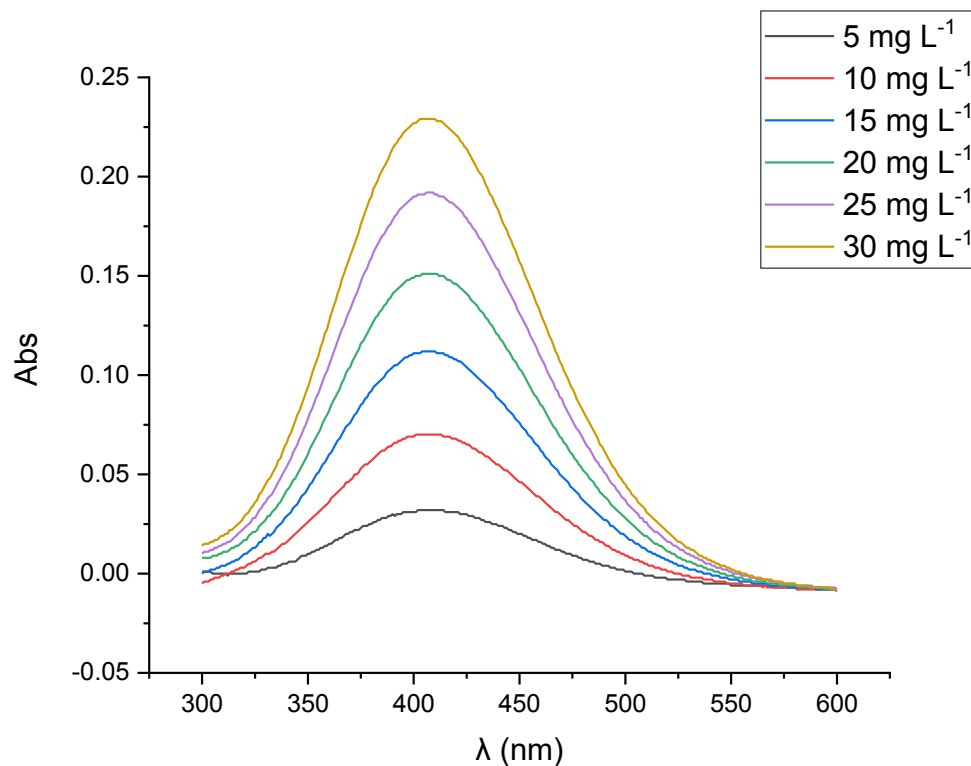


Figura 19., Espectro de absorbancia de x para la determinación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un rango de 300 – 600 nm y a valores de 5 a 30 mg L<sup>-1</sup>.

En la Figura 19., se observa la gráfica de la curva de calibración en la que se obtuvo la ecuación de la curva de cuantificación del peróxido de hidrógeno, obteniendo un valor del coeficiente de regresión lineal de 0.9998, que indica que nuestro método

es preciso y exacto, para la determinación de nuestro compuesto. Además, se obtuvieron los valores del límite de detección (LD) y el límite de cuantificación (LC), como parámetros de calidad.

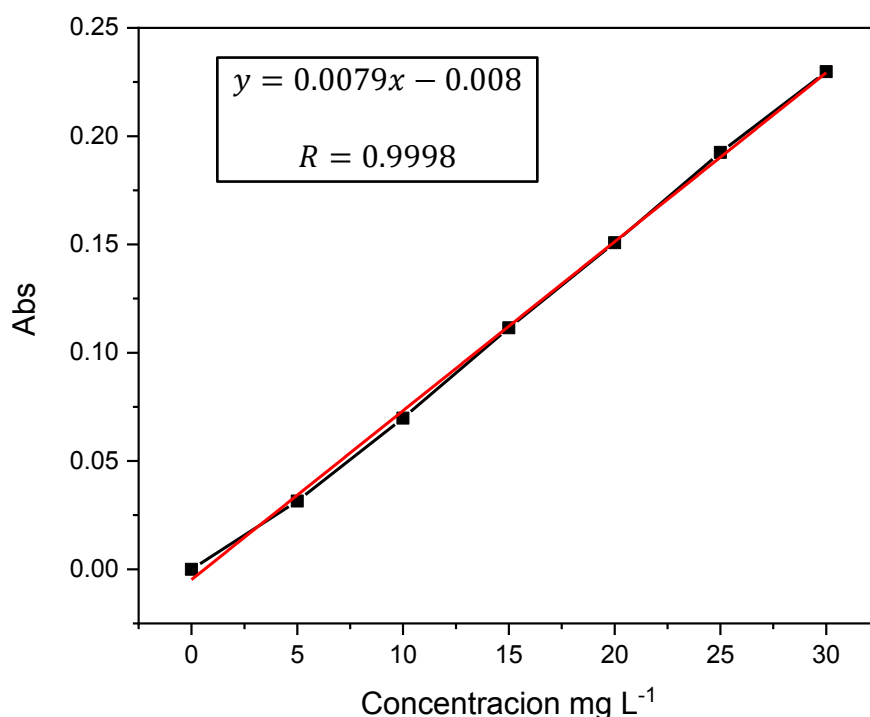


Figura 20. Curva de calibración y ecuación de la recta del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La Figura 20., muestra la concentración acumulada del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a lo largo de 60 min. Obteniendo una concentración máxima de 2.605 mMol L<sup>-1</sup>, la curva de electrogeneración presento un crecimiento exponencial a lo largo del tiempo de la experimentación, en un potencial de 0.8 V con respecto al electrodo de referencia de Ag | AgCl, en las condiciones ideales para la reducción de oxígeno presente en la solución a pH 3, para producir el peróxido de hidrogeno (Trench *et al.*, 2024).

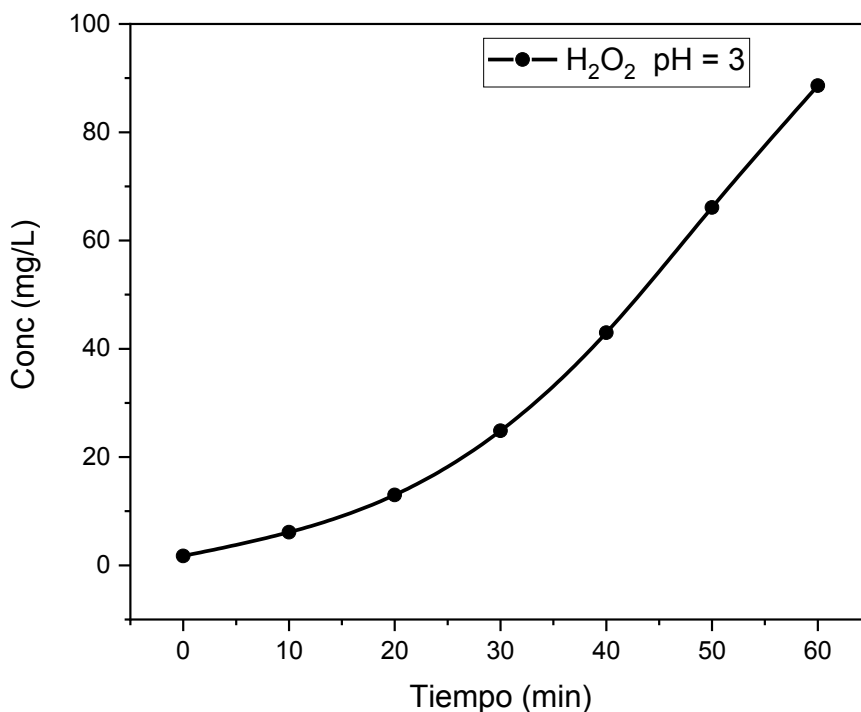


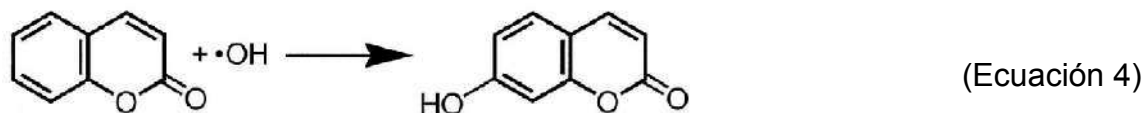
Figura 21. Electrogeneración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 60 min. Condiciones: pH 3, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.1 M, flujo constante de O<sub>2</sub>.

### 5.1.5 Caracterización cualitativa del •OH

Por último, en la caracterización de la celda sonoelectroquímica se determinó de manera cualitativa el radical hidroxilo (HO•), el cual se genera a partir de la reacción entre el peróxido de hidrogeno electro generado y una sal de Fe (II) presente en la solución.

La presencia de este radical se observó con ayuda de la cumarina, un compuesto que sirve como secuestrador del radical, esto debido al tiempo medio de vida del compuesto. El cual es usado debido a la limitada vida media del radical hidroxilo, el cual, al reaccionar con el mismo, produce un producto estable y a continuación puede ser medido por una técnica analítica específica. En el caso específico del radical hidroxilo, uno de los compuestos utilizados como captor por su facilidad es

la cumarina, la cual, al reaccionar con el radical hidroxilo, se obtiene como producto la 7-hidroxycumarina, la reacción se observa en la siguiente ecuación. El producto de la reacción puede ser identificado, gracias a sus cualidades de fluorescencia (Milenković *et al.*, 2020).



La prueba se realizó en un periodo de 40 min, que es la duración de las pruebas de decoloración de los compuestos orgánicos elegidos.

En la Figura 21., se observa el espectro de fluorescencia de la 7-hidroxycumarina, se puede observar un incremento de la intensidad de la señal conforme el tiempo avanza y alcanza un punto máximo en 40 min, en los que podemos observar un crecimiento constante de la misma. Con esto podemos suponer que el sistema sonoelectroquímico, produce de manera constante el radical hidroxilo el cual es el encargado de decolorar los colorantes a lo largo de toda la prueba, esto de forma cualitativa solamente (Xu *et al.*, 2020).

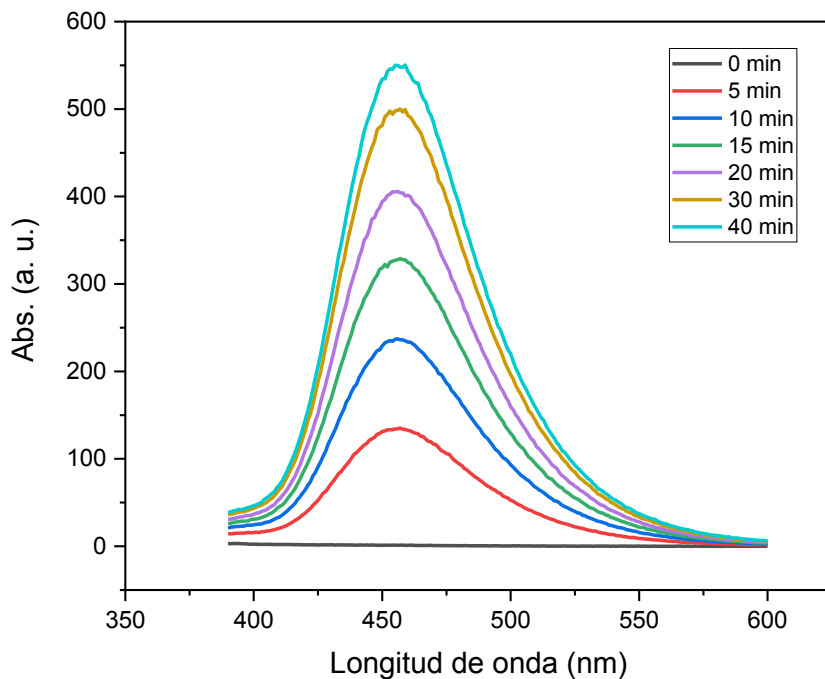


Figura 22. Espectro de fluorescencia de la 7-hidroxicumarina en un sistema sonoelectroquímico en diferentes tiempos. Condiciones: Buffer de sulfatos a pH 3, flujo constante de O<sub>2</sub>, [FeSO<sub>4</sub>] = 0.05 mM.

## 5.2. Sistema Sonoquímico (S)

Las curvas de calibración del AM, NM y RB, se encuentran en Anexos 1, junto con los parámetros de calidad correspondientes para cada una de ellas.

En la Figura 23., podemos observar el sistema sonoquímico para los tres contaminantes a dos valores de pH.



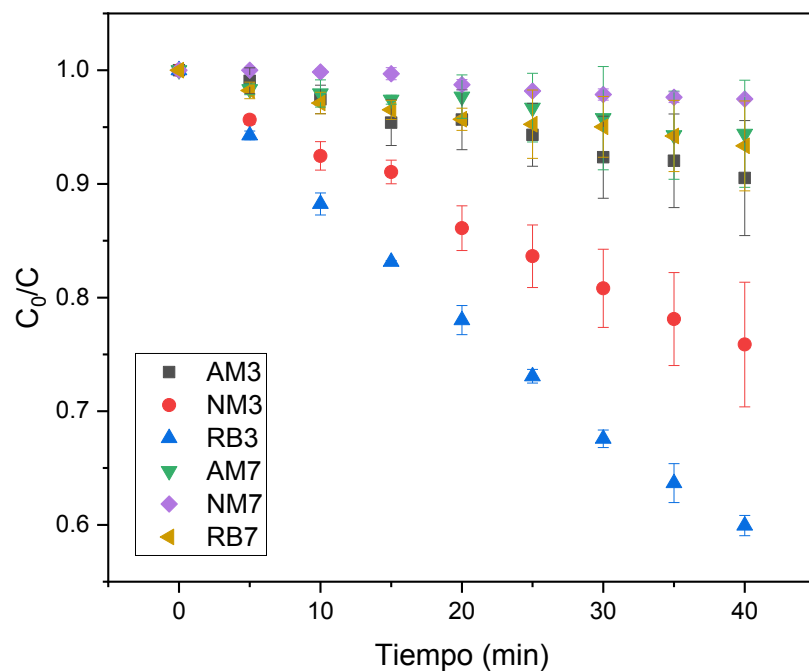


Figura 23. Sistema sonoquímico para los tres colorantes diferentes a pH 3 y 7. (Indicado con la abreviatura del colorante y a el valor de pH)

Se obtuvieron los porcentajes de decoloración para cada uno de los sistemas, los cuales se presentan en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2. Porcentajes de decoloración, sistema sonoquímico.

Combinación	Porcentaje Decoloración
AM3	9.48 %
NM3	24.13 %
RB3	40.06 %
AM7	5.58 %
NM7	1.12 %
RB7	6.65 %

La cavitación acústica aplicada en el sistema sonoquímico, genera ( $\text{HO}\cdot$ ) en bajas concentraciones, debido a la ruptura de la molécula de agua, en consecuencia, de las altas temperaturas y presiones, producidas por la implosión de las burbujas en solución, lo que produce un porcentaje de decoloración (Ozan *et al.*, 2024). Además, el ultrasonido promueve los fenómenos de adsorción sobre una superficie rugosa, como lo es el FG, lo que contribuye al porcentaje de decoloración (Naidji *et al.*, 2021).

Se puede observar una diferencia en el porcentaje de decoloración de los colorantes en relación al valor de pH, a valores ácidos, se observa un mayor porcentaje de decoloración, esto se debe a que el radical ( $\text{HO}\cdot$ ), presenta una mayor estabilidad en valores de pH ácido, ya que la presencia de radicales  $\text{H}^+$ , evita que estos se recombinen (Shokoohi *et al.*, 2023). Al igual se puede observar una diferencia en el porcentaje de decoloración resultante de la carga neta del colorante a cierto valor de pH, lo que afecta las interacciones electrostáticas entre la molécula del colorante y la superficie del electrodo. La RB es el colorante que presenta una mayor afinidad, en su forma mayoritaria de zwitteriano, esto se debe a que la superficie del FG cuenta con una gran variedad de grupos funcionales, lo que ayuda a que se dé una gran variedad de interacciones electrostáticas con el material (Bösl *et al.*, 2023).

### **5.3. Sistema Electroquímico (EF)**

En la Figura 24., podemos observar el sistema electroquímico para los tres contaminantes a dos valores de pH.

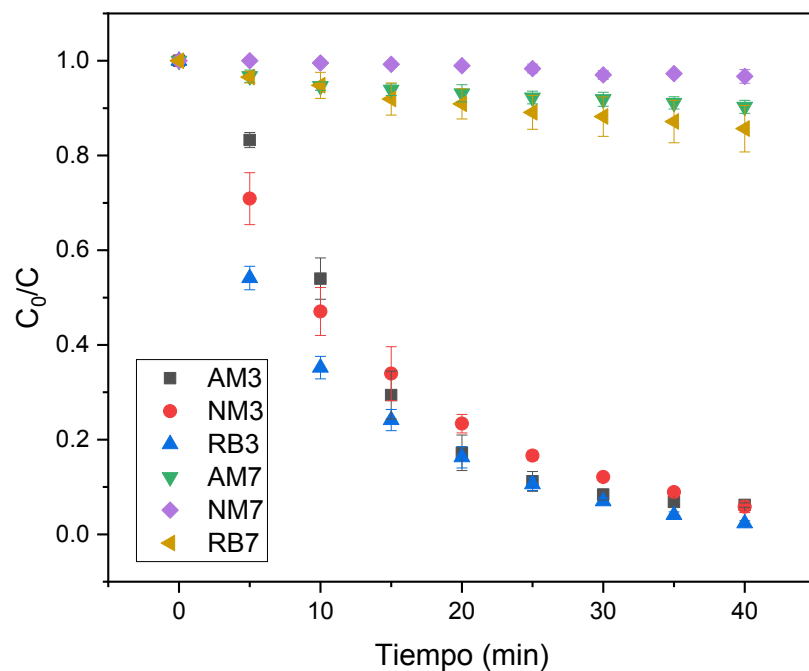


Figura 24. Sistema electroquímico para los tres colorantes diferentes a pH 3 y 7. (Indicado con la abreviatura del colorante y a el valor de pH)

Se obtuvieron los porcentajes de decoloración para cada uno de los sistemas, los cuales se presentan en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3. Porcentajes de decoloración del sistema electroquímico.

Combinación	Porcentaje Decoloración
AM3	93.81 %
NM3	94.17 %
RB3	97.65 %
AM7	9.70 %
NM7	3.29 %
RB7	14.32 %

En el sistema EF, se puede observar un comportamiento similar de las curvas de decoloración de los tres colorantes a valores de pH ácidos. Esto debido a la alta electrogeneración de  $H_2O_2$  y la producción de los radicales ( $HO\bullet$ ) por medio de la reacción Fenton, en presencia de  $Fe^{+2}$ . Un comportamiento similar se observa entre los colorantes a valores de pH neutros, los cuales presentan valores de decoloración menores, debido a que la producción del peróxido de hidrogeno por medio de la reducción del oxígeno vía dos electrones se ve limitada cuando no se encuentra a un pH ácido (Hakami *et al.*, 2024).

#### 5.4. Sistema Sonoelectroquímico (SEF)

En la Figura 25., podemos observar el sistema electroquímico para los tres contaminantes a dos valores de pH.

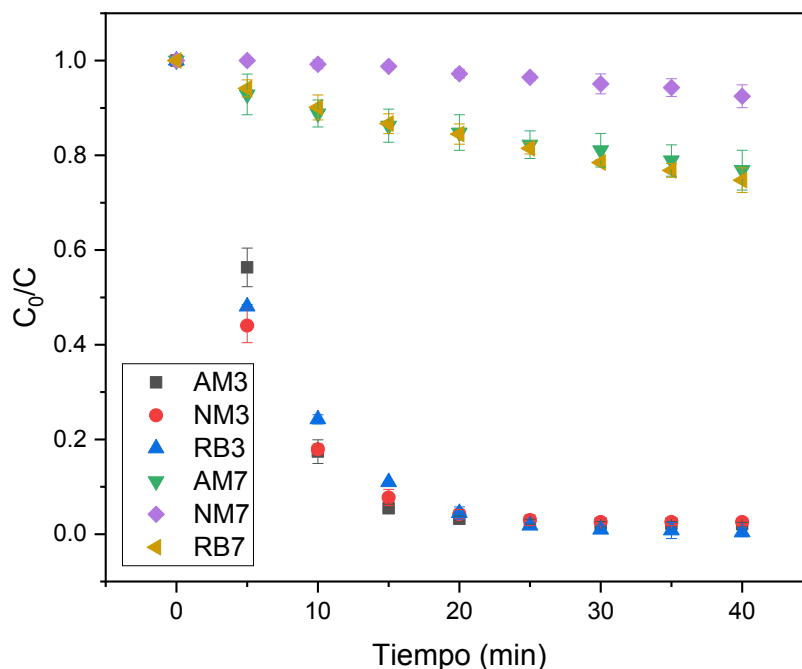


Figura 25. Sistema sonoelectroquímico para los tres colorantes diferentes a pH 3 y 7. (Indicado con la abreviatura del colorante y a el valor de pH)

Se obtuvieron los porcentajes de decoloración para cada uno de los sistemas, los cuales se presentan en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4. Porcentajes de decoloración del sistema sonoelectroquímico.

Combinación	Porcentaje Decoloración
AM3	97.91 %
NM3	97.41 %
RB3	99.62 %
AM7	23.13 %
NM7	7.5 %
RB7	25.24 %

En el sistema SEF se observa un porcentaje de degradación mayor a valores de pH ácido, debido a la reacción de electrogeneración del peróxido de hidrógeno, además se alcanzaron valores de decoloración en un menor tiempo a comparación del sistema EF (Walton *et al.*, 1996).

En ambos modelos a diferentes valores de pH, se puede observar que el sistema SEF, posee una mayor eficiencia de decoloración, en términos generales a comparación del sistema EF y S, en cada uno de los modelos, en la totalidad del tiempo que se realizó la prueba. Como hemos analizado y mencionado a lo largo del trabajo, la implementación de la cavitación, mejora la cinética de las reacciones, además de una serie de beneficios para las reacciones electroquímicas. Las ondas ultrasónicas, produce radical ( $\bullet\text{OH}$ ), además de promover la interacción en la interface del electrodo, así como la transferencia de masa ya que disminuye la capa de difusión en la interface del electrodo (Islam *et al.*, 2021).

### 5.5. Modelo cinético

Cada una de las curvas de decoloración se ajustó a un modelo cinético de primer orden, véase en la Ecuación 8, (Huang *et al.*, 2021). En la Tabla 5., se presentan los valores de la constante cinética (k) y el valor de  $R^2$ , para las curvas obtenidas

divididas por el tipo de proceso. La representación gráfica de los ajustes de primer orden se encuentra en los Anexos 1.

$$\ln \frac{A}{A_0} = kt \quad (\text{Ecuación 8})$$

Tabla 5. Valor de la constante de velocidad (k) y su coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ), de los tres sistemas, a dos diferentes valores de pH y tres colorantes (Nomenclatura AM3 = Abreviatura colorante y valor de pH).

SONOQUIMICO		
Indicador	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
AM3	0.0024	0.9447
NM3	0.0070	0.9850
RB3	0.0125	0.9998
AM7	0.0014	0.9323
NM7	0.0008	0.9368
RB7	0.0015	0.9542
ELECTROQUIMICO		
AM3	0.0931	0.9828
NM3	0.0721	0.9993
RB3	0.0869	0.9930
AM7	0.0022	0.9024
NM7	0.0009	0.9335
RB7	0.0037	0.9695
SONOELECTROQUIMICO		
AM3	0.1598	0.9576
NM3	0.1456	0.9817
RB3	0.1598	0.9967
AM7	0.0059	0.9497

NM7	0.002	0.9587
RB7	0.007	0.9843

En la tabla 2., se puede observar que los valores del coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) para cada una de las pruebas realizadas con los tres colorantes y a los dos valores de pH. El coeficiente de correlación lineal nos indica la eficiencia con la que nuestros datos experimentales, de las curvas de decoloración, se ajustan a un modelo matemático dado, siendo este, nuestro modelo cinético de primer orden. Los valores obtenidos que podemos observar, son mayores a 0.9, lo cual indica un ajuste eficiente al modelo cinético elegido, para cada uno de los casos (Saleh *et al.*, 2024).

En un modelo cinético de primer orden, la velocidad de reacción, depende directamente de la concentración de solo un reactivo, el cual, bajo nuestro ajuste, es definido como nuestro contaminante (AM, NM, RB), cuya concentración disminuye con respecto al tiempo. La concentración del segundo reactivo, el radical hidroxilo se considera constante y el modelo cinético no depende de la concentración de este, debido a la constante generación del radical hidroxilo durante los 40 min de las pruebas, por lo que no afecta a la velocidad de reacción (Yang *et al.*, 2020).

### 5.6. Sinergia

Utilizando los valores de las constantes de velocidad obtenidas en cada prueba, se determinó el valor de sinergia entre los procesos individuales y el sistema sonoelectroquímico para cada colorante en ambos valores de pH. La sinergia se define como el resultado potenciado de la interacción entre dos o más procesos, el cual es mayor a la suma de ellos, de manera individual. La sinergia se calculó utilizando la siguiente ecuación (Ecuación 8). Cuando el valor obtenido de la ecuación es mayor a 0, el sistema acoplado se considera sinérgico, a diferencia

cuando este valor es menor a 0, el sistema es no sinérgico (Guzman-Duque *et al.*, 2016).

$$S = \frac{k_{SEF} - (k_S - k_{EF})}{k_{SEF}} \quad (\text{Ecuación 9})$$

En la Tabla 3., se muestran los valores de sinergia obtenidos para cada una de las combinaciones del sistema sonoelectroquímico con respecto a los sistemas individuales de sonoquímica y electro-Fenton. A primera vista podemos observar que todos los sistemas presentan un valor mayor a 0, por lo que se puede concluir que el acoplamiento de ambos procesos, presenta un efecto sinérgico que se observa en el aumento de la velocidad de reacción de la decoloración del colorante. El sistema sonoelectroquímico presenta una mayor decoloración de los contaminantes problema y este efecto generado por ambos procesos, no es aditivo, si no que presenta un efecto potenciador del sistema, lo que se ve en los valores de sinergia obtenidos. Esto se atribuye a las ventajas de la implementación de la sonoquímica y de la cavitación en los procesos electroquímicos. El ultrasonido al generar el radical hidroxilo (HO•), mejorar el transporte de materia y producir la constante activación de la superficie del electrodo, presenta una variedad de factores que ayudan a que la sonoelectroquímica sea tan eficiente en la decoloración de los contaminantes problema (Fitch *et al.*, 2022).

Tabla 6. Valores de sinergia obtenidos de cada uno de los colorantes a dos valores diferentes de pH.

Indicador	Sinergia
AM3	0.4023
NM3	0.4567
RB3	0.3779
AM7	0.3898
NM7	0.1500



RB7	0.2571
-----	--------

Además de la naturaleza de la relación sinérgica del sistema sonoelectroquímico en relación a los procesos individuales, la sinergia también depende del compuesto problema utilizado y de su interacción con el medio. Los procesos electroquímicos consisten en la aplicación de un potencial eléctrico a un electrodo de trabajo, el cual se encarga de realizar las reacciones de oxidación-reducción deseadas. Al aplicar este potencial, el electrodo de trabajo se carga negativamente por los electrones que fluyen y se distribuyen en su superficie. Los contaminantes problema elegidos, poseen una carga neta diferente y fueron seleccionados debido a esta característica, esto con el fin de determinar la interacción entre la carga del colorante y la carga presente en el electrodo de trabajo. Este efecto es potenciado por el ultrasonido, el cual promueve la interacción entre la solución y el electrodo, que funciona como un adsorbente selectivo (Çatlıoğlu *et al.*, 2021).

En la Tabla 3., se observan los valores de sinergia correspondientes a los tres colorantes y a los dos valores de pH seleccionados. A un valor de pH 3, se observa un valor de sinergia de 0.4567 para el NM, un valor de 0.4023 para el AM y de 0.3779 para la RB. A un valor de pH de 7, se obtuvo un valor de sinergia de 0.3898 para el AM, de 0.2571 para la RB y de 0.15 para el NM.

El AM es un colorante catiónico, el cual a valores de pH ácidos se encuentra predominantemente con una carga neta negativa. El NM el cual es un colorante aniónico, a valores de pH ácidos se observa una concentración predominante de la estructura con carga neta positiva. La RB, un colorante zwitteriano, a valores ácidos se encuentra presente en su forma zwitteriana, en equilibrio entre su estructura catiónica y aniónica. Al contrario, a valores de pH neutros, el AM se encuentra con una carga neta positiva, el NM con carga neta negativa y la RB se encuentra mayoritariamente con una carga neta positiva (Nazir *et al.*, 2021; Ramutshatsha-Makhwedzha *et al.*, 2022).

Esta diferenciación en la carga neta del colorante, permite que se presente una interacción con el electrodo de trabajo, el cual se encuentra cargado negativamente. En las pruebas realizadas a un valor de pH de 3, el sistema que tuvo el valor más alto de sinergia es el NM, el cual, bajo las condiciones mencionadas, presenta una carga neta positiva, seguido del AM el cual se encuentra con carga negativa y la RB que se encuentra en equilibrio de cargas, lo que le confiere una carga neutra. A su vez en las pruebas realizadas a un valor de pH de 7, el sistema que tiene el valor más alto de sinergia es el AM, el cual se encuentra cargado positivamente, seguido por la RB que predomina su carga positiva y el NM que posee una carga neta negativa (Zein *et al.*, 2023).

La atracción electrostática que se da entre la carga negativa en el electrodo y la carga del colorante, puede observarse en la tendencia de los valores de sinergia obtenidos. En la Figura 26., se presenta de manera visual las interacciones que se observan en el sistema sonoelectroquímico en relación con la naturaleza de los colorantes. El AM presenta un valor de sinergia mayor en las pruebas realizadas a un valor de pH 7, debido a que se encuentra con carga positiva, lo que genera una mayor atracción electrostática con el electrodo que se encuentra cargado negativa, el mismo caso se presenta con la RB. Lo anterior se complementa con el valor de sinergia del NM, el cual es el menor de los tres, debido a que el compuesto posee una carga negativa, lo cual genera una interacción de repulsión electrostática en la interfase (Spessato *et al.*, 2021).

En el caso de las pruebas realizadas a un valor de pH de 3, el NM cuenta con el valor de sinergia más alto de los tres colorantes, esto ya que este compuesto presenta carga positiva, lo que mejora la interacción de atracción electrostática en la interfase. Lo que se complementa con los valores de sinergia del AM el cual se encuentra con una carga neta negativa, lo que genera que disminuya el valor de sinergia obtenido ya que las interacciones electrostáticas son menores por la repulsión de las cargas. La RB al poseer una carga neutra de su forma de zwitterión tiene el menor valor de sinergia obtenido lo que puede relacionarse a que este valor

de sinergia es mayor al obtenido a pH 7, por que la concentración de ambas cargas se encuentra en equilibrio a pH3 y esto puede causar que exista una interacción de atracción electrostática con las moléculas que tengan carga neta positiva (Meydan *et al.*, 2021b).

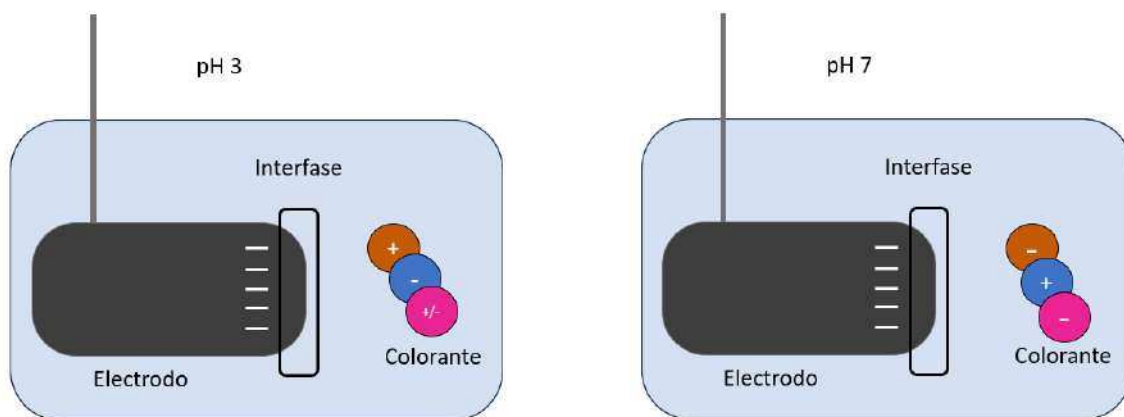


Figura 26. Diagrama ilustrativo de las interacciones entre los colorantes y el electrodo de trabajo en la interfase.

## 6. CONCLUSIÓN

En este estudio se realizó el diseño, la caracterización y la evaluación de un sistema sonoelectroquímico para la degradación de tres contaminantes orgánicos a dos valores de pH diferentes, mediante la implementación de un sistema electro-Fenton acoplado a cavitación acústica. Se determinaron las características electroquímicas del electrodo de trabajo, elaborado de fieltro de grafito el cual presenta ventajas debido a su superficie, su estabilidad mecánica y su capacidad para realizar las reacciones electroquímicas, siendo la principal la reducción del oxígeno vía dos electrones, para la producción peróxido de hidrogeno, del que se obtuvo una concentración de  $2.605 \text{ mMol L}^{-1}$  y la subsecuente producción del radical hidroxilo en el sistema sonoelectroquímico. Se evaluó la eficiencia de degradación del sistema con tres colorantes, se observó un mayor porcentaje de degradación en el

sistema acoplado en comparación con los sistemas individuales de sonoquímica y electro-Fenton. Se determinó que ambos sistemas poseen un efecto sinérgico cuando se combinan, que mejora la degradación de los contaminantes, esto debido a la cavitación y sus efectos en la cinética, en el aumento del transporte de materia y la constante activación de la superficie del electrodo. Además, se observó la relación existente entre la naturaleza del contaminante con el electrodo de trabajo y el cómo las fuerzas electrostáticas ayudan a la disponibilidad del contaminante en la interface donde se producen las reacciones electroquímicas principales. Esto con el fin de estudiar y conocer un poco más los fenómenos que envuelven a los sistemas sonoelectroquímicos y el cómo se pueden utilizar estas interacciones para diseñar sistemas a escala, que utilicen la cavitación acústica como forma de mejora de los procesos avanzados de oxidación para la degradación de contaminantes persistentes de manera eficiente e innovando en los sistemas, tanto para disminuir costos y complejidad.

## 7. REFERENCIAS

- Aganin, A. A., & Khismatullina, N. A. (2023). Influence of the phase interface mass transfer characteristics on the cavitation bubble collapse in water. *Ocean Engineering*, 283, 115013. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2023.115013>
- Aguilar-Aguilar, A., de León-Martínez, L. D., Forgionny, A., Acelas Soto, N. Y., Mendoza, S. R., & Zárata-Guzmán, A. I. (2023). A systematic review on the current situation of emerging pollutants in Mexico: A perspective on policies, regulation, detection, and elimination in water and wastewater. *Science of The Total Environment*, 905, 167426. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167426>
- Al-Gheethi, A. A., Azhar, Q. M., Senthil Kumar, P., Yusuf, A. A., Al-Buriahi, A. K., Radin Mohamed, R. M. S., & Al-shaibani, M. M. (2022). Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste

adsorbents: A review. *Chemosphere*, 287.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132080>

- Alvarez-Paguay, J., Fernández, L., Bolaños-Méndez, D., González, G., & Espinoza-Montero, P. J. (2022). Evaluation of an electrochemical biosensor based on carbon nanotubes, hydroxyapatite and horseradish peroxidase for the detection of hydrogen peroxide. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 37, 100514. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2022.100514>
- Ang, W. L., McHugh, P. J., & Symes, M. D. (2022a). Sonoelectrochemical processes for the degradation of persistent organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 444, 136573. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136573>
- Ang, W. L., McHugh, P. J., & Symes, M. D. (2022b). Sonoelectrochemical processes for the degradation of persistent organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 444, 136573. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136573>
- 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>
- Barranco, J. E., Cherkaoui, A., Montiel, M., González-Espinosa, A., Lozano, A., & Barreras, F. (2023). Analysis of the electrochemical performance of carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, 470, 143281. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143281>
- Bööl, F., Brandani, S., Menzel, V. C., Rhodes, M., Tovar-Oliva, M. S., Kirk, C., & Tudela, I. (2023). Synergistic sono-adsorption and adsorption-enhanced sonochemical degradation of dyes in water by additive manufactured PVDF-based materials. *Ultrasonics Sonochemistry*, 100, 106602. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106602>

- Brillas, E., & Martínez-Huitle, 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>
- Çatlıoğlu, F., Akay, S., Turunç, E., Gözmen, B., Anastopoulos, I., Kayan, B., & Kalderis, D. (2021). Preparation and application of Fe-modified banana peel in the adsorption of methylene blue: Process optimization using response surface methodology. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16, 100517. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100517>
- Cordeiro-Junior, P. J. M., Kronka, M. S., Goulart, L. A., Veríssimo, N. C., Mascaro, L. H., Santos, M. C. dos, Bertazzoli, R., & Lanza, M. R. de V. (2020). Catalysis of oxygen reduction reaction for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrogeneration: The impact of different conductive carbon matrices and their physicochemical properties. *Journal of Catalysis*, 392, 56–68. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.09.020>
- de Oliveira, H. P. (2008). Determination of pK<sub>a</sub> of dyes by electrical impedance spectroscopy. *Microchemical Journal*, 88(1), 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2007.09.002>
- 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/ASSET/I560117A011.FP.PNG\\_V03](https://doi.org/10.1021/I560117A011/ASSET/I560117A011.FP.PNG_V03)
- Fattoum, S., Chopart, J.-P., Charpentier, E., Mejia, J., Gangloff, S. C., & Mancier, V. (2022). Synthesis, physico-chemical characterizations and antibacterial properties of copper oxide (I) nanopowders elaborated by out-of-phase pulsed sonoelectrochemistry. *Materials Chemistry and Physics*, 290, 126614. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126614>
- Fitch, A., Balderas-Hernandez, P., & Ibanez, J. G. (2022). Electrochemical technologies combined with physical, biological, and chemical processes for the treatment of pollutants and wastes: A review. *Journal of Environmental*

*Chemical Engineering*, 10(3), 107810.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107810>

Ghjeer, A. Y., & Abbar, A. H. (2023). A comparative study of four technologies (Fenton, Sono-Fenton (SF), Electro-Fenton (EF), and Sono-Electro-Fenton (SEF)) for hospital wastewater treatment. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8, 100519.

<https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100519>

GilPavas, E., Arbeláez-Castaño, P. E., Medina-Arroyave, J. D., & Gómez-Atehortua, C. M. (2018). TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL MEDIANTE COAGULACIÓN QUÍMICA ACOPLADA A PROCESOS FENTON INTENSIFICADOS CON ULTRASONIDO DE BAJA FRECUENCIA. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(1), 157–167. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.01.14>

Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbat, S., & Vione, D. (2015). Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ( $\cdot$ OH). *Chemical Reviews*, 115(24), 13051–13092. <https://doi.org/10.1021/cr500310b>

Guadarrama-Tejas, R., Kido-Miranda, J., Roldan-Antunez, G., & Salas-Salgado, M. (2016). Contaminación del agua. *Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales*, 2, 1–10.

Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C., & Oturan, M. A. (2003). Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*, 1(1), 38–44. <https://doi.org/10.1007/s10311-002-0017-0>

Guzman-Duque, F. L., Pétrier, C., Pulgarin, C., Peñuela, G., Herrera-Calderón, E., & Torres-Palma, R. A. (2016). Synergistic Coupling Between Electrochemical and Ultrasound Treatments for Organic Pollutant Degradation as a Function of the Electrode Material (IrO and BDD) and the Ultrasonic frequency (20 and 800 kHz). *International Journal of Electrochemical Science*, 11(9), 7380–7394. <https://doi.org/10.20964/2016.09.23>

- Hakami, R. A., Yahya, M. S., Hakami, A. A., Kaichouh, G., & El Bakkali, M. (2024). Grepafloxacin degradation and mineralization in water by Electro-Fenton process. *International Journal of Electrochemical Science*, 19(5), 100556. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100556>
- Holt, K. B., Del Campo, J., Foord, J. S., Compton, R. G., & Marken, F. (2001). Sonoelectrochemistry at platinum and boron-doped diamond electrodes: achieving 'fast mass transport' for 'slow diffusers.' *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 513(2), 94–99. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00600-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00600-3)
- Hu, Y. J., Liu, Y., Zhao, R. M., Dong, J. X., & Qu, S. S. (2006). Spectroscopic studies on the interaction between methylene blue and bovine serum albumin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 179(3), 324–329. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.08.037>
- Huang, F., Chen, L., Wang, H., & Yan, Z. (2010). Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*, 162(1), 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.041>
- Huang, J., Zhu, X., & Eikerling, M. (2021). The rate-determining term of electrocatalytic reactions with first-order kinetics. *Electrochimica Acta*, 393, 139019. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139019>
- Islam, M. H., Burheim, O. S., & Pollet, B. G. (2019). Sonochemical and sonoelectrochemical production of hydrogen. *Ultrasonics Sonochemistry*, 51, 533–555. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.08.024>
- Islam, M. H., Mehrabi, H., Coridan, R. H., Burheim, O. S., Hihn, J.-Y., & Pollet, Bruno. G. (2021). The effects of power ultrasound (24 kHz) on the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on polycrystalline copper electrodes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 72, 105401. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105401>



- Kapoor, A., Pratibha, & Rajput, J. K. (2022). Solar light photocatalytic activity of CuO/TiO<sub>2</sub> mixed oxide derived from conjugated azomethine metal complex for degradation of food colorants. *Journal of Molecular Liquids*, 366, 120280. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120280>
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. In *Water (Switzerland)* (Vol. 14, Issue 2). MDPI. <https://doi.org/10.3390/w14020242>
- Kim, J. R., & Kan, E. (2015). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of methylene blue using CdS-carbon nanotube/TiO<sub>2</sub> under visible light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 644–652. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.032>
- Kinkelin, S.-J., Röder, F., Vogel, K., Steimecke, M., & Bron, M. (2024). A fundamental study on cyclic voltammetry at porous carbon thin-film electrodes. *Electrochimica Acta*, 488, 144183. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144183>
- Kishor, R., Purchase, D., Saratale, G. D., Romanholo Ferreira, L. F., Hussain, C. M., Mulla, S. I., & Bharagava, R. N. (2021). Degradation mechanism and toxicity reduction of methyl orange dye by a newly isolated bacterium *Pseudomonas aeruginosa* MZ520730. *Journal of Water Process Engineering*, 43. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102300>
- Kumari, P., & Kumar, A. (2023). ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. *Results in Surfaces and Interfaces*, 11, 100122. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100122>
- Labiadh, L., Ammar, S., & Kamali, A. R. (2019). Oxidation/mineralization of AO7 by electro-Fenton process using chalcopyrite as the heterogeneous source of iron and copper catalysts with enhanced degradation activity and reusability.

*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 853, 113532.

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113532>

- Lahkimi, A., Oturan, M. A., Oturan, N., & Chaouch, M. (2007). Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*, 5(1), 35–39. <https://doi.org/10.1007/s10311-006-0058-x>
- Liu, L., Chen, Z., Zhang, J., Shan, D., Wu, Y., Bai, L., & Wang, B. (2021). Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 42). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102122>
- Liu, Y., Fei, Y., Li, Y., Bao, X., & Zhang, P. (2022). A review of the pollution source identification methods and remediation technologies of groundwater. *China Geology*, 0(0), 0–0. <https://doi.org/10.31035/cg2022080>
- Lu, J., Liu, X., Chen, Q., & Zhou, J. (2021). Coupling effect of nitrogen-doped carbon black and carbon nanotube in assembly gas diffusion electrode for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electro-generation and recalcitrant pollutant degradation. *Separation and Purification Technology*, 265, 118493. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118493>
- Lukaszewski, M., Soszko, M., & Czerwiński, A. (2016). Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes - an overview. In *International Journal of Electrochemical Science* (Vol. 11, Issue 6, pp. 4442–4469). Electrochemical Science Group. <https://doi.org/10.20964/2016.06.71>
- Mani, S., Chowdhary, P., & Bharagava, R. N. (2018). Textile wastewater dyes: Toxicity profile and treatment approaches. In *Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management* (pp. 219–244). Springer Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-8669-4\\_11](https://doi.org/10.1007/978-981-10-8669-4_11)
- Marcano, D. (2018). *Introducción a la Química de los Colorantes*.

- Mason, T. J., Lorimer, J. P., & Walton, D. J. (n.d.). *Sonoelectrochemistry*.
- Medel, A., Treviño-Reséndez, J., Brillas, E., Meas, Y., & Sirés, I. (2020). Contribution of cathodic hydroxyl radical generation to the enhancement of electro-oxidation process for water decontamination. *Electrochimica Acta*, 331. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135382>
- Mehrdad, A., Massoumi, B., & Hashemzadeh, R. (2011). Kinetic study of degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide. *Chemical Engineering Journal*, 168(3), 1073–1078. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.087>
- Meydan, E., Demirci, S., Aktas, N., Sahiner, N., & Ozturk, O. F. (2021a). Catalytic performance of boron-containing magnetic metal nanoparticles in methylene blue degradation reaction and mixture with other pollutants. *Inorganic Chemistry Communications*, 126, 108474. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108474>
- Meydan, E., Demirci, S., Aktas, N., Sahiner, N., & Ozturk, O. F. (2021b). Catalytic performance of boron-containing magnetic metal nanoparticles in methylene blue degradation reaction and mixture with other pollutants. *Inorganic Chemistry Communications*, 126, 108474. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108474>
- Milenković, D. A., Dimić, D. S., Avdović, E. H., Amić, A. D., Dimitrić Marković, J. M., & Marković, Z. S. (2020). Advanced oxidation process of coumarins by hydroxyl radical: Towards the new mechanism leading to less toxic products. *Chemical Engineering Journal*, 395, 124971. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124971>
- Mosthaf, K., Rosenberg, L., Broholm, M. M., Fjordbøge, A. S., Lilbæk, G., Christensen, A. G., & Bjerg, P. L. (2024). Quantification of contaminant mass discharge from point sources in aquitard/aquifer systems based on vertical

- concentration profiles and 3D modeling. *Journal of Contaminant Hydrology*, 260, 104281. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2023.104281>
- Naidji, B., Hallez, L., Et Taouil, A., Rebetez, M., & Hihn, J.-Y. (2021). Effect of cavitation intensity control on self-assembling of alkanethiols on gold in room temperature ionic liquids. *Ultrasonics Sonochemistry*, 75, 105610. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105610>
- Nazir, M. A., Bashir, M. S., Jamshaid, M., Anum, A., Najam, T., Shahzad, K., Imran, M., Shah, S. S. A., & Rehman, A. ur. (2021). Synthesis of porous secondary metal-doped MOFs for removal of Rhodamine B from water: Role of secondary metal on efficiency and kinetics. *Surfaces and Interfaces*, 25, 101261. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101261>
- Nidheesh, P. V., & Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, 299, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>
- 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>
- Ojha, K. S., Mason, T. J., O'Donnell, C. P., Kerry, J. P., & Tiwari, B. K. (2017). Ultrasound technology for food fermentation applications. In *Ultrasonics Sonochemistry* (Vol. 34, pp. 410–417). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.001>
- Ozan, S. C., Muller, P. J., & Cloete, J. H. (2024). On efficient modelling of radical production in cavitation assisted reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 104, 106833. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.106833>

- 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>
- Patidar, R., & Srivastava, V. C. (2021). Ultrasound-assisted enhanced electrooxidation for mineralization of persistent organic pollutants: A review of electrodes, reactor configurations and kinetics. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(15), 1667–1701.  
<https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1769427>
- Peng, K., Tian, S., Zhang, Y., He, Q., & Wang, Q. (2022). Penetration of hydroxyl radicals in the aqueous phase surrounding a cavitation bubble. *Ultrasonics Sonochemistry*, 91, 106235. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106235>
- Priya, P. S., Pratiksha Nandhini, P., Vaishnavi, S., Pavithra, V., Almutairi, M. H., Almutairi, B. O., Arokiyaraj, S., Pachaiappan, R., & Arockiaraj, J. (2024). Rhodamine B, an organic environmental pollutant induces reproductive toxicity in parental and teratogenicity in F1 generation in vivo. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 280, 109898. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2024.109898>
- Puvaneswari, N., Muthukrishnan, J., & Gunasekaran, P. (2006). Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes. In *Indian Journal of Experimental Biology* (Vol. 44).
- Ramutshatsha-Makhwedzha, D., Mavhungu, A., Moropeng, M. L., & Mbaya, R. (2022). Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater. *Heliyon*, 8(8), e09930. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09930>
- Rao, W., Piliouras, P., Wang, X., Guido, A., Kugler, K., Sieren, B., Wang, L., Lv, G., & Li, Z. (2020). Zwitterionic dye rhodamine B (RhB) uptake on different types of clay minerals. *Applied Clay Science*, 197.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105790>

- Raza, S., Hayat, A., Bashir, T., Chen, C., Shen, L., Orooji, Y., & Lin, H. (2024). Electrochemistry of 2D-materials for the remediation of environmental pollutants and alternative energy storage/conversion materials and devices, a comprehensive review. *Sustainable Materials and Technologies*, 40, e00963. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00963>
- Ren, Y. Z., Wu, Z. L., Franke, M., Braeutigam, P., Ondruschka, B., Comeskey, D. J., & King, P. M. (2013). Sonoelectrochemical degradation of phenol in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(2), 715–721. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.09.004>
- Rusling, J. F., & Suib, S. L. (n.d.). *Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry* \*\*.
- Salazar-López, M. L., Robles, I., Martínez, R. J., Banda-Alemán, J. A., Manríquez, J., García-Espinoza, J. D., & Godínez, L. A. (2023). Surface oxidation pre-treatment on activated carbon: Effect on its cathode performance in electro-Fenton processes. *Materials Today Communications*, 34, 105290. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105290>
- Saleh, A. M., Mahdi, H. H., Alias, A. B., Hadi, N. K. A., Qarizada, D., Jawad, A. H., & Saleh, N. M. (2024). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of H<sub>2</sub>S using coconut shell activated carbon xerogel: Effect of mass adsorbent and temperature. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100149. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100149>
- Schneider, O., Matic, S., & Argiris, C. (2008). Application of the electrochemical quartz crystal microbalance technique to copper sonoelectrochemistry. *Electrochimica Acta*, 53(17), 5485–5495. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.020>
- Shakeel, S., Anwer, A. H., & Khan, M. Z. (2020). Nitric acid treated graphite granular cathode for microbial electro reduction of carbon dioxide to acetate.

*Journal of Cleaner Production*, 269, 122391.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122391>

Shestakova, M., & Sillanpää, M. (2017). Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 16(2), 223–238.

<https://doi.org/10.1007/s11157-017-9426-1>

Shestakova, M., Vinatoru, M., Mason, T. J., Iakovleva, E., & Sillanpää, M. (2016). Sonoelectrochemical degradation of formic acid using Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> electrodes. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 388–394.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.054>

Shokoohi, R., Rahmani, A., Asgari, G., Ashrafi, M., & Ghahramani, E. (2023). The effect of the combined system of hydrodynamic cavitation, ozone, and hydrogen peroxide on chlorophyll a and organic substances removal in the raw water. *Scientific Reports*, 13(1), 10102. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-37167-0>

Spessato, L., Duarte, V. A., Viero, P., Zanella, H., Fonseca, J. M., Arroyo, P. A., & Almeida, V. C. (2021). Optimization of Sibipiruna activated carbon preparation by simplex-centroid mixture design for simultaneous adsorption of rhodamine B and metformin. *Journal of Hazardous Materials*, 411, 125166.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125166>

Suhan, M. B. K., Shuchi, S. B., Anis, A., Haque, Z., & Islam, M. S. (2020). Comparative degradation study of remazol black B dye using electro-coagulation and electro-Fenton process: Kinetics and cost analysis.

*Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 14.

<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100335>

Theerthagiri, J., Madhavan, J., Lee, S. J., Choi, M. Y., Ashokkumar, M., & Pollet, B. G. (2020). Sonoelectrochemistry for energy and environmental applications. In

*Ultrasonics Sonochemistry* (Vol. 63). Elsevier B.V.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.104960>

- Trasatti, S., & Petrii, O. A. (1991). Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 63(5), 711–734.  
<https://doi.org/10.1351/pac199163050711>
- Trench, A. B., Fernandes, C. M., Moura, J. P. C., Lucchetti, L. E. B., Lima, T. S., Antonin, V. S., de Almeida, J. M., Autreto, P., Robles, I., Motheo, A. J., Lanza, M. R. V., & Santos, M. C. (2024). Hydrogen peroxide electrogeneration from O<sub>2</sub> electroreduction: A review focusing on carbon electrocatalysts and environmental applications. *Chemosphere*, 352, 141456.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141456>
- Treviño-Reséndez, J., Grajales, N., Medel, A., Sirés, I., & Meas, Y. (2023). Generation of hydroxyl radicals in the peroxi-coagulation process with an air-diffusion cathode: Fluorescence analysis and kinetic modeling. *Process Safety and Environmental Protection*, 172, 16–26.  
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.01.080>
- Velusamy, K., Periyasamy, S., Kumar, P. S., C., F. C., Jayaraj, T., Gokulakrishnan, M., & Keerthana, P. (2022). Transformation of aqueous methyl orange to green metabolites using bacterial strains isolated from textile industry effluent. *Environmental Technology & Innovation*, 25, 102126.  
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102126>
- Virost, M., Chave, T., Nikitenko, S. I., Shchukin, D. G., Zemb, T., & Möhwald, H. (2010). Acoustic Cavitation at the Water–Glass Interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(30), 13083–13091.  
<https://doi.org/10.1021/jp1046276>
- Wafi, A., Szabó-Bárdos, E., Horváth, O., Makó, É., Jakab, M., & Zsirka, B. (2021). Coumarin-based quantification of hydroxyl radicals and other reactive species generated on excited nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and*



*Photobiology A: Chemistry*, 404, 112913.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112913>

Walton, D. J., Burke, L. D., & Murphy, M. M. (1996). Sonoelectrochemistry: Chlorine, hydrogen and oxygen evolution at platinised platinum.

*Electrochimica Acta*, 41(17), 2747–2751. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(96\)00133-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(96)00133-8)

Wang, Q., Liu, M., Zhao, H., Chen, Y., Xiao, F., Chu, W., & Zhao, G. (2019).

Efficiently degradation of perfluorooctanoic acid in synergic electrochemical process combining cathodic electro-Fenton and anodic oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122071. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122071>

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>

Xu, L., Zhang, X., Han, J., Gong, H., Meng, L., Mei, X., Sun, Y., Qi, L., & Gan, L.

(2020). Degradation of emerging contaminants by sono-Fenton process with in situ generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the improvement by P25-mediated visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 391, 122229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122229>

Yang, H., Xing, Y., Sun, L., Cao, Y., & Gui, X. (2020). Kinetics of bubble-particle attachment and detachment at a single-bubble scale. *Powder Technology*, 370, 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.05.064>

Young, F. R. (1999). *Cavitation*. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO.

<https://doi.org/10.1142/p172>

Zein, R., Satrio Purnomo, J., Ramadhani, P., Safni, Alif, M. F., & Putri, C. N.

(2023). Enhancing sorption capacity of methylene blue dye using solid waste

of lemongrass biosorbent by modification method. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(2), 104480. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104480>

Zhang, Z., Wang, G., Li, W., Zhang, L., Chen, T., & Ding, L. (2020). Degradation of methyl orange through hydroxyl radical generated by optically excited biochar: Performance and mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 601. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125034>

Zhou, Y., Cui, M., Ren, Y., Lee, Y., Ma, J., Han, Z., & Khim, J. (2022). Evaluation of anode materials in sonoelectrochemistry processes: Kinetic, mechanism, and cost estimation. *Chemosphere*, 306, 135547. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135547>

# ANEXOS

## 7.1. Ajuste lineal de las cinéticas de primer orden.

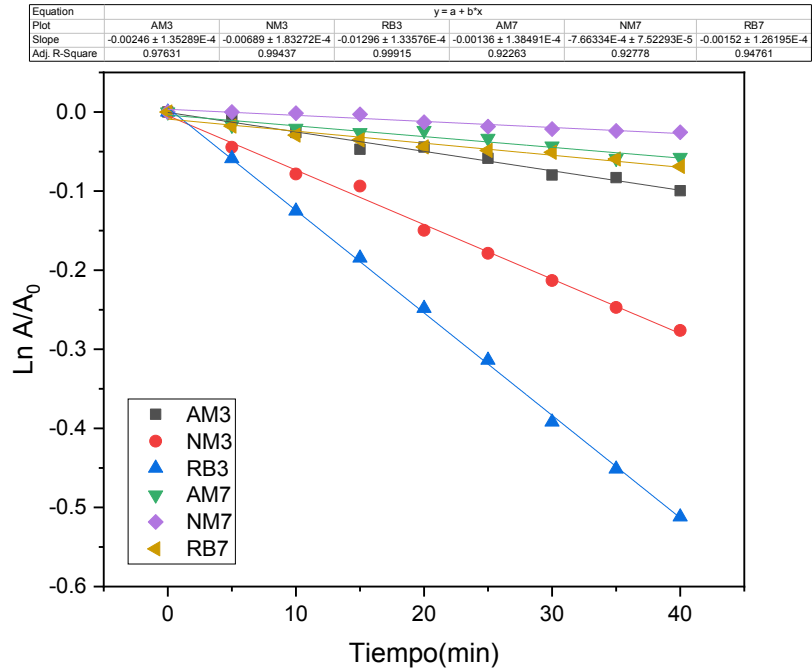


Figura 1. Ajuste lineal del sistema sonoquímico.

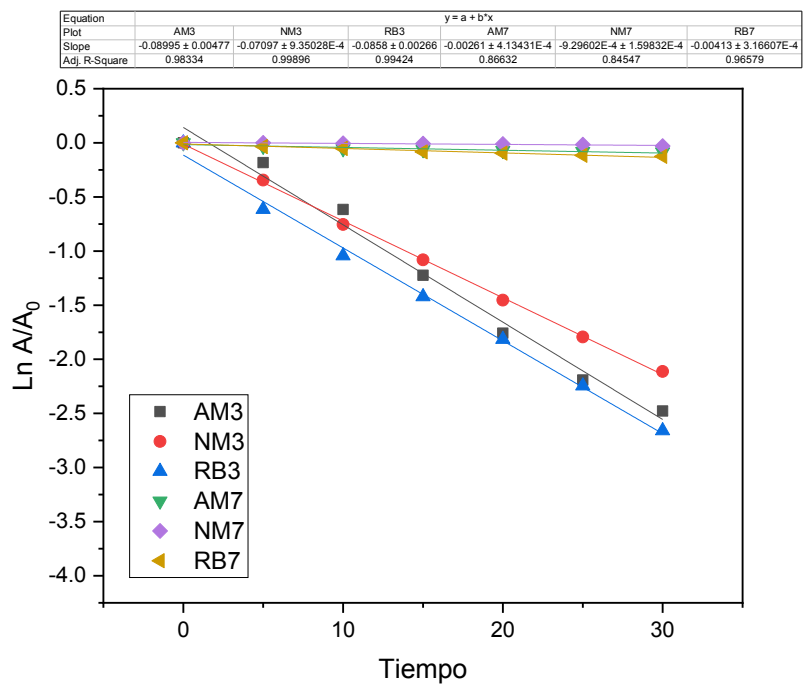


Figura 2. Ajuste lineal del sistema electroquímico

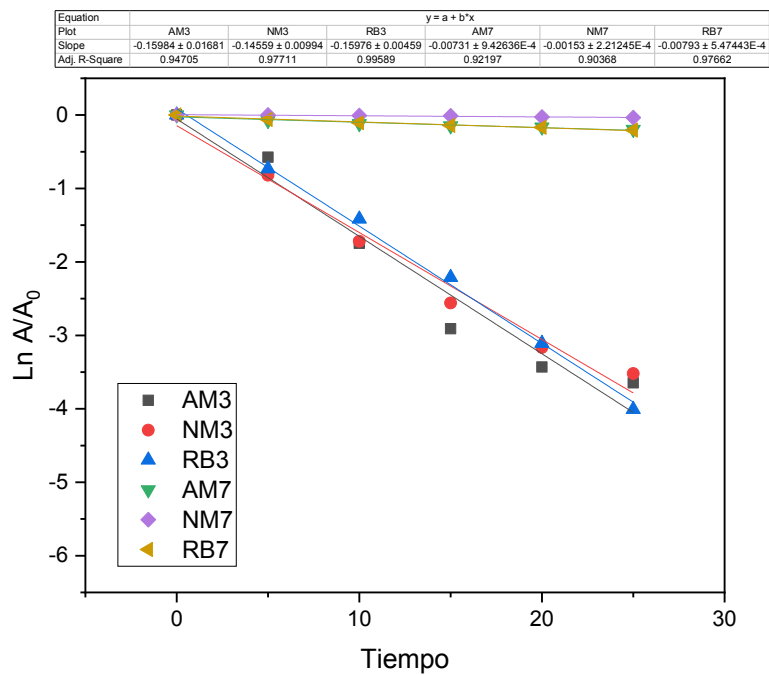


Figura 3. Ajuste lineal del sistema sonoelectroquímico.