

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE QUÍMICA
Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS BURBUJAS ELECTRO
GENERADAS EN REACCIONES SONOELECTROQUÍMICAS PARA
LA DECOLORACIÓN DE AZUL DE METILENO EN AGUA

TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

PRESENTA:

Ing. ITZEL AURORA DIAZ AMAYO

DIGIRGIDA POR:

Dr. LUIS ARTURO GODINEZ MORA-TOVAR

Santiago de Querétaro, Querétaro, junio 2024.

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



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

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

La 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](#).



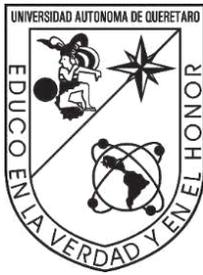
SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

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 del efecto de las burbujas electro generadas en reacciones
sonoelectroquímicas para la decoloración de azul de metileno en agua

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

Maestro en Ciencia y Tecnología Ambiental

Presenta

Ing. Itzel Aurora Díaz Amayo

SINODALES

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar

Presidente

Dr. José Santos Cruz

Secretario

Dr. Josué Daniel García Espinoza

Vocal

Dra. Irma Robles Gutiérrez

Suplente

Dr. José de Jesús Treviño Reséndez

Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Querétaro, junio, 2024

DEDICATORIAS

A mis papás, Rosa y José, por todo su apoyo y amor incondicional, porque hemos crecido juntos y siempre me acompañan en mi camino.

A mis hermanos Lalo y Santi, por enseñarme a amar.

A toda mi familia, mis abuelos, tíos y primos, quienes siempre han estado a mi lado aun a pesar de estar lejos.

A mis amigos, por siempre recordarme que no todo es trabajar.

AGRADECIMIENTOS

A la Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental, por la confianza para poder realizar esta investigación.

Al Centro de Investigación en Química para la Economía Circular (CIQEC) de la Facultad de Química en la Universidad Autónoma de Querétaro, por abrirme las puertas a sus laboratorios y espacios.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por la beca otorgada durante la realización de este posgrado.

Al Dr. Luis Arturo Godínez Mora Tovar, por poner su confianza en mi desde nuestra primera reunión por zoom.

A los doctores José Santos Cruz, Josué Daniel García Espinoza, Irma Robles Gutiérrez y José de Jesús Treviño Reséndez, por su mentoría, tiempo y dedicación para ser posible este trabajo de tesis.

A mi compañera de laboratorio Zyanya, gracias por todos los días juntas realizando experimentos.

A los doctores y estudiantes que forman parte del CIQEC, gracias por compartir sus conocimientos y volver el espacio de trabajo más divertido.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
INDICE DE TABLAS	vi
RESUMEN.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES	3
2.1 Contaminación del agua	3
2.1.1 Contaminación por el colorante azul de metileno.....	6
2.2 Procesos avanzados de oxidación	9
2.2.1 Electro-Fenton.....	9
2.2.2 Sonoquímica	10
2.2.3 Sonoelectroquímica.....	13
2.3 Electro-generación de burbujas de H ₂ y O ₂ en agua.....	16
3 OBJETIVOS	19
3.1 Objetivo general	19
3.2 Objetivos específicos.....	19
4 METODOLOGÍA.....	20
4.1 Consideraciones éticas.....	20
4.2 Sitio donde se realizó el estudio	20
4.3 Adecuación del material de estudio	20
4.4 Diseño, construcción y caracterización de la celda electroquímica	20
4.4.1 Determinación el potencial de reducción de oxígeno.....	22

4.4.2	Área electroactiva del fieltro de grafito.	23
4.4.3	Cuantificación de la generación de H ₂ O ₂	24
4.5	Decoloraciones de azul de metileno por el sistema electro-Fenton acoplado a cavitación acústica.	24
4.6	Generación de burbujas de H ₂ y O ₂ y su aplicación en la reacción electro-Fenton.	25
4.7	Acoplamiento de la generación pulsadas de burbujas al sistema sonoelectroquímico	28
4.8	Análisis de los resultados obtenidos de las decoloraciones de azul de metilo.	29
4.8.1	Detección del radical •OH	29
4.8.2	Análisis cinético de las curvas de decoloración de azul de metileno	29
4.8.3	Cálculo del efecto sinérgico	30
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
5.1	Efecto del sistema electro-Fenton acoplado a cavitación acústica	32
5.1.1	Área electroactiva del fieltro de grafito	32
5.1.2	Producción electroquímica de H ₂ O ₂	33
5.1.3	Decoloraciones de azul de metileno por el sistema sonoelectroquímico	34
5.2	Estudio de la electro-generación de burbujas y su aportación en la reacción electro-Fenton.	38
5.3	Estudio de la integración de burbujas de H ₂ y O ₂ electro-generadas en la reacción electro-Fenton asistida con cavitación acústica	40
5.3.1	Efecto de la electro-generación de burbujas de H ₂ en el sistema sonoelectroquímico	40

5.3.2	Efecto de la electro-generación de burbujas de O ₂ en el sistema sonoelectroquímico	46
5.4	Análisis del efecto de las burbujas electro-generadas en el sistema sonoelectroquímico.	48
5.4.1	Análisis cinético para las degradaciones de azul de metileno por los sistemas sonoelectroquímicos	48
5.4.2	Detección del radical •OH	54
6	Perspectivas.....	56
7	Conclusiones.....	57
8	REFERENCIAS.....	59
	ANEXOS	69
I.	Curvas de calibración.....	69
II.	Graficas complementarias para el estudio de cinética de primer orden	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Modelo y estructura de la molécula de azul de metileno.	6
Figura 2. Formas oxidadas y reducidas del azul de metileno.	7
Figura 3. Mecanismo de reacción de la degradación de azul de metileno por O_2^{\bullet} , $\bullet OH$ y HO_2^{\bullet}	8
Figura 4. Representación esquemática de la cavitación acústica.....	12
Figura 5. Sitios de estudios de la burbuja de cavitación en soluciones acuosas. ...	13
Figura 6. Mecanismo de reacción para la degradación de azul de metileno por un proceso sonoelectroquímico.	16
Figura 7. Voltamperometría cíclica (20 mV s^{-1}) para conocer los potenciales de la reacción de evolución de oxígeno e hidrógeno.....	18
Figura 8. Diseño de la celda sonoelectroquímica para la degradación de azul de metileno.	22
Figura 9. Tapa de la celda electroquímica.....	23
Figura 10. Ilustración de la configuración del software para la Voltamperometría diferencial de pulso en el potenciostato Squidstat Plus, marca Admiral Instruments	27
Figura 11. Determinación del área electroactiva fieltro de grafito.	33
Figura 13. Determinación del efecto del sistema sonoelectroquímico en la decoloración de AM.	35
Figura 14. Efecto de la electro-generación de burbujas de H_2 en la reacción electro-Fenton.....	39

Figura 15. Efecto de la electro-generación de burbujas H ₂ en el proceso electro-Fenton asistido con cavitación acústica.	41
Figura 16. Resumen de las diferentes combinaciones de duración de pulso para la electro-generación de burbujas.....	43
Figura 17. Efecto de la electro-generación de burbujas H ₂ modificando el tiempo de pulso en el proceso electro-Fenton asistido con cavitación acústica.	44
Figura 18. Efecto de la electro-generación de burbujas O ₂ en la reacción electro-Fenton asistida con cavitación acústica.....	47
Figura 18. Relación entre la duración del pulso para electro-generar burbujas y la constante de velocidad en las decoloraciones.....	52
Figura 19. Interferencia de ondas. 1) Interferencia constructiva donde las amplitudes de ambas ondas son sumadas, 2) Interferencia destructiva donde las amplitudes son canceladas.	53
Figura 20. Espectro de fluorescencia de 7 - hidroxycumarina para la detección de la producción del radical •OH.	55

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros experimentales para la electro-generación de burbujas.	26
Tabla 2. Porcentajes de remoción de color para el proceso EF + cav + pulsos	45
Tabla 3. Constante de velocidad química y regresión lineal correspondiente al modelo de primer orden para degradación de azul de metileno.	49
Tabla 4. Constante de velocidad química y regresión lineal correspondiente a cada uno de los diferentes tiempos de pulsos en la decoloración de azul de metileno. .	50

RESUMEN

La presencia de contaminantes orgánicos recalcitrantes en el agua residual se han vuelto una inquietud a nivel global. El azul de metileno, un colorante básico, heterocíclico catiónico, es ampliamente utilizado en la industria textil, a pesar de ser un agente tóxico y cancerígeno. Entre las alternativas para la degradación de colorantes, se encuentran los procesos avanzados de oxidación (PAO), que se caracterizan por la generación *In Situ* del radical hidroxilo, especie altamente oxidante con la capacidad de mineralizar compuestos orgánicos. Dentro de los PAO existe la sonoelectroquímica, la cual es el estudio de los efectos y aplicaciones de ondas ultrasónicas en los procesos electroquímicos. Cuando es utilizado el ultrasonido da como resultado la generación de microburbujas cavitantes, por lo tanto, el trabajo propone dirigir las implosiones de la cavitación en la interfase electroquímica a través de la generación electroquímica de microburbujas, las cuales al estar bajo el efecto del ultrasonido pueden resultar en un fenómeno de resonancia. Por consiguiente, se construyó una celda sonoelectroquímica que está conectada a un potencióstato, el cual es capaz de generar pulsos a -1.2 V o $+1.2\text{ V}$ vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$ en periodos de tiempo cortos para producir burbujas de H_2 o O_2 según sea el caso, mientras se lleva a cabo la reacción electro-Fenton a un potencial de -0.8 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$. La implementación de las burbujas de H_2 lograron degradaciones de 62 % a los 5 minutos de reacción y del 90 % a los 10 minutos. De acuerdo con la literatura, la duración de la aplicación del pulso para la generación de burbujas afecta de manera positiva y negativa, los resultados indican que esto se debe a que la duración del pulso afecta el tamaño de la burbuja. Elucidar la cinética de la reacción es clave para saber la aportación de los pulsos a la reacción electro-Fenton.

ABSTRACT

The presence of recalcitrant organic contaminants in wastewater has become a global concern. Methylene blue, a basic, heterocyclic cationic dye, is widely used in the textile industry despite being a toxic and carcinogenic agent. Among the alternatives for dye degradation are advanced oxidation processes (AOPs), characterized by the *in-situ* generation of the hydroxyl radical, a highly oxidizing species capable of mineralizing organic compounds. Within AOPs, there is sono-electrochemistry, which studies the effects and applications of ultrasonic waves in electrochemical processes. When ultrasound is used, it results in the generation of cavitation microbubbles. Therefore, the work proposes to direct the cavitation implosions at the electrochemical interface through the electrochemical generation of microbubbles, which when in contact with ultrasound can result in a resonance phenomenon. Consequently, a sono-electrochemical cell connected to a potentiostat was constructed, capable of generating pulses at -1.2 V or +1.2 V in short periods of time to produce H₂ or O₂ bubbles as needed, while electro-Fenton reaction takes place at a potential of -0.8 V. The implementation of H₂ bubbles achieves degradations of 62% at 5 minutes of reaction and 90% at 10 minutes. According to the literature, the duration of the pulse application for the generation of bubbles affects positively and negatively, results indicate that this is because the duration of the pulse affects the size of the bubble. Elucidating the reaction kinetics is key to understanding the contribution of pulses to the electro-Fenton reaction

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DEL 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 dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Itzel Aurora Díaz Amayo'. The signature is stylized and cursive, with a large initial 'I' and 'A'.

Itzel Aurora Díaz Amayo

1 INTRODUCCIÓN

Con el desarrollo humano, la presencia de contaminantes en el agua se ha vuelto un problema de carácter internacional. Los contaminantes orgánicos en aguas residuales no solo representan un gran reto para las tecnologías de tratamientos de efluentes, sino también para la salud humana y el acceso al agua. Hay que contar con nuevos sistemas capaces de degradar contaminantes recalcitrantes, como el azul de metileno, un colorante básico heterocíclico catiónico que, pese a ser un agente tóxico y cancerígeno, es muy utilizado en la industria textil.

Los procesos avanzados de oxidación son utilizados en México y en el mundo como una etapa extra en el tratamiento tradicional de aguas residuales, donde su principal característica es la generación del radical hidroxilo, especie altamente oxidante y reactiva, capaz de degradar los contaminantes orgánicos persistentes en el agua. Sin embargo, su uso a nivel industrial es limitado, debido a las mismas características del radical hidroxilo y a las técnicas para su generación.

El proceso electro-Fenton, es un proceso avanzado de oxidación, que consiste en la mezcla de peróxido de hidrógeno (en este caso, generado electroquímicamente) e iones ferrosos, en un medio ácido, para la generación del radical hidroxilo, capaz de oxidar los contaminantes de los efluentes de aguas residuales.

Por otro lado, la cavitación acústica, es el fenómeno de nucleación, crecimiento e implosión de burbujas generadas por ultrasonido a una frecuencia de 20 kHz-2 MHz, el efecto de las ondas acústicas en el medio líquido provoca zonas de menor presión de vapor de agua, formando burbujas que al encontrarse con las zonas de mayor presión se cargan de energía hasta implotar.

En consecuencia, la cavitación se ha empleado en diferentes áreas para la síntesis de materiales, en extracción de compuestos y en conjunto con los procesos

avanzados de oxidación para la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes.

Es importante mencionar que una de las características de las reacciones electroquímicas es que son llevadas a cabo en la interfaz electrodo-solución, por lo que promover la cavitación acústica a la zona electrodo-solución favorecería en mayor medida las reacciones electroquímicas o por lo tanto los productos relacionados con estas, como lo es el radical $\bullet\text{OH}$.

Para dirigir los eventos cavitantes es posible llevar a cabo un “sembrado” de burbujas producidas a través de la reacción de evolución de hidrógeno y de oxígeno, las cuales al encontrarse en la interfaz electrodo-solución funcionarán como antenas para las ondas de ultrasonido teniendo mayor probabilidad de implotar en la vecindad de la interfaz electroquímica.

Desde una justificación científica, el sembrar burbujas a través de pulsos electroquímicos se debe a poder controlar, promover y fomentar la cavitación interfacial al momento, ya que las burbujas ayudan a enfocar y dirigir la energía propia de la cavitación en la interfase electroquímica.

Por otra parte, estas mejoras tecnológicas en las reacciones sonoelectroquímicas representan una nueva estrategia para la descontaminación del agua residual y tener perspectivas para el desafío que es degradar contaminantes recalcitrantes que se encuentran en el ambiente.

2 ANTECEDENTES

2.1 Contaminación del agua

Es innegable reconocer al agua como una parte fundamental en la actividad humana en el planeta, está incluye la prestación de servicios, motores socioeconómicos y demográficos, datos y tecnología, financiamiento y la adaptación al cambio climático. Sin embargo, a pesar de que es tan crucial en la vida, su disponibilidad, manejo y distribución es un reto global, social, político y económico (Arreguín-Cortés et al., 2020).

Se calcula que 2,200 millones de personas en el mundo no tienen acceso de agua potable. México cuenta con 757 cuencas de agua, sin embargo, solo 649 tienen disponibilidad de agua. Por otra parte, se tienen 653 puntos de acceso a aguas subterráneas (acuíferos), de los cuales 408 están disponibles. A pesar de estos, el 70 % de los cuerpos de agua en el país se encuentran contaminados (UNICEF & OMS, 2019).

En México, el 51% del agua tratada de efluentes municipales se realiza a través del proceso de lodos activados (CONAGUA, 2019). Sin embargo, los sistemas biológicos necesitan de un tiempo de retención largo, un área destinada para el sistema y no son capaces de degradación contaminantes recalcitrantes, situaciones que a veces plantas de tratamiento de agua no pueden enfrentarse (M. A. Oturan, 2021).

Los colorantes son compuestos orgánicos aromáticos que absorben luz en la región visible del espectro electromagnético. Existen más de 100,000 colorantes comerciales y se estima que globalmente se fabrican 7×10^5 toneladas al año. El primer colorante sintético fue descubierto por William Henry Perkin en 1856 (un tinte con una anilina, llamado Mauveína), desde entonces, los colorantes han sido utilizados para pintar sustratos, en diferentes industrias (textil, alimenticia, cosmética, farmacéutica, plásticos, materiales de construcción y la del papel, por

mencionar algunas) debido a su resistencia a la decoloración por exposición de agentes externos como el agua, la luz, el sudor y ataques microbianos (I. Khan et al., 2022).

Sin embargo, el amplio y desmedido uso de colorantes durante el proceso de manufactura de la industria textil genera enormes cantidades de aguas residuales que contienen colorantes tóxicos, cancerígenos, bioacumulables, que no solo son dañinos para la salud humana, sino también para el ambiente y los ecosistemas, debido a que los colorantes provocan la hipertrofización, reduciendo la capacidad de oxigenación de la vida marina y dañando la flora y fauna acuática (Din et al., 2021).

Durante el proceso de teñido el desperdicio de tinte es de un 5 % y puede llegar a un 50 %, dependiendo de la tela y el colorante, como resultado se generan anualmente casi 200 mil millones de litros de efluentes coloreados, estos pueden ser descargados directamente al ambiente o llegar a una planta de tratamiento de aguas residuales (Tkaczyk et al., 2020).

En esta perspectiva, las plantas de tratamiento de aguas residuales se encargan de mezclar el agua doméstica e industrial para ser sometidas a un pretratamiento, donde se busca homogeneizar el efluente para posteriormente pasar por el tratamiento primario y el tratamiento secundario, que consta de un tratamiento biológico. En algunos casos se recurre a un tratamiento terciario, el cual se basa en procesos fisicoquímicos (Khan et al., 2022).

Sin embargo, el principal desecho de las plantas de tratamiento de aguas es el lodo residual, el cual, si no se le da un tratamiento o un segundo uso, acaba en los vertederos de basura o directamente en cuerpos de agua. Sin embargo, este residuo sigue siendo tóxico para el ambiente debido a que contiene aun colorantes, metales pesados y antibióticos (Tkaczyk et al., 2020).

La presencia de colorantes y contaminantes emergentes en el agua la inhabilita para poder volver a ser utilizada dentro de los procesos de la actividad humana, por lo que se necesita tratar este tipo de efluentes para reintegrarlos a los procesos industriales/comerciales e intentar no aumentar la demanda de agua para las poblaciones (Din et al., 2021).

Además, otra preocupación para las plantas tratadoras de agua y la población en general son los contaminantes emergentes (CE) los cuales representan un peligro ambiental relacionado con la aparición de nuevos contaminantes con efectos inciertos, pero con potencial de daño significativo. Se dicen que son nuevos, sin referirse necesariamente a que han sido sintetizados en un periodo actual de tiempo, sino que anteriormente no eran considerados como contaminantes debido a sus bajas concentración (entre los nanogramos por litro y microgramos por litro) o que no se contaban con los técnicas y equipos necesarios para su detección y cuantificación, a pesar de su concentración (Khan et al., 2022)

Entre los CE se encuentran los micro contaminantes, disruptores endocrinos, pesticidas, productos farmacéuticos, hormonas, toxinas, químicos utilizados en la industria y colorantes (I. Khan et al., 2022). Debido a su naturaleza, los CE no han sido considerados dentro de las Normas Oficiales Mexicanas, por lo que no son regulados durante el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, su alto interés en los últimos años ha propiciado a la generación de nuevos métodos para el tratamiento (detección y degradación) de contaminantes emergentes. En el caso del color en agua la Norma Oficial Mexicana 001, establece los límites permisibles de contaminantes para la descarga de aguas residuales en cuerpos receptores de los Estados Unidos Mexicanos, considera la medición de color verdadero en aguas residuales (NOM-001-SEMARNAT-2021, s/f).

2.1.1 Contaminación por el colorante azul de metileno

El azul de metileno (AM) es un colorante básico heterocíclico catiónico, que tiene un peso molecular de $319.85 \text{ g mol}^{-1}$, fórmula molecular de $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$ y una λ_{max} de 664 nm, sintetizado por primera vez por Heinrich Caro en 1800 (Tkaczyk et al., 2020). Su nombre químico, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (por sus siglas en inglés: IUPAC) es cloruro de 3,7-bis (dimetilamino)-fenotiazina, cloruro de tetrametilitionina. Es soluble en agua y estable a temperatura ambiente, así que es utilizado para teñir seda, lana, algodón y papel, sin embargo, a pesar de su uso común, es un agente cancerígeno, que al ingerirse causa daño al sistema nervioso, dificultan para respirar, diarrea, vómito y náuseas (Khan et al., 2022).



Figura 1. Modelo y estructura de la molécula de azul de metileno.
Tomada de Khan et al. (2022).

El color azul intenso del AM se presenta en estado oxidado mientras que en forma reducida es incoloro. Este color está asociado a los grupos cromóforos de la molécula (Figura 2). El grupo cromóforo del AM se debe al enlace N-S en el anillo aromático central, por otra parte, los grupos auxocromos se encuentran en el N con pares de electrones desapareados del anillo de benceno (Kazemi et al., 2016).

Los espectros de absorción del AM revelan el pico de absorción más intenso a una longitud de onda de 664 nm, asociado al monómero de AM, el pico alrededor de los

612 nm es atribuido al dímero de AM. Además, aparecen dos bandas adicionales en la región ultravioleta con picos en 292 y 245 nm, los cuáles se asocian a los anillos de benceno (I. Khan et al., 2022).

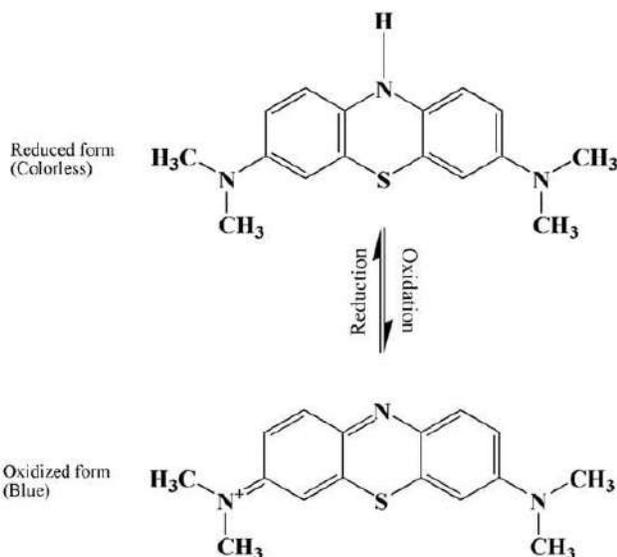


Figura 2. Formas oxidadas y reducidas del azul de metileno.
Tomada de Khan et al. (2022).

Durante la degradación del AM por moléculas reactivas como O_2^\bullet , $\bullet OH$, HO_2^\bullet , la disminución de la intensidad de pico de máxima absorción (664 nm) indica que el grupo cromóforo de la molécula ha sido eliminado por completo, cuando este pico permanece igual durante todo el experimento, indica la ausencia de subproductos relacionados con algún otro cromóforo (Antoniadou et al., 2019).

Sin embargo, es común encontrar cambios en los espectros de degradación de AM dando señal de que se han formado subproductos como Azure A, Azure B, Azure C y Thionine, resultantes de la desmetilación del AM. La Figura 3 propone que las especies oxidantes como el radical hidroxilo, primero degrada el enlace N-CH y el sustituyente CH_3 se oxida a $HCOOH$ o $HCHO$, posteriormente se producen subproductos orgánicos más pequeños inestables hasta la degradación completa que resulta en moléculas como CO_2 , H_2O , Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- (I. Khan et al., 2022).

A través de los años se han desarrollado estrategias de eliminación del azul de metileno, como lo es: la adsorción, reducción química, filtración por membrana, coagulación/floculación, electro y foto Fenton, fotooxidación, eliminación de intercambio iónico, ozonización catalítica, tratamientos biológicos aerobios y anaerobios, y degradación foto catalítica (Din et al., 2021).

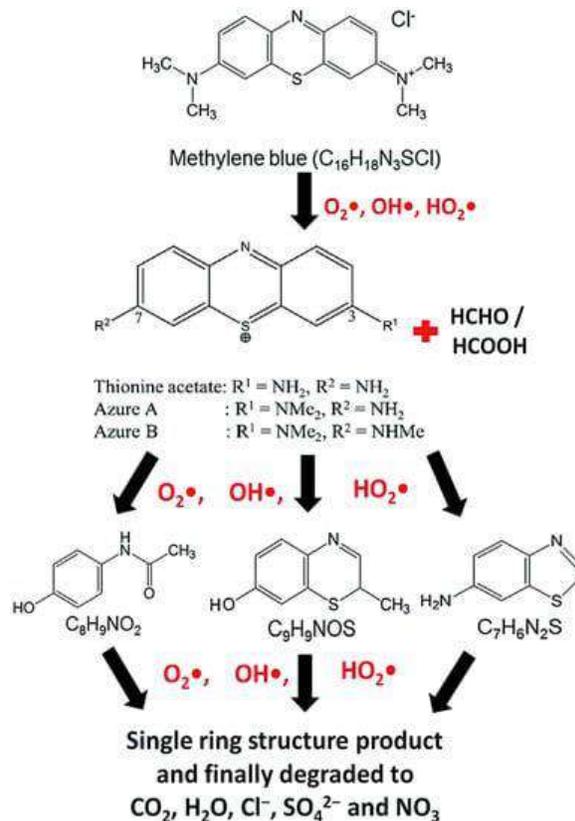


Figura 3. Mecanismo de reacción de la degradación de azul de metileno por O_2^\bullet , $\bullet OH$ y HO_2^\bullet .

Tomada de Khan et al. (2022).

Las metodologías de decoloración se han vuelto más significativas con la incorporación de los procesos avanzados de oxidación, dónde las técnicas son capaces de remover la fuente de color y por lo tanto eliminar las consecuencias ecotoxicológicas, gracias a que los contaminantes orgánicos en medios acuosos se mineralizan con éxito (Lahkimi et al., 2007).

2.2 Procesos avanzados de oxidación

2.2.1 Electro-Fenton

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) son tratamientos fisicoquímicos posteriores al tratamiento tradicional biológico de aguas residuales, son elegidos por ser tecnologías capaces de eliminar contaminantes biorrecalcitrantes, emergentes e inactivar microorganismos patógenos que no pueden ser tratados con técnicas convencionales. Su principal característica es la generación del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), con un potencial redox 2.8 V vs ESH (Electrodo Estándar de Hidrógeno). El $\bullet\text{OH}$ es capaz de oxidar la mayoría de los compuestos orgánicos hasta su mineralización, es decir hasta CO_2 y H_2O (Oturán et al., 2013).

A pesar de prometedora aplicación, se ha observado que los PAO aún no son viables al utilizarse individualmente para el tratamiento de aguas residuales, debido a las bajas eficiencias energéticas y altos costo de operación, a comparación de un tratamiento tradicional biológico. Por lo que una combinación de diferentes PAO (en este caso: electro-Fenton y cavitación) volvería su uso eficiente para el tratamiento de contaminantes recalcitrantes y emergentes (Pradhan & Gogate, 2010).

Dentro de los procesos avanzados de oxidación, se encuentran aquellos que usan el hierro como promotor para producir el radical hidroxilo. La historia de la reacción Fenton comienza en 1894 cuando Henry John Horstman Fenton establece que el uso conjunto de los reactivos de Fe^{2+} (comúnmente obtenido en forma de sal) y el H_2O_2 tiene un gran poder oxidativo, gracias a la formación del radical hidroxilo y por consecuente, algunas otras especies oxidantes y reactivas (Song et al., 2020).

Brillas et al. (2009) ilustran el proceso electro-Fenton a través de las siguientes ecuaciones. La Ecuación 1 es la generación *In-situ* del H_2O_2 , en presencia de Fe^{2+} , a partir de la reducción electroquímica de oxígeno disuelto en la superficie del cátodo, vía dos electrones. El H_2O_2 se combina con los iones Fe^{2+} , produciendo el $\bullet\text{OH}$ (Ecuación 2), encargado del proceso de oxidación. La adición externa de los

iones ferrosos por medio de sal de hierro ferroso y la generación electroquímica de H_2O_2 debe hacerse en condiciones ácidas (pH 2.8), para evitar la precipitación del hierro y promover la descomposición catalítica del H_2O_2 , generando así especies reactivas de oxígeno.



Un estudio realizado por Li et al. (2019) se utilizó fieltro de grafito como ánodo y cátodo en un sistema electro-Fenton para la degradación de azul de metilo, obteniendo una tasa de eliminación del 97.80 % después de 20 minutos. Además, el sistema se usó por 90 ciclos demostrando que la tasa de eliminación solo disminuyó un 0.20 %. Por lo que el sistema electro-Fenton es adecuado para la degradación de azul de metileno, y los materiales de carbón son especialmente útiles y únicos para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno vía dos electrones y no vía 4 electrones como es el caso de los otros materiales (como el platino) que son utilizados en este tipo de reacciones.

Chai et al. (2022) evaluaron el fieltro de carbono como cátodo para el proceso electro-Fenton. Se utilizó una celda sin división de tres electrodos, alambre de platino como contraelectrodo (electrodo auxiliar) y un electrodo de calomel como electrodo de referencia, el pH se ajustó 3 y obtuvo una producción de H_2O_2 de 38.9 mg L^{-1} . Con este arreglo lograron obtener una eficiencia de remoción del 96.7 % de una solución inicial de azul de metileno a 100 mg L^{-1} .

2.2.2 Sonoquímica

Las reacciones sonoquímicas se caracterizan por utilizar el ultrasonido para potenciar reacciones químicas, la transferencia de masa y generar ciclos cortos de reacciones (Kıdak & Doğan, 2018).

El ultrasonido involucra el uso de ondas de sonido con una frecuencia mayor a la del rango audible de los humanos, es decir, por encima de 20 kHz. En la sonoquímica, el ultrasonido utilizado puede dividirse en dos tipos: de alta frecuencia, que va desde 2 - 10 MHz, que es utilizado comúnmente en el ámbito médico y el de baja frecuencia, que se encuentra en un rango de 20 kHz-2 MHz, y genera cavitación en los líquidos y, por lo tanto, puede ser utilizado para acelerar reacciones químicas (Theerthagiri et al., 2020).

Además, el ultrasonido es cada vez más utilizado para agilizar o activar mecanismos de una reacción en particular, volviéndolo una tecnología limpia para el tratamiento de aguas residuales (Ammar, 2016).

Las ondas ultrasónicas al pasar a través de un líquido provocan dos efectos principales, el primero, es conocido como una transmisión acústica, la cuál es el flujo del fluido independiente del tiempo, el segundo es la cavitación acústica, la cual involucra la formación, crecimiento y colapso de burbujas cavitantes llenas de gas dentro del fluido (Ma et al., 2022).

Los tratamientos con ultrasonido son considerados como PAO, debido a que generan el $\bullet\text{OH}$, a través de la cavitación acústica, que induce a la ruptura homolítica de la molécula de agua. La cavitación acústica es definida como un proceso periódico, debido a que cuando el estímulo se encuentra en un medio líquido, de la formación, crecimiento y colapso de microburbujas es constante (Pradhan & Gogate, 2010).

La perturbación de las ondas acústicas en el medio acuoso provoca zonas de menor presión de vapor de agua, formando burbujas que al encontrarse con las zonas de mayor presión van resonando con las ondas mecánicas hasta que éstas implotan. El rápido colapso de las burbujas comprime adiabáticamente el gas atrapado, produciendo puntos calientes “*hot spots*” focalizados, llegando a temperaturas mayores a los 2,000 K. La generación de “*hot spots*” por la cavitación, disminuye la

densidad del agua, provocando gradientes que se traducen en jets en el agua, causando agitación en el líquido (Pétrier et al., 2010).

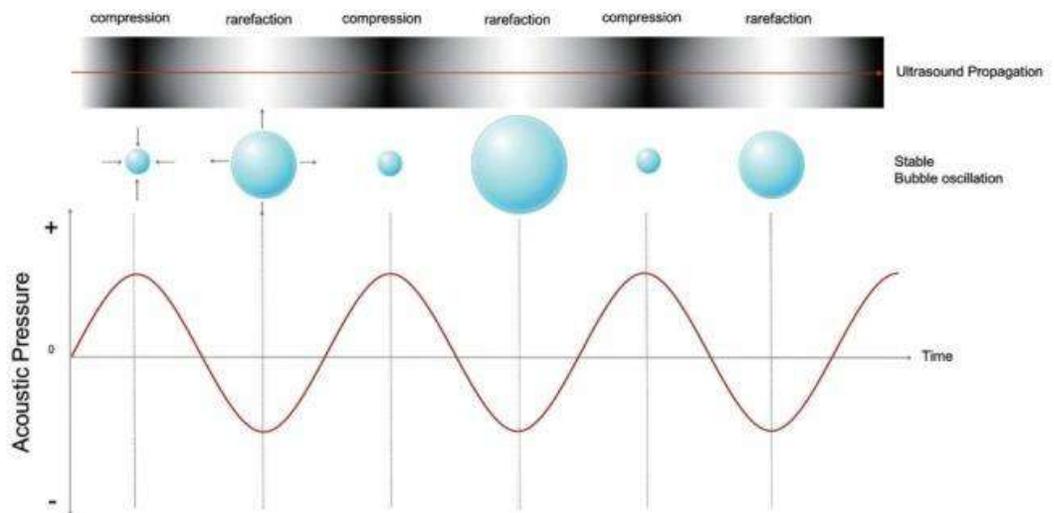


Figura 4. Representación esquemática de la cavitación acústica.

La burbuja resuena con los cambios de presión a lo largo de la curva mecánica sinusoidal. A presiones alta la burbuja se contrae y a presiones bajas se expande.

Tomada de Lee et al. (2019)

Kidak & Doğan (2018) ejemplifican las reacciones químicas (Ec. 3 – 6), cuando implotan las burbujas de cavitación en un medio acuoso, generando especies con un alto potencial de oxidación, como el $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OOH}$ y H_2O_2 , que pueden reaccionar con los contaminantes de aguas residuales. Además, la fuerza que trae consigo la implosión de la burbuja puede romper los enlaces moleculares de los contaminantes o descomponerlos térmicamente.



La sonoquímica ha demostrado que la cavitación se puede estudiar desde tres perspectivas (Figura 5): (i) la burbuja de cavitación, (ii), la interfase entre la burbuja y la solución en la frontera de la burbuja, (iii) el seno de la solución. Si bien, la electroquímica se caracteriza por las reacciones químicas que ocurren en la interfase electrodo-solución, se esperaría poder estudiar las burbujas que se encuentra en esa interfase y poder modelar su efecto en la reacción electro-Fenton (Ince et al., 2001).

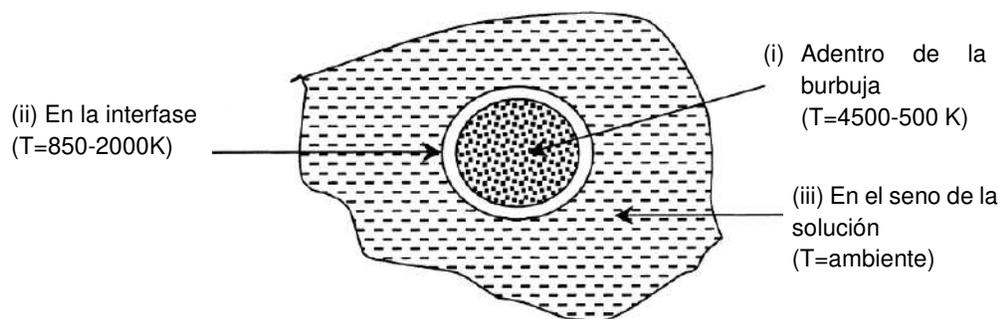


Figura 5. Sitios de estudios de la burbuja de cavitación en soluciones acuosas. Cada perspectiva cuenta con diferentes características dependiendo de su ubicación en la solución. Tomado de Ince y et al., 2001.

Debido a su naturaleza, la cavitación cuenta con diversas aplicaciones, cómo la desinfección, la interrupción del crecimiento celular, tratamiento de lodos y biodiésel, producción de nanomateriales, degradación de polímeros y varios compuestos orgánicos (fármacos, pesticidas, colorantes textiles y fenoles (Theerthagiri et al., 2020).

2.2.3 Sonoelectroquímica

La sonoelectroquímica es una rama de la electroquímica, donde los procesos electroquímicos pueden ser influenciados por ultrasonido. Este tipo de tecnología permite la síntesis de moléculas orgánicas, nanomateriales, películas, degradación de compuestos orgánicos y otras aplicaciones energéticas (Theerthagiri et al., 2020).

En una celda electroquímica, donde se aplica un voltaje externo, las reacciones ocurren en la interfase solución electrolito y el electrodo, por lo tanto, el intercambio de electrones se da entre el electrodo y el analito en solución. La reacción protagonista en la electroquímica es la reacción redox, la cual involucra la transferencia de masa, la transferencia de electrones en la superficie del electrodo y otras reacciones en la superficie del electrodo como la desorción, adsorción, descomposición y protonación (Zhao et al., 2009).

El sistema electro-Fenton permite ser acoplado a diferentes estímulos como la cavitación. Empleando un sistema electroquímico de tres electrodos, un dispositivo generador de ultrasonido, inmerso en una solución electrolítica saturada de oxígeno es posible disponer de un sistema donde la implosión de una fracción de las burbujas cavitantes se lleva a cabo en la vecindad de la interfase electroquímica (Lahkimi et al., 2007).

Oturan et al. (2008) propusieron un sistema de sonólisis y electro-Fenton (Sonoelectro-Fenton), para la degradación de herbicidas como el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-DPA), 2,4-dinitro-o-cresol (4,6-DOC) y el colorante azo benceno. La celda electroquímica no dividida constaba de un ánodo de platino y un cátodo tridimensional de fieltro de carbono y se utilizó una concentración de 0.1 mM de Fe^{2+} para la producción electroquímica del reactivo de Fenton. Además, se probaron altas y bajas frecuencias, sin embargo, se logró un efecto sinérgico al utilizar frecuencias bajas y una potencia igualmente baja (20 W). Por lo tanto, los autores concluyen que la mejora del proceso de degradación se debe a varios factores: (i) la tasa de transferencia de masa entre los reactivos hacia el cátodo es mayor, por lo que mejora la producción electroquímica del reactivo de Fenton, por lo tanto (ii) mejora la cinética de la reacción Fenton y (iii) la pirólisis de contaminantes debido a la cavitación acústica.

Balakumara et al. (2016) utilizaron un proceso sonocatalítico seguido de un proceso fotocatalítico para la decoloración del azul de metileno. La sonoquímica se llevó a

cabo en un ultrasonicador, el cuál consta de un reactor de acero inoxidable con una camisa cilíndrica, equipado con un piezoeléctrico transductor, el cual se colocó en la parte inferior del reactor conectado a una fuente de alimentación de corriente alterna, este tipo de arreglo permite una frecuencia fija de 36 kHz. Posteriormente se llevaron a cabo los experimentos fotocatalíticos utilizando tres lámparas de xenón de 200 W. En este caso se utilizó una concentración de AM de 10 mg L^{-1} . Durante la experimentación una de las configuraciones utilizadas fue la sonicación seguido de la fotocatalisis, dando una remoción del colorante del 94.3% después de 120 min, a comparación de utilizar solo la sonicación, la cual da una remoción del 10.2% después de 60 minutos.

Yang et al. (2014) estudiaron el efecto del ultrasonido en la degradación electroquímica del AM, cómo ánodo se preparó un material bajo la técnica sol-gel en sustrato de Ti depositando $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2$. Los autores encontraron que las ondas ultrasónicas promovieron la transferencia de masa en la superficie del electrodo y por lo tanto la difusión del radical hidroxilo, con esto se logró una eliminación de carbono orgánico total (por sus siglas en inglés, Total Organic Carbon: TOC) del 92 %, con una corriente de eléctrica de 600 mA a una frecuencia de ultrasonido de 45 kHz y una potencia de 250 W. Además, los autores ilustran la ruta de degradación del AM a través de este proceso sonoelectroquímico (Figura 6) y llegaron a la conclusión que las ondas ultrasónicas promueven la difusión del radical hidroxilo en la solución antes de ser adsorbido en la superficie del electrodo, esto acelera significativamente la degradación del contaminante debido a que permite el encuentro del radical hidroxilo con el colorante antes que esté reaccione con alguna otra especie presente o con si mismo (debido a su reactividad).

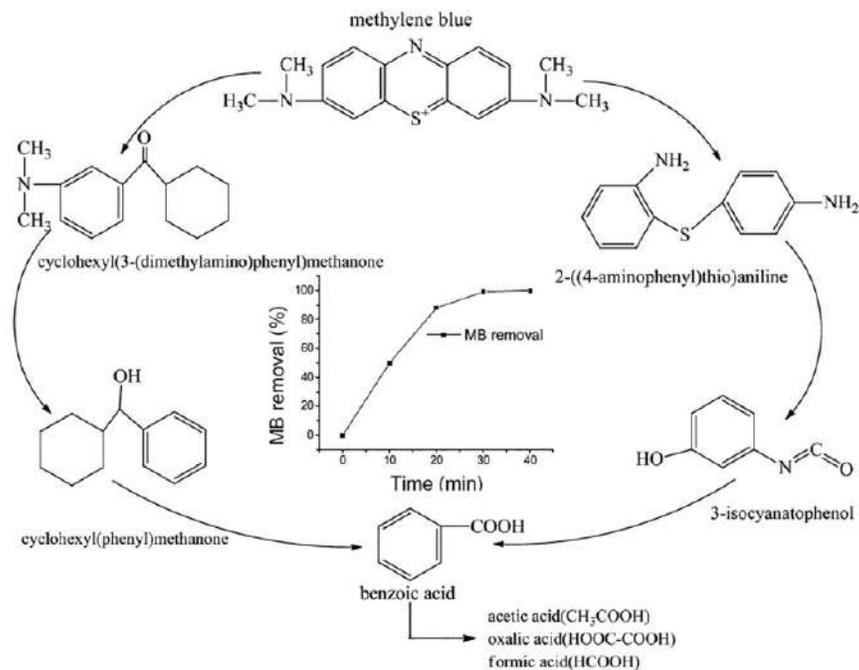


Figura 6. Mecanismo de reacción para la degradación de azul de metileno por un proceso sonoelectroquímico.
Tomada de Yan et al. (2014)

2.3 Electro-generación de burbujas de H₂ y O₂ en agua.

Existe la posibilidad de promover la cavitación acústica “sembrando” previamente microburbujas de H₂ o O₂, es decir, si bien el fenómeno de cavitación incluye la nucleación, formación e implosión de las burbujas, podría favorecer el fenómeno si las burbujas se encuentran previamente sembradas. Por lo tanto, si el sembrado de las burbujas se genera electroquímicamente, es posible suponer que aumentará la proporción de eventos de cavitación en la vecindad de la interfase electrodo-solución y será posible selectivamente utilizar el fenómeno de cavitación en reacciones electroquímicas

En este sentido, la electrocatálisis de la reacción de evolución de oxígeno e hidrogeno en agua, actualmente es estudiada para satisfacer la demanda de

energía mundial minimizando el impacto medioambiental en las celdas de combustible vía fotocatalítica y fotoelectroquímica, estas reacciones constituyen ser un prospecto prometedor a la conversión de limpia de energía química en electricidad y de electricidad en energía química (Favaro et al., 2017).

Sin embargo, es posible aprovechar la división de la molécula del agua para otras aplicaciones como lo es el tratamiento de aguas residuales y la degradación de moléculas orgánicas. En el caso de este proyecto se busca utilizar el potencial de evolución de hidrogeno y oxígeno para electro generar burbujas de ambos elementos respectivamente, con el propósito que mejoren el rendimiento de la nucleación y formación de las burbujas propias de la cavitación, teniendo previamente microburbujas formadas en la interfaz del electrodo.

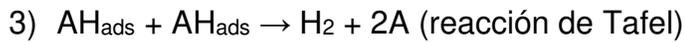
La división de la molécula de agua (H₂O) en O₂ y H₂ requiere 238 kJ mol⁻¹ en condiciones estándar o una diferencia de potencial de 1.2 V vs RHE para la reacción de evolución de oxígeno (REO) en el ánodo y la reacción de evolución de hidrogeno (REH) en el cátodo (Zandi & Hamann, 2015).

Las reacciones en medio ácido son (Ajith Mohan & Sandhyarani, 2023) :



La REH se divide en tres pasos descritos como: reacción de Volmer, dónde se da la adsorción de hidrogeno, reacción de Heyrovsky para la desorción electroquímica de hidrogeno y, por último, reacción de Tafel correspondiente a la desorción química (X. Li et al., 2016). En medio ácido (pH al cual se trabaja el proceso electro-Fenton) la REH corresponde a los siguientes pasos:





Ec. 11

La voltamperometría cíclica (CV) proporciona información cualitativa sobre las reacciones electroquímicas (S. Li & Thomas, 2020). La aplicación de esta técnica para las REH Y REO es utilizada para conocer el potencial de reacción en diferentes condiciones. La Figura 7 es un ejemplo de una CV dónde se observa los procesos de adsorción y desorción para H₂, OH y O₂, además de que el potencial para la REH Y REO se encuentra entre -1000 a 1000 mV vs Ag|AgCl respectivamente (Favaro et al., 2017).

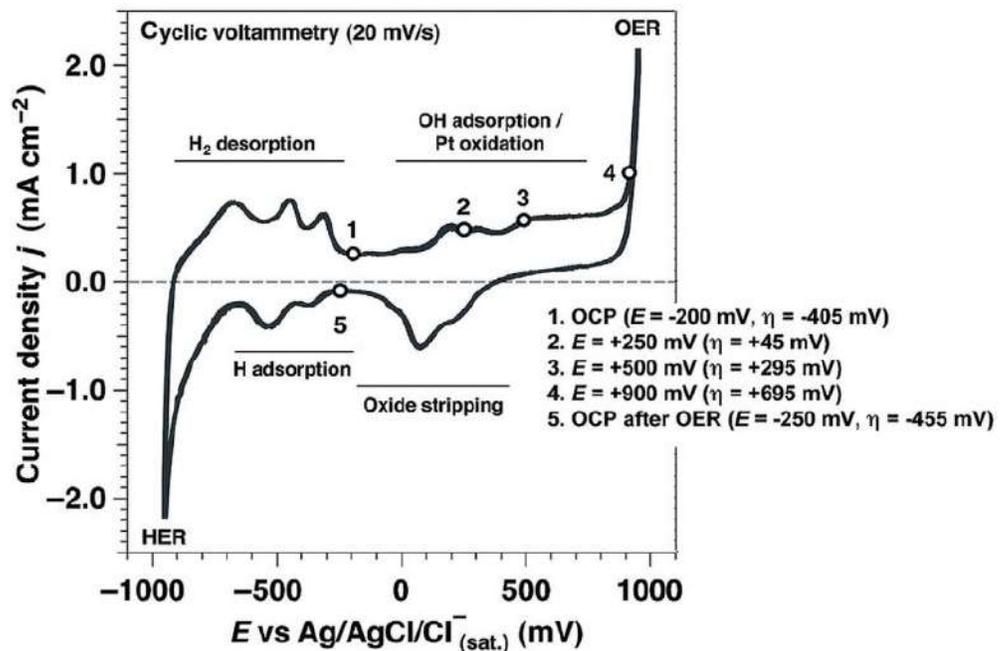


Figura 7. Voltamperometría cíclica (20 mV s^{-1}) para conocer los potenciales de la reacción de evolución de oxígeno e hidrógeno. Tomado de S. Li & Thomas (2020).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Evaluar la interacción de burbujas electro generadas en la interfase electroquímica con estímulos periódicos mecánicos para promover la reacción electro-Fenton y la decoloración de azul de metileno en agua.

3.2 Objetivos específicos

- Evaluar la decoloración de azul de metileno en un sistema electro-Fenton acoplado a cavitación acústica.
- Generar burbujas de H₂ y O₂ controladas por la aplicación de pulsos eléctricos periódicos y determinar su efecto en la reacción electro-Fenton.
- Integrar la generación pulsada de burbujas de H₂ y O₂ al sistema sonoelectroquímico.
- Estudiar el efecto de las burbujas electro-generadas y del sistema sonoelectroquímico en la cinética de decoloración del azul de metileno.

4 METODOLOGÍA

4.1 Consideraciones éticas

La experimentación del presente trabajo se realizó bajo la normativa del comité de Seguridad e Higiene y el reglamento de los laboratorios de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro. Los residuos generados fueron desechados según el protocolo del Centro de Investigación en Química para la Economía Circular (CIQEC). No se realizaron pruebas experimentales con humanos ni animales.

4.2 Sitio donde se realizó el estudio

La experimentación se realizó dentro de las instalaciones del Centro de Investigación en Química para la Economía Circular (CIQEC) en la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro.

4.3 Adecuación del material de estudio

La muestra por degradar utilizada para todos los experimentos fue azul de metileno $C_{16}H_{18}N_3ClS$ (AM, 99 %) marca Hycel, a una concentración inicial de 10 μM , en electrolito soporte Na_2SO_4 0.1 M, a pH 3, ajustado con H_2SO_4 a 0.05 N. De acuerdo con ley de Lambert-Beer, el valor de la absorbancia es proporcional a la concentración de la solución (Yi et al., 2018), por lo que, para medir la decoloración de la muestra, se realizó a través de la absorbancia por medio de un espectrofotómetro UV-Vis marca Hach DR 6000, a una longitud de onda 664 nm. Se realizó una curva de calibración para cuantificar el azul de metileno entre las concentraciones de 2 μM a 12 μM , la cual se presenta en la Figura 1 de Anexos.

4.4 Diseño, construcción y caracterización de la celda electroquímica

Todos los experimentos se llevaron a cabo en una celda de vidrio marca Kimax de 70 x 50 mm, con un volumen de trabajo de 150 mL. Las reacciones electroquímicas

que se ejecutaron a través de una configuración de tres electrodos, celda sin división, haciendo uso de un potencióstato Squidstat Plus, marca Admiral Instruments.

Como electrodo de trabajo se utilizó fieltro de grafito fabricado por el Grupo ROOE, México, con una geometría de 1.5 cm de largo, 2.5 cm de alto y 1.0 cm de ancho. Para hacer el contacto eléctrico se utilizó un cable de nicromel, el cual es incrustado en el fieltro. El fieltro de grafito recibió un pretratamiento para eliminar cualquier contaminante que pueda interferir en los experimentos, el cuál consta de hacer un lavado con etanol y posteriormente dejar el material en un matraz con una solución de ácido nítrico al 5 % v/v durante 24 horas, después se dejó el material en una estufa a una temperatura constante de 120 °C por 24 horas (Salazar-López et al. 2023). En cada experimento se utilizó un nuevo pedazo de fieltro recortado.

Como electrodo de referencia, plata – cloruro de plata (Ag|AgCl) y para el electrodo auxiliar, alambre de platino, el cuál es empaquetado en varilla de vidrio y papel filtro. Para el estímulo mecánico (cavitación acústica) se utilizó un generador ultrasónico marca Hielscher UP200Ht acoplado a un sonotrodo s26d2 (titanio, Ø2 mm) a una frecuencia fija de 26 kHz y una amplitud del 100 % (Esteban-Bravo et al., 2023).

El arreglo de la celda electroquímica se ilustra en la Figura 8, el cual está conformado por dos secciones, por una parte, se observa el potencióstato, equipo que se encarga de aplicar los cambios de potencial para los experimentos, por otro lado, se encuentra el generador de ultrasonido acoplado a la celda electroquímica previamente descrita. Para asegurarse que el sistema no sufra interferencias y los electrodos siempre se encuentren a la misma distancia, se construyó y configuró una tapa (Figura 9) con un espacio destinado para cada uno de los tres electrodos, la punta del sonotrodo, una entrada para el suministro constante de O₂ o N₂ (según sea el experimento), además de un espacio para la toma de muestra.

4.4.1 Determinación el potencial de reducción de oxígeno.

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica comúnmente empleada para estudiar la reducción y oxidación de las especies químicas (Zhao et al., 2009). Por lo tanto, para llevar a cabo la producción de H_2O_2 vía dos electrones, es necesario primero conocer el potencial al cual se reduce el oxígeno en la superficie del electrodo de fieltro de trabajo por medio de una voltamperometría cíclica (Elgrishi et al., 2018). Para esto, se usó la celda electroquímica de tres electrodos descrita anteriormente (Figura 8), conectada al potenciostato, con un electrodo de referencia de $\text{Ag}|\text{AgCl}$ y un electrodo auxiliar de Pt , como electrolito soporte Na_2SO_4 al 0.1 M y un pH 3, ajustado con H_2SO_4 a 0.05 N. Para la determinación del potencial de reducción de oxígeno se usó una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} , ventana de potencial desde -1.5 a 0.5 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$, en algunas voltamperometrías cíclicas se purgó la solución electrolítica con N_2 gas durante 20 minutos, para que el oxígeno sea desplazado (Treviño-Reséndez et al., 2023).

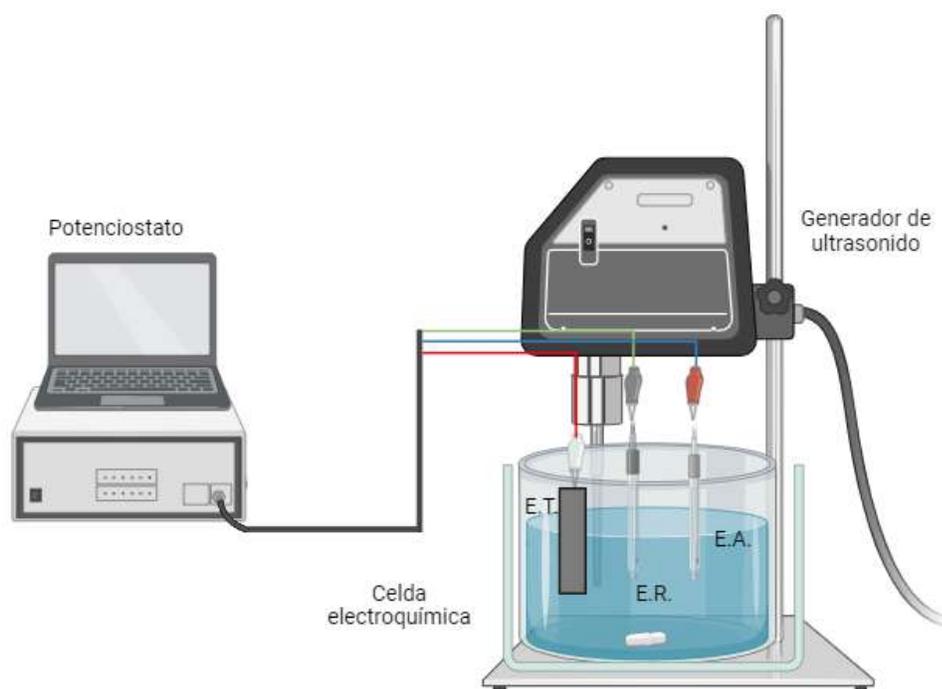


Figura 8. Diseño de la celda sonoelectroquímica para la degradación de azul de metileno.

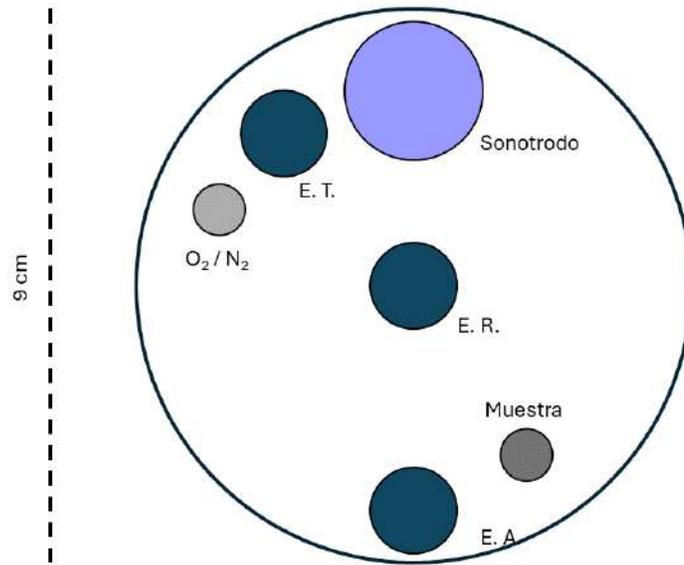


Figura 9. Tapa de la celda electroquímica

4.4.2 Área capacitiva del fieltro de grafito.

La determinación del área capacitiva (A_c) se basa en la determinación de la capacitancia del electrodo, en un rango de potencial donde solo se induzca el cargado de la doble capa en ausencia de procesos faradaicos (Treviño-Reséndez et al., 2023).

Para esto se realizaron voltamperometrías cíclicas en un rango de potencial de ± 10 mV iniciando en el potencial de circuito abierto (OCP) y diferentes velocidades de escaneo como 1, 3, 5, 8 y 10 mV s^{-1} . Posteriormente se grafica la corriente capacitiva contra la velocidad de barrido, la pendiente de la recta obtenida corresponde a la capacitancia de la doble capa (C_{dl}). Para el cálculo del área capacitiva del fieltro de grafito es necesario compararlo con una capacitancia de referencia (C_{ref}) el cual corresponde a $2.63 \text{ microF cm}^{-2}$ (X. Wang et al., 2022).

$$A_c = \frac{C_{dl}}{C_{ref}}$$

Ec. 12

4.4.3 Cuantificación de la generación de H₂O₂

Se cuantificó la generación electroquímica de peróxido de hidrogeno, empleando un método espectrofotométrico utilizando un UV-Vis espectrofotómetro marca HACH DR 6000, a una longitud de onda de 405 nm y un agente cromogénico (oxalato de titanio y potasio), el cual en presencia de H₂O₂ produce un color amarillo proporcional a su concentración (Eisenberg, 1943; Yang et al., 2014). Posteriormente, con ayuda de un potenciostato, se aplicó un potencial de -0.8 V vs Ag|AgCl durante 60 minutos y se tomaron muestras cada 10 minutos. La curva de calibración para la cuantificación de H₂O₂ se presenta en la Figura 2 del Anexo I.

4.5 Decoloraciones de azul de metileno por el sistema electro-Fenton acoplado a cavitación acústica.

Para las decoloraciones por electro-Fenton se utilizó la celda electroquímica descrita en las Figuras 8 y 9, con la única modificación de que no se empleó el equipo generador de ultrasonido para esta primera sección. La solución de trabajo de la celda se preparó con 150 mL de AM a una concentración inicial de 10 µM, en electrolito soporte Na₂SO₄ 0.1 M, y un pH 3, ajustado con H₂SO₄ a 0.05 N, los iones Fe²⁺ se agregaron en manera de sulfato ferroso (FeSO₄ · 7H₂O) a una concentración 0.05 M (Oturán, 2021). Previo a la aplicación de potencial la solución se saturó de O₂ por 15 minutos, además durante todo el experimento se mantuvo la oxigenación y agitación a 600 rpm constante. Por 30 minutos (tiempo utilizado para las decoloraciones) se polarizó el electrodo de trabajo a -0.8 V vs Ag|AgCl. Cada 5 minutos por 30 minutos se tomó una muestra 1000 µL, posteriormente se leyó la absorbancia de la solución a una longitud de onda de 664 nm en un espectrofotómetro marca Hach modelo DR 6000.

Para calcular la concentración de cada una de las muestras se realizó una curva de calibración para azul de metileno (Figura 1 en el Anexo 1). Posteriormente, los 6

datos obtenidos de cada experimento se graficaron para obtener las curvas de decoloración, siguiendo la Ecuación 13:

C/C_0 vs t .

Ec. 13

Por otra parte, las decoloraciones por ultrasonido utilizaron el sistema de las Figuras 8 y 9, con las modificaciones de que se excluyó el uso del potencióstato y se agregó un baño frío para evitar que la solución sobrepase los 25 °C durante el tiempo de cavitación. La solución de trabajo de 150 mL de AM a una concentración inicial de 10 μ M, en electrolito soporte Na_2SO_4 0.1 M y un pH 3, ajustado con H_2SO_4 a 0.05 N. Previo a la aplicación de frecuencia se saturó de O_2 por 15 minutos y se conservó la oxigenación y agitación a 600 rpm durante todo el experimento. Nuevamente se tomaron 6 muestras cada 5 minutos por los 30 minutos de cada experimento y se graficaron siguiendo la Ecuación 13.

Una vez que se aseveró la parte de la reacción electro-Fenton y la aplicación del ultrasonido por separado, se prosiguió a utilizar los sistemas de manera simultánea. El sistema sonoelectroquímico de las Figuras 7 y 8 se utilizó para la reacción electro-Fenton asistida con cavitación. Para las decoloraciones se utilizó una solución de 150 mL de AM 10 μ M, en electrolito soporte Na_2SO_4 0.1 M a un pH 3 ajustado con H_2SO_4 a 0.05 N. Para la reacción Fenton se utilizó sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a una concentración 0.05 mM. Preliminarmente la solución se saturó de O_2 y se mantuvo la oxigenación y agitación a 600 rpm durante todo el experimento. Cada 5 minutos por 30 minutos se tomó una muestra de 1000 μ L y posteriormente se leyó la absorbancia de cada una en el espectrofotómetro para graficar la decoloración de acuerdo con la Ecuación 13.

4.6 Generación de burbujas de H_2 y O_2 y su aplicación en la reacción electro-Fenton.

La generación electroquímica de burbujas (electro-generadas) se realizó a partir de la REH y REO, mientras se lleva a cabo de manera simultánea la reacción electro-

Fenton. Para esto se optó por utilizar la técnica de voltamperometría de pulso diferencial, la cuál es comúnmente utilizada en cuantificaciones analíticas por disminuir la corriente de fondo y aumenta la sensibilidad y frecuencia de medición gracias a la aplicación de pulsos de voltaje (Sheth & Gratzl, 2013). Sin embargo, para propósitos del trabajo, en esta ocasión no fue utilizada para un análisis analítico, sino por la configuración predeterminada de pulsos de voltaje que cuenta el equipo del potenciostato Squidstat Plus, marca Admiral Instruments.

Por lo tanto, se presentaron dos configuraciones de la técnica, una para la aplicación de burbujas de H₂ y otro para burbujas de O₂ (Tabla 1), cada una con su respectivo potencial de evolución según la reacción (REH = -1.2 V vs Ag|AgCl y REO = 1.2 V vs Ag|AgCl) (S. Li & Thomas, 2020). Es importante mencionar que la elección de duración de pulsos para la generación de burbujas es menor al 5 % del tiempo total de aplicación de voltaje, es decir, el 95 % del tiempo de la reacción es voltaje se encuentra alrededor de -0.8 V vs Ag|AgCl con la finalidad del que sistema siga generando electroquímicamente H₂O₂ y se lleve la reacción electro-Fenton, por lo tanto, el otro 5 % del tiempo el potencial corresponde al de la generación de burbujas de H₂ o de O₂.

Tabla 1. Parámetros experimentales para la electro-generación de burbujas.

Parámetro	Burbujas H ₂	Burbujas O ₂
Potencial de inicio	-750 mV	-750 mV
Paso de potencial	-1.35 mV	-1.35 mV
Periodo de pulso	25 s	25 s
Altura de pulso	-440 mV	2000 mV
Potencial de termino	-850 mv	-850 mV
Duración del pulso (p.w.)	50 ms, 100 ms, 150 ms, 200 ms, 250 ms, 500 ms, 750 ms, 1000 ms, 1250 ms	50 ms, 250 ms, 1250 ms

La Figura 10 demuestra los cambios de potencial contra el tiempo para la técnica de Voltamperometría diferencial de pulso, según el software del potenciostato Squidstat Plus, marca Admiral Instruments. Así mismo se observa que parámetros

pueden ser modificados (descritos en la Tabla 1) para tener diferentes configuraciones de pulsos por cambios de potencial.

Siguiendo el arreglo de la Tabla 1 y el esquema de la Figura 8 y 9, para la aplicación de saltos de potencial cada experimento tuvo una duración de 30 minutos (1851.85 s), se estableció un periodo de pulso de 25 s, sin embargo, dentro de este plazo de tiempo se encuentra la duración del pulso, el cual corresponde a los milisegundos que se mantiene constante el potencial en -1.2 V o $+1.2\text{ V}$ (según sea el caso) para llevar a cabo la reacción de evolución de hidrógeno y oxígeno, después el potencial regresa a -0.8 V para la reducción de oxígeno y continuar con la reacción electro-Fenton. Estos saltos de potencial ocurren 74 veces durante los 30 minutos, es decir, 2.4 pulsos por cada minuto.

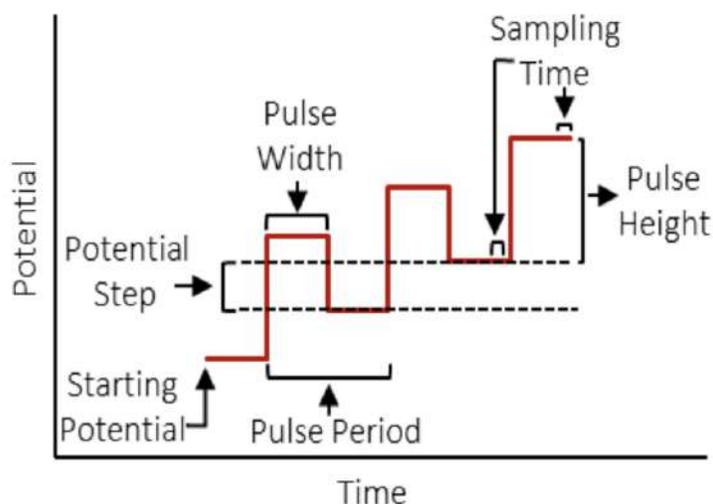


Figura 10. Ilustración de la configuración del software para la Voltamperometría diferencial de pulso en el potenciostato Squidstat Plus, marca Admiral Instruments

Además, para las decoloraciones de AM por electro-Fenton con burbujas electro generadas es necesario modificar la duración del pulso por cada experimento, se probaron nueve diferentes duraciones de pulso (50 ms, 100 ms, 150 ms, 200 ms, 250 ms, 500 ms, 750 ms, 1000 ms, 1250 ms).

En este apartado la solución a decolorar fue igual que en la anterior (4.4), es decir, se utilizó un volumen de trabajo de 150 mL de AM a 10 μM , en electrolito soporte Na_2SO_4 0.1 M a un pH 3 ajustado con H_2SO_4 a 0.05 N, la adición de iones ferrosos se hizo a través de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a una concentración 0.05 M. Nuevamente, previo a la aplicación de potencial, la solución se saturó de O_2 por minutos y durante todo el experimento se mantuvo la oxigenación y agitación a 600 rpm constante. Por 30 minutos se polarizo el electro de trabajo siguiendo las diferentes configuraciones de la Voltamperometría de pulso diferencial. Cada 5 minutos se tomó una muestra de 1000 μL , que se le leyó la absorbancia a una longitud de onda de 664 en un espectrofotómetro. Por último, cada dato obtenido por combinación de pulso fue graficado siguiendo la Ecuación 13.

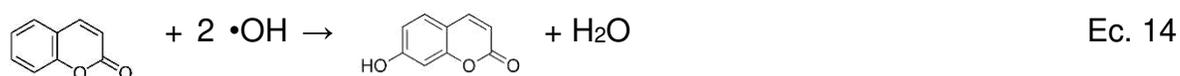
4.7 Acoplamiento de la generación pulsadas de burbujas al sistema sonoelectroquímico

Por último, para conocer el efecto de las burbujas electro-generadas en la reacción electro-Fenton asistida por cavitación acústica se llevaron a cabo experimentos de decoloraciones de AM con ambos estímulos de manera simultánea. Se utilizó el sistema de las Figuras 8 y 9, donde el equipo de ultrasonido se configuró a una frecuencia fija de 26 kHz y 100 % de amplitud, además se agregó un baño frío para que la solución no subiera su temperatura a más de 25 °C. Por otra parte, se configuro la técnica de Voltamperometría de pulso diferencial siguiendo la tabla 1 para burbujas de H_2 y O_2 para los diferentes tiempos de pulsos. Las soluciones por decolorar y las condiciones de trabajo fueron las mismas que se describieron en el apartado 4.4 y 4.5. Nuevamente los experimentos se llevaron a cabo durante 30 minutos, dónde cada 5 minutos se tomó 1000 μL de muestra para leer su absorbancia con ayuda del espectrofotómetro UV-Vis, posteriormente cada dato obtenido fue graficado según la Ecuación 13 y así obtener su grafica de cinética de decoloración.

4.8 Análisis de los resultados obtenidos de las decoloraciones de azul de metilo.

4.8.1 Detección del radical •OH

La detección de los radicales •OH se realizó utilizando a la molécula cumarina (CUM) como molécula sonda, la cual en presencia del radical •OH es oxidada formando el aducto fluorescente 7-hidroxicumarina (7HC) (Ecuación 14). Las muestras por detectar fueron tomadas en los minutos 5, 10, 15 y 20 para las combinaciones de electro-Fenton, electro-Fenton + cavitación y electro-Fenton + cavitación + pulsos 250 ms p.w. Posteriormente se hizo uso de un espectrofotómetro de fluorescencia AGILENT Cary Eclipse. La longitud de onda de excitación (λ_{ex}) se estableció 456 nm y el rango de emisión (λ_{em}) de 390 nm – 600 nm, se estableció un slit de excitación y emisión de 5 nm (Treviño-Reséndez et al., 2022).



4.8.2 Análisis cinético de las curvas de decoloración de azul de metileno

Para cada una de las decoloraciones de las secciones 3.4 y 3.6 se ajustaron a la Ecuación 15 de primer orden, donde la velocidad es directamente proporcional a la concentración de los reactivos y la concentración de los reactivos varía con el tiempo. Además, este tipo de modelo es comúnmente utilizado en la descripción de cinéticas de degradación de colorantes por el proceso Fenton (S. Wang, 2008).

Posteriormente, la pendiente (que corresponde a la constante química de velocidad de reacción en función del tiempo) fue graficada contra la duración del pulso para estudiar el efecto de la electro-generación de burbujas en el sistema sonoelectroquímico. Las diferentes velocidades de reacción fueron comparadas entre las diversas combinaciones.

$A \xrightarrow{K} \text{productos}$

$$V_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = -Kt$$

$$\ln C_A - \ln C_{A_0} = -kt$$

$$\ln C_A = -kt + \ln C_{A_0}$$

Ec. 15

Abreviaturas utilizadas en la Ecuación 15:

- V_A = velocidad de conversión de reactivo a producto
- C_A = concentración de reactivo
- t = tiempo (minutos)
- k = constante de velocidad de reacción química

Las gráficas de los modelos cinéticos de primer orden para las decoloraciones se ilustran en las Figuras 3, 4 y 5 de Anexos.

4.8.3 Cálculo del efecto sinérgico

Es posible comparar la degradación entre los métodos combinados (EF +cav y EF + cav + pulsos) con los métodos individuales (electro-Fenton, cavitación y electro-Fenton con pulsos). Es necesario primero calcular las constantes de velocidad química (k) de cada uno de los métodos para poder aplicar la fórmula de la Ecuación 16, donde el cociente es igual a la división de la k de los métodos combinados entre la suma de las k de los métodos individuales. Por lo tanto, se calcula el efecto sinérgico del proceso electro-Fenton con la cavitación (debido a que se cuentan con

sus k de los métodos individuales), además del efecto sinérgico del proceso electro-Fenton más pulsos con la cavitación.

$$\text{Efecto de sinergia} = \left[\frac{k_{\text{método combinado}}}{k_{\text{método individual}} + k_{\text{método individual}}} \right] * 100 \quad \text{Ec. 16}$$

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Efecto del sistema electro-Fenton acoplado a cavitación acústica

Previo a las decoloraciones de AM se determinó el área electroactiva y el potencial de reducción de O₂ del fieltro de grafito para asegurarse que el material tuviera actividad electrocatalítica para la reacción electro-Fenton, además de que el sistema de la Figura 8 y 9 se ajustará adecuadamente a los experimentos de sonoquímica.

5.1.1 Área capacitiva del fieltro de grafito

La Figura 11 corresponde a las voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades (1, 3, 5, 8 y 10 mV s⁻¹) y la regresión lineal para la determinación del área capacitiva del fieltro de grafito, material que fue utilizado como electrodo de trabajo en las siguientes decoloraciones. La Figura 11a muestra un incremento en la corriente proporcional al aumento de la velocidad de barrido, debido al cargado de la doble capa en la interfaz electrodo - solución. Dicho incremento fue graficado en la Figura 11b, para obtener el valor de la pendiente, el cual corresponde al valor de la C_{dl}. Posteriormente el valor de la C_{dl} se compara con un valor de referencia del mismo material (X. Wang et al., 2022), que al ser dividido entre el obtenido experimentalmente nos da el área del material poroso que presenta actividad capacitiva (Watzele & Bandarenka, 2016), en este caso, siguiendo la Ecuación 17, fue de 0.19 cm².

$$A_c = \frac{C_{dl}}{C_{ref}} = \frac{0.5 \frac{mF}{cm^2}}{2.63 \frac{mF}{cm^2}} = 0.19 \text{ cm}^2 \quad \text{Ec. 17}$$

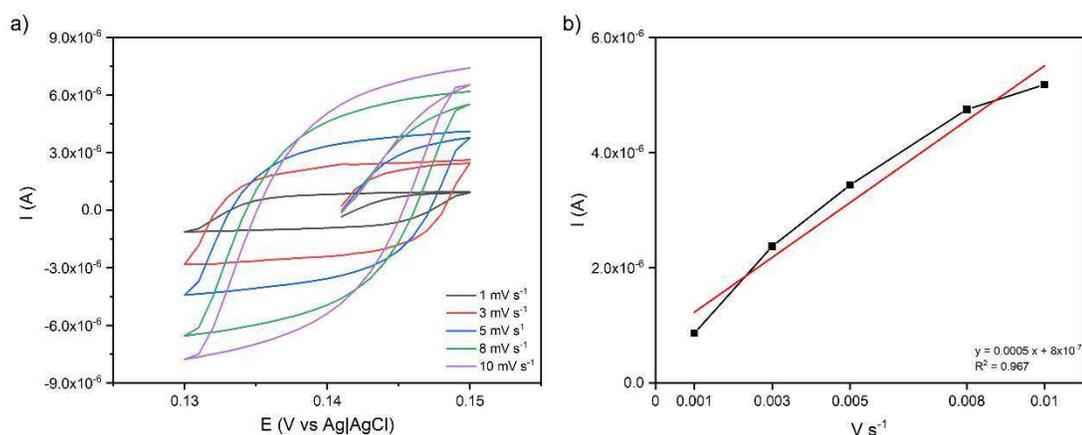


Figura 11. Determinación del área capacitiva fieltro de grafito.
 a) Voltamperometrías cíclicas, b) regresión lineal para el cálculo de la capacitancia de doble capa.

5.1.2 Producción electroquímica de H_2O_2

La Figura 12 muestra la determinación del potencial de reducción de oxígeno en fieltro de grafito, el cual es el material del electrodo de trabajo para todos los experimentos de decoloración posteriores. Por una parte, la Figura 11a ilustra las voltamperometrías cíclicas en presencia y ausencia de oxígeno, es decir, la solución fue purgada con N_2 para desplazar todo el oxígeno de la solución asegurar que no haya otra reacción catalítica en la superficie del electrodo. El pico de reducción se observa a un potencial de $-0.8 \text{ V vs Ag|AgCl}$, el cual se puede asociar a la reducción de O_2 vía dos electrones (M. A. Oturan, 2021), y por lo tanto confirma que el material es capaz de producir H_2O_2 (Reacción 1) Además, se sabe que anteriormente el fieltro de grafito ha sido utilizado para la producción electroquímica de H_2O_2 en la reacción electro-Fenton (Esteban-Bravo et al., 2023; Salazar-López et al., 2023).

Lo anterior es confirmado en la Figura 12b, donde se aplicó el potencial que se establece en la Figura 12a y se cuantifica de la producción electroquímica de H_2O_2 (Eisenberg, 1943). La reacción se llevó a cabo durante 60 minutos para que la superficie del electrodo no se saturara y la producción fuera constante, después de 30 minutos se obtuvo un rendimiento de $5.362 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ y al finalizar de $11.732 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, duplicando su concentración.

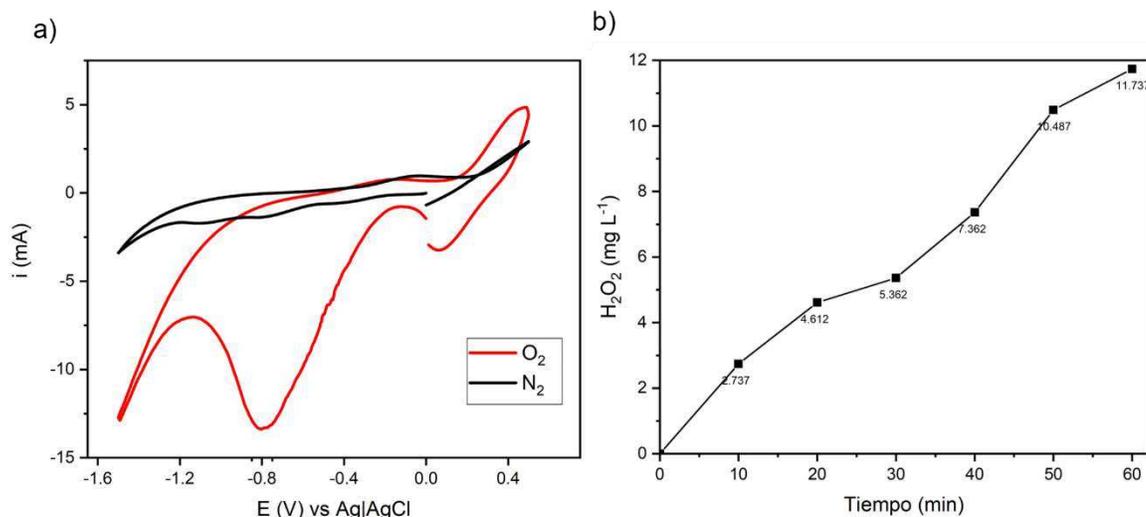


Figura 12. Determinación del potencial de reducción de oxígeno en fieltro de grafito. a) Voltamperometrías cíclicas en presencia y ausencia de oxígeno, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. b) Generación electroquímica de H_2O_2 , a través de la reducción de O_2 en la superficie del cátodo de fieltro de grafito.

5.1.3 Decoloraciones de azul de metileno por el sistema sonoelectroquímico

Para detectar y cuantificar el efecto de la cavitación en la producción del radical $\bullet\text{OH}$ se llevaron a cabo decoloraciones en soluciones acuosas utilizando el colorante AM. Los experimentos fueron llevados a cabo de manera individual y posteriormente simultánea.

La Figura 13 corresponde a los datos experimentales de la cinética de coloración de AM en diferentes condiciones. Para estudiar los fenómenos por separado y conocer la aportación de cada proceso, se utilizó el sistema de la Figura 8 y 9, con una concentración inicial de AM de $10 \mu\text{M}$, una frecuencia de ultrasonido de 26 kHz, un potencial eléctrico de -0.8 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$ y en el caso de la reacción electro-Fenton, una concentración de iones ferrosos 0.05 mol L^{-1} . Todos los experimentos fueron con administración constante de O_2 .

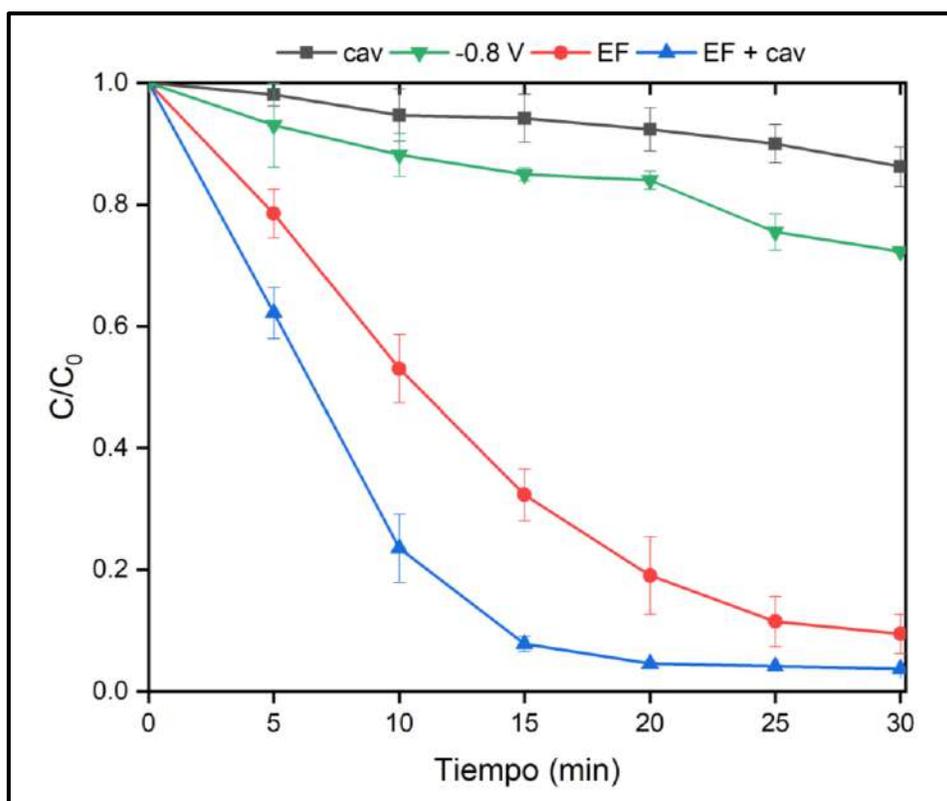


Figura 13. Determinación del efecto del sistema sonoelectroquímico en la decoloración de AM. Cav (■): 26 kHz, -0.8 V (▼): producción H_2O_2 , EF (●): Fe^{2+} 0.05 M + -0.8 V , EF + cav (▲): 0.05 M + -0.8 V + 26 kHz.

Para conocer el efecto de la aplicación sola de ultrasonido (Figura 13■), a una frecuencia de 26 kHz se plantearon experimentos de decoloración de AM. Al finalizar los 30 minutos de experimentos se obtuvo un 13.8 % de pérdida de color. La degradación de colorantes por cavitación acústica puede ser atribuida por dos

factores (Ammar, 2016; Yi et al., 2018), el primero es la descomposición directa de las moléculas orgánicas derivado por la alta temperatura y la presión. El otro corresponde a la producción de especies reactivas (como el radical $\bullet\text{OH}$) a partir de la molécula de agua u oxígeno. Sin embargo, solo la aportación de las ondas de ultrasonido no genera una degradación mayor al 20 % de la concentración inicial para el AM, por lo menos no con su aplicación durante 30 minutos y a 26 kHz.

De manera preliminar a la reacción electro-Fenton (Figura 13▼), se cuantificó la decoloración de AM por la aplicación solo de potencial eléctrico (-0.8 V vs Ag|AgCl), es decir, en ausencia de iones ferrosos. La aplicación de un potencial de -0.8 V en el electrodo de trabajo, corresponde al necesario para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno y por lo tanto a la producción electroquímica de H_2O_2 (Ecuación 1).

Solo la aplicación de voltaje da una disminución del color del 38.63 %, esto puede ser atribuido a dos factores, el primer es que el H_2O_2 es utilizado como un oxidante para los compuestos orgánicos y el segundo, es que una parte del H_2O_2 es descompuesta en radicales $\bullet\text{OH}$, por ejemplo, Zhang et al. (2011), estudiaron el efecto del H_2O_2 para la decoloración de AM a una concentración de 30 mg L^{-1} durante 60 minutos, donde obtuvieron una eficiencia de 22 % de la remoción del color. Sin embargo, el H_2O_2 no pertenece a los PAO ya que su uso individual no genera el radical $\bullet\text{OH}$, por lo tanto, no es suficiente para degradar los compuestos recalcitrantes. Como alternativa, puede ser utilizado en combinación con otros PAO, como lo es UV/ H_2O_2 o $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fu et al., 2019).

La consecuente decoloración de la Figura 13, corresponde a la reacción electro-Fenton (Figura 13●), dónde se aplica por 30 minutos el potencial de -0.8 V vs Ag|AgCl y a la solución 0.05 M de FeSO_4 como fuente heterogénea de iones ferrosos. La reacción electro-Fenton se caracteriza por la producción del radical $\bullet\text{OH}$ a combinando el H_2O_2 electro generado (Ecuación 1) con los iones Fe^{2+} (Ecuación

2). En este caso se obtuvo un 46.96 % de remoción de color después de 10 minutos de reacción, al finalizar los 30 minutos este porcentaje subió hasta 92.85 %.

A pesar del que el sistema EF funciona adecuadamente, el porcentaje más alto de decoloración para AM corresponde a la combinación de electro-Fenton acoplado a cavitación acústica. Como se observa la Figura 13▲ a los 10 minutos de reacción la remoción de AM fue de 76.43 %, a los 20 minutos de 95.39 % y al finalizar los 30 minutos se obtuvo una remoción del 96.89 %.

La alta eficiencia del proceso sono-electro-Fenton se debe a una tasa alta de formación del radical $\bullet\text{OH}$ por diferentes fuentes, es decir, por una parte, se cuenta con la generación del radical $\bullet\text{OH}$ mediante el proceso electro-Fenton (Reacción 1 y 2), por otra, a partir de la cavitación generada del ultrasonido, la cual rompe la molécula del agua generación especies reactivas como lo es el radical $\bullet\text{OH}$. Además, la cavitación se caracteriza por la generación de jets debido a los cambios abruptos de presión a la hora de formar e implotar microburbujas, los cuales mejoran la transferencia de masa en el sistema.

Para conocer si la aportación de la cavitación al proceso electro-Fenton tiene un efecto aditivo o sinérgico se realizará un análisis del porcentaje de sinergia siguiendo la cinética de decoloración.

5.2 Estudio de la electro-generación de burbujas y su aportación en la reacción electro-Fenton.

Con el propósito de ver el efecto que tiene el sembrado interfacial de burbujas susceptibles a acoplarse al estímulo sónico e inducir la cavitación preferentemente en la zona de la interfase electrodo-solución, dónde se lleva a cabo las reacciones de degradación del colorante, se comprobó una configuración por la técnica de Voltamperometría diferencial de pulso para la electrogeneración de burbujas de H₂.

Además, se realizaron decoloraciones de AM en conjunto con la reacción electro-Fenton, sin estímulo del ultrasonido, su efecto debería bloquear la interfase electroquímica. Posteriormente se probó estas combinaciones en el sistema sono-electro-Fenton.

En la Figura 14 se ilustran las diferentes combinaciones para rectificar la electro-generación de burbujas de H₂ con diferentes tiempos de pulso, es decir, la duración en la que cambia el potencial (a -1.2 V vs Ag|AgCl) para la formación de la burbuja. Es importante recordar que al finalizar el pulso el potencial regresa a -0.8 V vs Ag|AgCl el cual es el potencial asociado a la electro-generación de H₂O₂ para llevar a cabo la reacción electro-Fenton (Figura 12a).

Por ende, se estableció las combinaciones de EF + pulsos 50 ms p.w. (Figura 14■), EF + pulsos 250 ms p.w. (Figura 14▼) y EF + pulsos 1250 ms p.w. (Figura 14◆) para la electro-generación de burbujas de H₂.

Sin embargo, si a estos tres tratamientos se comparan con el proceso EF (Figura 14●), las combinaciones de 250 ms p.w. y 1250 ms p.w. tienen porcentajes de decoloración más bajos que EF en los mismos periodos de tiempo, por ejemplo, en el caso de EF + pulsos 250 ms p.w. a los 10 minutos de reacción la disminución del color es de 34.94 % y para EF + pulsos 1250 ms p.w de 35.64 %, a comparación del EF dónde se obtiene un 46.96 %. Por lo tanto, la única combinación que presenta

un porcentaje de remoción igualable al del proceso EF sería EF + pulsos 50 ms p.w., dónde a los 10 minutos de reacción el porcentaje de remoción es de 44.40 %.

Con estas afirmaciones se puede concluir que la electro-generación de burbujas de H_2 no favorece el proceso EF, sin embargo, no se puede descartar la interacción en la generación electroquímica de H_2O_2 (Ecuación 1) y por lo tanto con la producción del radical $\bullet OH$ (Ecuación 2), debido a que al generarlas los porcentajes de decoloración no son los mismos a cuando no hay burbujas de H_2 . Para explorar más la aportación de la electro-generación de burbujas mediante la técnica de Voltamperometría diferencial de pulso se procedió a evaluar el efecto con todo el sistema sonoelectroquímico completo, es decir, integrando el efecto del ultrasonido.

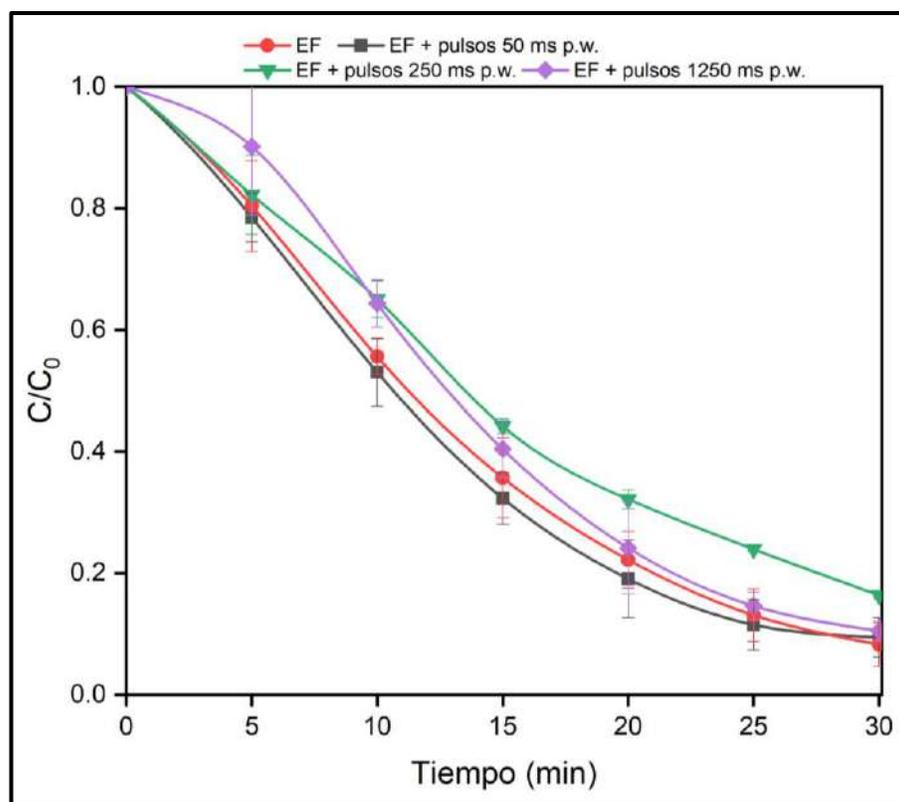


Figura 14. Efecto de la electro-generación de burbujas de H_2 en la reacción electro-Fenton. EF (●): Fe^{2+} 0.05 M + -0.8 V, EF + pulsos 50 ms p.w. (■): Fe^{2+} 0.05 M + -0.8 V/-1.2 V, EF + pulsos 250 ms p.w. (▼): Fe^{2+} 0.05 M + -0.8 V/-1.2 V, EF + pulsos 1250 ms p.w. (◆): Fe^{2+} 0.05 M + -0.8 V/-1.2 V.

5.3 Estudio de la integración de burbujas de H₂ y O₂ electro-generadas en la reacción electro-Fenton asistida con cavitación acústica

La siguiente sección aborda el efecto de la electro-generación de las burbujas de H₂ y O₂, ahora en el sistema sonoelectroquímico, es decir, combinando el proceso electro-Fenton y de ultrasonido de manera simultánea, dicho efecto fue previamente estudiado en la sección 6.1.3, sin embargo, con los siguientes experimentos se pone a prueba la teoría de mejorar el proceso de implosión de burbujas por la frecuencia del ultrasonido al sembrar burbujas en la interfaz del electrodo por pulsos eléctricos. Es por esto, que de manera preliminar se demostró la generación de las burbujas en el proceso EF para continuar con los ensayos de cavitación.

5.3.1 Efecto de la electro-generación de burbujas de H₂ en el sistema sonoelectroquímico

La siguiente sección aborda el efecto de la electro-generación de las burbujas de H₂ y O₂, ahora en el sistema sonoelectroquímico, es decir, combinando el proceso electro-Fenton y de ultrasonido de manera simultánea, dicho efecto fue previamente estudiado en la sección 6.1.3, sin embargo, con los siguientes experimentos se pone a prueba la teoría de mejorar el proceso de implosión de burbujas por la frecuencia del ultrasonido al sembrar burbujas en la interfaz del electrodo por pulsos eléctricos. Es por esto, que de manera preliminar se demostró la generación de las burbujas en el proceso EF para continuar con los ensayos de cavitación.

La Figura 15 representa los primeros ensayos de la electro-generación de burbujas sumando el proceso electro-Fenton asistido con cavitación acústica. Para esto se comparó los porcentajes de decoloración con los anteriores procesos, además de que se probaron solamente dos duraciones de pulso, 50 ms y 250 ms.

Anteriormente en la sección 6.1.3 ya se había discutido los porcentajes de remoción de los ensayos de cavitación sola (Figura 15 ▼) y EF asistido con cavitación (Figura 15 ▲), sin embargo, a estos se le agregó la electro-generación de burbujas de H₂ a través de la técnica de Voltamperometría de pulsos donde se hace una variación de voltaje de -0.8 V vs Ag|AgCl a -1.2 V vs Ag|AgCl durante unos milisegundos (50 ms y 250 ms).

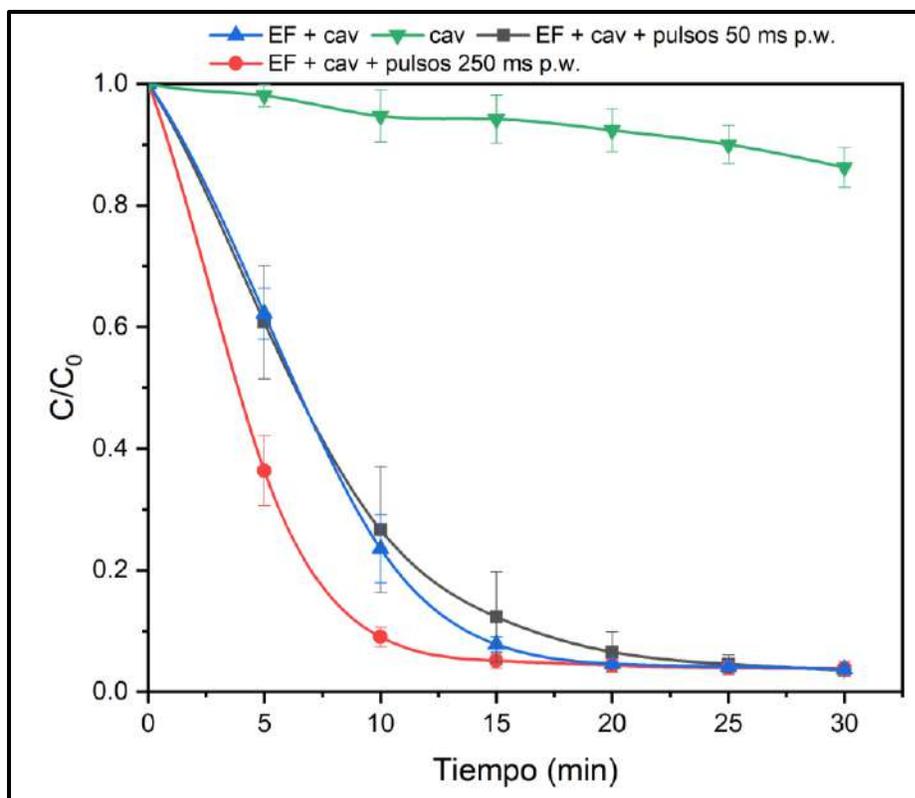


Figura 15. Efecto de la electro-generación de burbujas H₂ en el proceso electro-Fenton asistido con cavitación acústica. Cav (▼): 26 kHz, EF + cav (▲): Fe²⁺ 0.05 M + -0.8 V + 26 kHz, EF + cav + pulsos 50 ms p.w. (■): Fe²⁺ 0.05 M + -0.8 V/-1.2 V, EF + cav + pulsos 250 ms p.w. (●): Fe²⁺ 0.05 M + -0.8 V/-1.2 V.

En el caso de los experimentos para EF + cav + pulsos 50 ms p.w. se obtuvieron 73.32 % de remoción de color después de 10 minutos de reacción, para los 20 minutos fue de 93.45 % y al finalizar los 30 minutos de 96.57 %, estos datos son muy similares al proceso electro-Fenton asistido con cavitación (76.43 %, 95.39 % y 96.98 % respectivamente), es decir sin la aportación de los pulsos para la electro-

generación de burbujas. Una posible explicación a lo anterior es que a pesar de que se le agregó al proceso la generación de burbujas H₂, el tiempo de 50 ms no es el suficiente para que formación de burbujas sea significativa en el proceso, debido a una limitante de configuración de software o simplemente 50 ms es extremadamente rápido para que se forme la burbuja de H₂ en la interfaz del electrodo. Esto es reflejado en los porcentajes de remoción de color, dónde en algunos tiempos (como lo es a los 20 minutos), parece que las burbujas entorpecen el proceso de decoloración.

Sin embargo, cuando el tiempo de pulso es modificado a 250 ms los porcentajes de decoloración cambian drásticamente, con tan solo 10 minutos de reacción la remoción es del 90.98 %, a los 20 minutos de 95.64 % y al finalizar los 30 minutos de pulsos de 96.11 %. Para lograr esta diferencia en la eficiencia de decoloración solo fue necesario aumentar 200 ms el tiempo de aplicación de voltaje para la generación de burbujas.

Cuando se aumenta el tiempo de pulso también aumenta el tamaño de la burbuja generada, debido a que su crecimiento está en función del tiempo de aplicación de potencial (Yang et al., 2018), por lo tanto, en el caso del pulso de 50 ms se obtienen burbujas de menor tamaño que aquellas que son producidas bajo 250 ms. Esta diferencia de tamaño es suficiente para generar un efecto positivo en la relación burbuja – onda y reflejarse en los tiempos de disminución de color.

Después de que se reportaron resultados prometedores con el tiempo de 250 ms en la aplicación de pulsos, se decidió hacer un escaneo en la duración del pulso, por lo que se propusieron los siguientes tiempos: 50 ms, 100 ms, 150 ms, 200 ms, 250 ms, 500 ms, 750 ms, 1000 ms, 1250 ms, para conocer más detalles sobre el efecto de electro-generar burbujas de H₂ en la reacción electro-Fenton asistida con cavitación acústica.

La Figura 16 es una representación de los diferentes tiempos probados en la aplicación de pulso cambiando el potencial, estos tiempos se eligieron bajo el criterio de no sobrepasar el 5 % del tiempo total de reacción cambiando el voltaje, para que el tiempo restante se pueda llevar a cabo la reacción electro-Fenton a un potencial de -0.8 V vs Ag|AgCl.

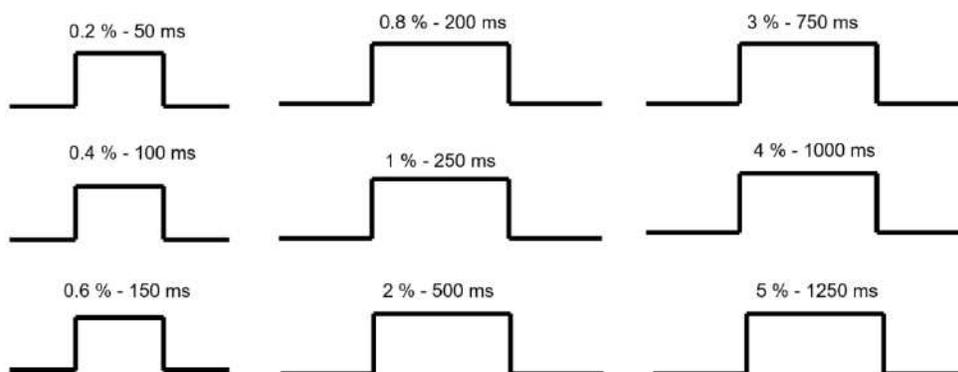


Figura 16. Resumen de las diferentes combinaciones de duraciones de pulsos para la electro-generación de burbujas.

Las decoloraciones de AM que añaden los diferentes nueve tiempos de pulso para explorar el efecto de la duración de aplicación de voltaje con respecto al tamaño de la burbuja electro-generada, corresponden a la Figura 17. Nuevamente se prueba el sistema de burbujas de H₂ en la reacción electro-Fenton asistida por cavitación acústica. A manera de resumen, en la Tabla 2 se observan los porcentajes de remoción de color para cada una de las combinaciones tomados en tres diferentes ocasiones durante todo el experimento.

A los 10 minutos de reacción se observa una diferencia significativa en los tiempos de remoción, por ejemplo, con el pulso de 200 ms la decoloración a los 10 minutos fue 54.08 %, en cambio el pulso de 250 ms obtuvo un 90.98 y el pulso de 500 ms de 56.22 %, esta diferencia de 40 % corresponde solamente a la modificación de

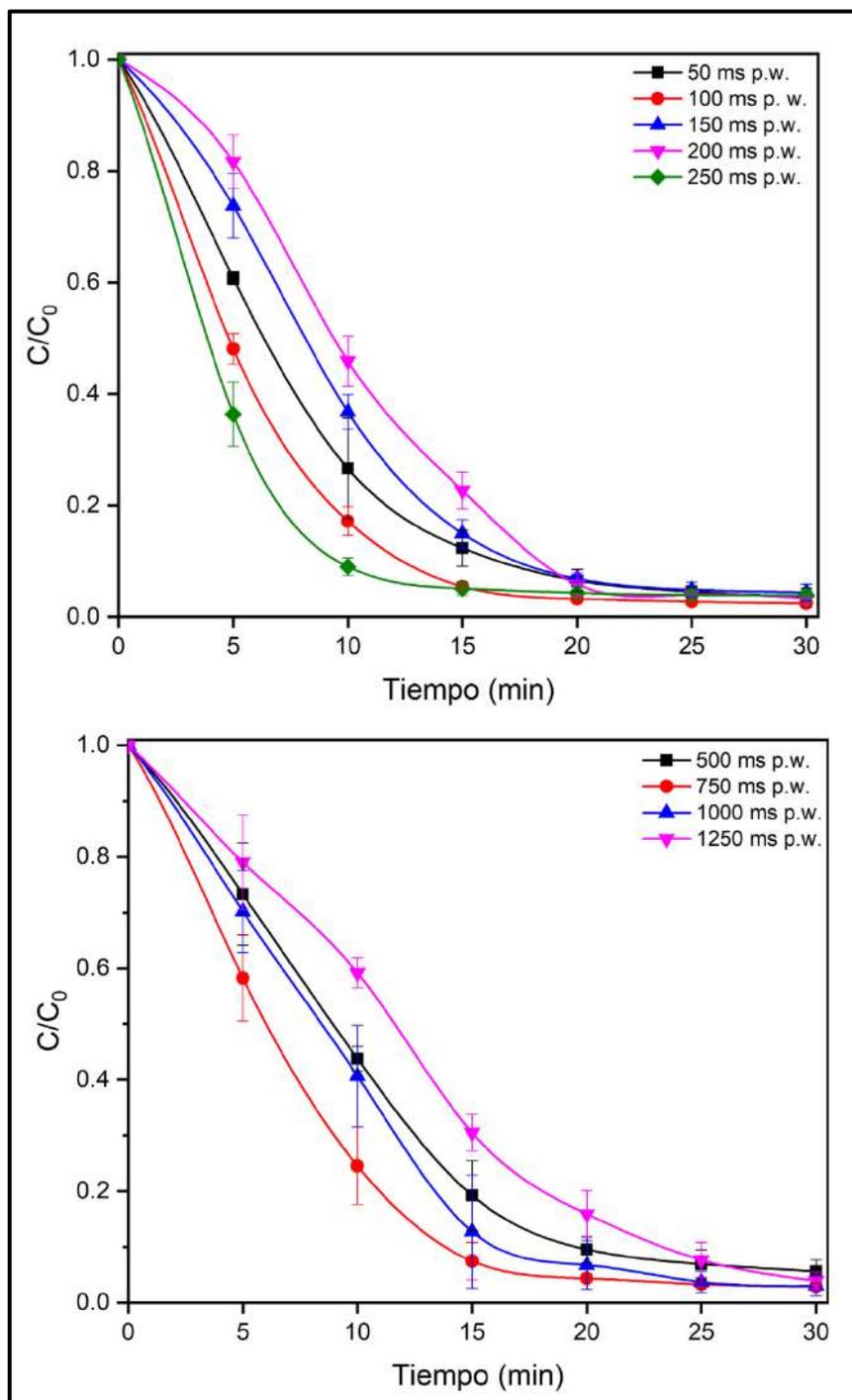


Figura 17. Efecto de la electro-generación de burbujas H_2 modificando el tiempo de pulso en el proceso electro-Fenton asistido con cavitación acústica. Todos se los experimentos se llevaron con 0.05 M + 26 kHz + -0.8 V/-1.2 V y su respectiva duración de pulso

milisegundos en la duración del pulso, es decir, la duración del potencial en -1.2 V vs Ag|AgCl para formar la burbuja de H₂.

Tabla 2. Porcentajes de remoción de color para el proceso EF + cav + pulsos

Duración del pulso (ms)	10 min (%)	20 min (%)	30 min (%)
50	73.32	93.45	96.57
100	82.78	96.73	97.52
150	63.18	93.14	95.61
200	54.08	94.14	96.68
250	90.98	95.64	96.11
500	56.22	90.43	94.37
750	75.73	95.61	97.08
1000	59.33	93.22	96.98
1250	40.80	84.09	96.05

Igualmente, si se compara las decoloraciones de la Figura 14 (donde la electro-generación de burbujas se hizo en ausencia de ultrasonido) con las de la Figura 17 es notable que agregar cavitación acústica a la electro-generación de burbujas en la reacción electro-Fenton es favorable en la remoción de color. Nuevamente, una posible explicación a esto es que la contribución de la electro-generación de burbujas H₂ es solamente aprovechada en presencia de cavitación acústica.

Además, ahora se conoce que no solamente tiene un efecto la generación de burbujas en el sistema sonoelectroquímico, sino también en su tamaño en función del tiempo del pulso, ya que el porcentaje de disminución no es proporcional al tamaño de la burbuja. Con base en esto la combinación con mayor eficiencia en remover el color es aquella que aplica un pulso de 250 ms.

Una vez que se estudió el efecto de las burbujas electro-generadas de H₂ con sus diferentes tiempos de aplicación de pulso, se procedió a cambiar el potencial del pulso a +1.2 V vs Ag|AgCl para realizar un escaneo en la duración del pulso aplicado en el sistema sonoelectroquímico para decolorar AM. Esto con el propósito de

generar ahora burbujas de O_2 y conocer si el efecto observado en las Figuras 15 y 17 depende de su naturaleza de la burbuja o de su interacción con las ondas de cavitación.

5.3.2 Efecto de la electro-generación de burbujas de O_2 en el sistema sonoelectroquímico

La Figura 18 muestra el efecto de las burbujas de O_2 generadas para el sistema sonoelectroquímico, en este caso se decidió probar con tres diferentes tiempos de pulso: 50 ms, 250 ms y 1250 ms, los cuales corresponden en porcentaje al 0.2 %, 1 % y 5 % del tiempo total de la reacción con un potencial diferente a -0.8 V vs Ag|AgCl . Además, con el pulso de 250 ms anteriormente se logró el porcentaje de disminución de color más rápido.

En esta ocasión, cuando se utiliza los pulsos de 50 ms y 250 ms no se observan diferencias significativas en la decoloración, esto podría atribuirse a que, a pesar del aumento del tiempo de pulso, la influencia del tamaño de la burbuja de O_2 y la cavitación no es relevante a estas escalas de tiempo, por lo que se descarta probar tiempo como 100 ms o 200 ms (como con la burbuja de H_2). Por otra parte, el pulso de 1250 ms presenta la decoloración más lenta, situación que también se presenta en la Figura 16. Lo anterior podría ser atribuido a que la duración del pulso ya no se encuentra dentro del rango adecuado para proceso sonoquímico, provocando que las burbujas no logren interacción con la onda de ultrasonido.

Adicionalmente, la REO en la electrolisis del agua, presenta dos pasos más que la REH, volviéndola cinéticamente más inestable (Ecuación 18, 19 y 20). Esta condición puede ser suficiente para entorpecer el proceso de electro-generar burbujas de O_2 en la interfaz electrodo-solución (Rossmeisl et al., 2007), por lo tanto, decoloraciones deficientes a pesar de repetir los tiempos previamente utilizados en la generación de burbujas de H_2 , como en el caso de los pulsos de 50 ms, 250 ms y 1250 ms.

- Reacción de electrolisis de agua:



- Reacción de evolución de hidrógeno



- Reacción de evolución de oxígeno

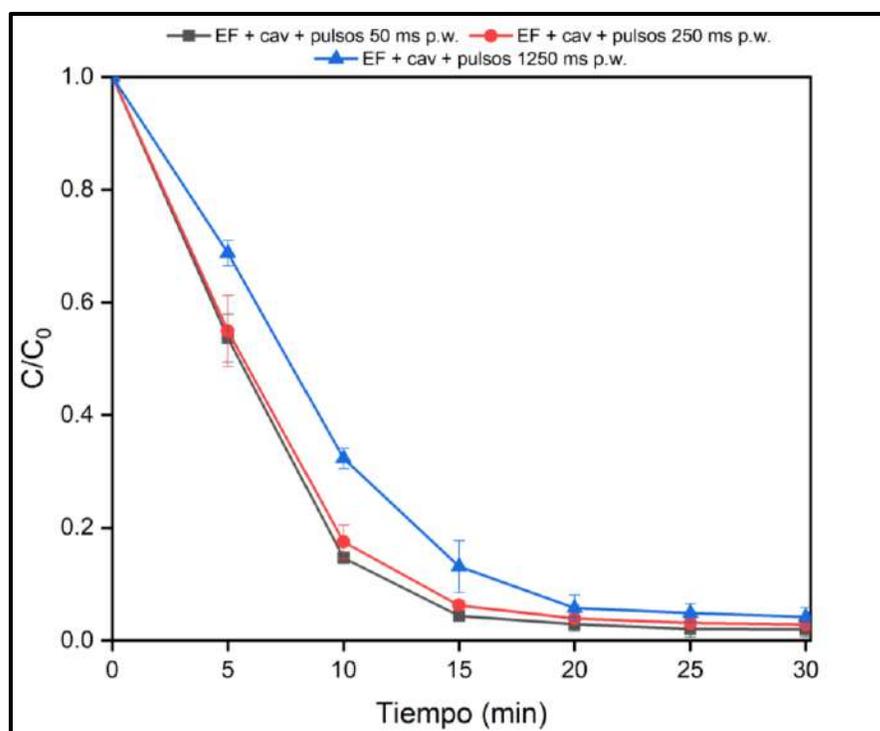
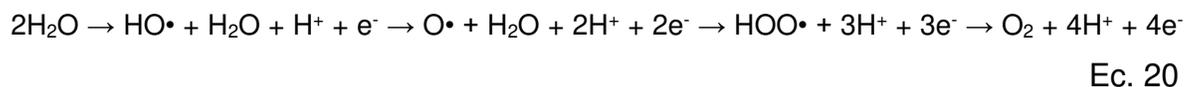


Figura 18. Efecto de la electro-generación de burbujas O_2 en la reacción electro-Fenton asistida con cavitación acústica. *EF + cav + pulsos 50 ms p.w.* (■): 0.05 M + 26 kHz + -0.8 V/+1.2 V, *EF + cav + pulsos 250 ms p.w.* (●): 0.05 M + 26 kHz + -0.8 V/+1.2 V, *EF + cav + pulsos 1250 ms p.w.* (▲): 0.05 M + 26 kHz + -0.8 V/+1.2 V.

Debido a que las decoloraciones sembrando burbujas de O_2 no obtuvieron un resultado óptimo y tampoco se observa un patrón similar al de las curvas de decoloración con el sembrado de burbujas de H_2 , se puede concluir que el fenómeno de resonancia esperado por las burbujas y la cavitación solo es viable con burbujas de H_2 .

Posteriormente se procedió a ser un análisis cinético para estudiar a profundidad el patrón en las curvas de decoloración de sección 6.3.1 y poder esclarecer una explicación más detallada acerca del fenómeno de utilizar diferentes tiempos de pulsos y de sembrar burbujas en la interfaz electroquímica como promotor de la decoloración.

5.4 Análisis del efecto de las burbujas electro-generadas en el sistema sonoelectroquímico.

5.4.1 Análisis cinético para las degradaciones de azul de metileno por los sistemas sonoelectroquímicos

Para estudiar las cinéticas de decoloración de la sección 5.2, es decir las decoloraciones de AM por electro-Fenton acoplado a cavitación, se ajustaron los datos a un modelo de primer orden, el cual es comúnmente utilizado en los procesos Fenton (S. Wang, 2008). La Tabla 3 enlista las constantes de velocidad de las reacciones (k) y la regresión lineal (R^2) de cada proceso.

A partir de estos datos se puede enlistar de mayor a menor velocidad el tratamiento de electro-Fenton + cavitación, electro-Fenton, generación de H_2O_2 por la sola aplicación del potencial -0.8 V y por último cavitación. De acuerdo con lo reportado (Esteban-Bravo et al., 2023), el efecto de la cavitación es claro en las decoloraciones que involucran reacciones electroquímicas, debido al aumento de temperatura y especies reactivas de oxígeno (ROS) en la solución, producidas por los puntos calientes y la agitación (por cambios de presión).

Es importante mencionar, que lo anterior también demuestra que el fenómeno de cavitación presenta una menor cantidad de ROS, pero esta es potenciada por la generación del radical $\bullet\text{OH}$ por la reacción electro-Fenton.

Para conocer si la combinación de métodos presenta un carácter aditivo o sinérgico, se calculó el porcentaje del efecto de la sinergia. Siguiendo la Ecuación 16 se calculó el efecto sinérgico para el proceso electro-Fenton + cavitación, comparado con los fenómenos por separado, por lo que la aportación de ambos procesos representa un 86.6 % de sinergia. El mecanismo sinérgico de la combinación de métodos se debe al aumento en la tasa de formación de ROS (Yi et al., 2018), como lo es el radical $\bullet\text{OH}$, dicho efecto también es demostrado en la Figura 18B, donde se puede observar un aumento en la señal de intensidad cuando es detectada la 7 – hidroxycumarina para el proceso electro-Fenton asistido con cavitación acústica.

Tabla 3. Constante de velocidad química y regresión lineal correspondiente al modelo de primer orden para degradación de azul de metileno.

Proceso	k (s ⁻¹)	R ²
-0.8 V	-0.0038	0.933
EF	-0.0365	0.951
Cav	-0.0018	0.981
EF + Cav	-0.0715	0.982

Anteriormente, en el apartado 5.3 se comparó los porcentajes de disminución de color a distintos tiempos, para las diferentes combinaciones utilizadas en la degradación azul de metileno con el sistema EF + cav + pulsos, sin embargo, estos datos no presentan una relación proporcional o un comportamiento definido, entre el porcentaje de degradación y el aumento del tiempo del pulso. Para obtener más información acerca del efecto de las diferentes burbujas en presencia de cavitación acústica, se decidió calcular el efecto sinérgico y llevar a cabo un estudio de cinética.

Similar al caso anterior, se calculó el efecto sinérgico de los experimentos electro-Fenton + cavitación + pulsos, en este caso las K de los métodos individuales a

comparar corresponden al electro-Fenton con pulsos y la cavitación (0.0251 s^{-1} y 0.0018 s^{-1} respectivamente), por otra parte, el método combinado fue utilizando el tiempo de pulso con decoloración más rápida, es decir, con 250 ms (0.0714 s^{-1}). En este caso se obtuvo una sinergia del 165.42 %. Este valor reafirma el efecto positivo que tiene la generación de microburbujas en presencia de las ondas de cavitación, además, si comparamos el valor de sinergia con el proceso sonoelectroquímico sin microburbujas, se obtiene un valor 78.8 % más alto, esta diferencia se ve reflejada en los tiempos más eficientes en las decoloraciones y en la intensidad de la señal cuando es detectado el radical $\bullet\text{OH}$ (Figuras 18B y 18C), a pesar de que ya eran significativos sin la electrogeneración de microburbujas.

Los datos experimentales del apartado 5.3.1, los cuales corresponden al proceso electro-Fenton + cavitación + pulsos para la decoloración de azul de metileno, fueron ajustados a una ecuación de cinética de primer orden para obtener su constante de velocidad (k) y poder comparar los nueve diferentes tiempos de pulso para la electro-generación de burbujas de H_2 . Las curvas de ajuste se encuentran en las Figuras 3 y 4 del Anexo. La Tabla 4 presenta las k y regresión lineal para cada uno de los tiempos.

Tabla 4. Constante de velocidad química y regresión lineal correspondiente a cada uno de los diferentes tiempos de pulsos en la decoloración de azul de metileno.

Pulso	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	R^2
50 ms	-0.0612	0.995
100 ms	-0.0783	0.988
150 ms	-0.0604	0.975
200 ms	-0.0604	0.917
250 ms	-0.0714	0.924
500 ms	-0.0524	0.974
750 ms	-0.0722	0.983
1000 ms	-0.0616	0.965

1250 ms	-0.0402	0.95
---------	---------	------

La Figura 19 presenta la Duración del pulso (ms) contra la constante de velocidad para cada combinación. Observando el comportamiento de la evolución de la k conforme los diferentes pulsos se puede observar una tendencia periódica, similar a la de una onda. En el caso de las k a los 100 ms, 250 ms y 750 ms respectivamente se encuentran más cercanos a los mínimos, además, mismos valores corresponden a aquellos experimentos que obtuvieron los porcentajes de decoloración más altos en menores tiempo. Por otra parte, las k de los tiempos 50 ms, 150 ms, 200 ms, 500 ms, 1000 ms y 1250 ms se encuentran más cercanos a los máximos de la curva, indicando aquellos experimentos con porcentajes de disminución de color más lentos.

En el caso de la electrogeneración de microburbujas de H_2 , utilizando un electrodo poroso, son localizadas en la interfase electro-solución, esto hace que funcionen como “antenas”, capaces de absorber la energía de las ondas de ultrasonido, por lo tanto, se puede suponer un aumento en el número de implosiones por cavitación interfacial, explicando, como se obtienen degradaciones con tiempos aún más cortos que en el proceso electro-Fenton asistido con cavitación.

Además, si se observa el comportamiento periódico demostrado en las k de las cinéticas de coloración pueden ser descritas a través del fenómeno de resonancia, el cual describe el incremento de la amplitud cuando una fuerza periódica aplicada es igual o similar a la frecuencia propia del sistema en el que actúa (Yang et al., 2004). Esto supone que los distintos tiempos de pulso definen distintas cantidades de carga inyectada para formar la burbuja y diferente tamaño de esta.

Es importante puntualizar dos hechos, el primero es que los sitios en donde se forman las burbujas no cambian con los pulsos, debido a que cada uno de los fieltros de carbón utilizados en los experimentos recibieron el mismo tratamiento y se utilizó uno nuevo en cada repetición, por lo tanto, podemos decir que los sitios activos de

carbón para la generación de burbujas fueron los mismos y que lo único que cambia es el tamaño promedio de las burbujas. Por otra parte, al tener distintos tamaños las burbujas también tienen distintas frecuencias naturales de vibración, que pueden o no entrar en resonancia dependiendo de si la adición de las ondas es constructiva o destructiva.

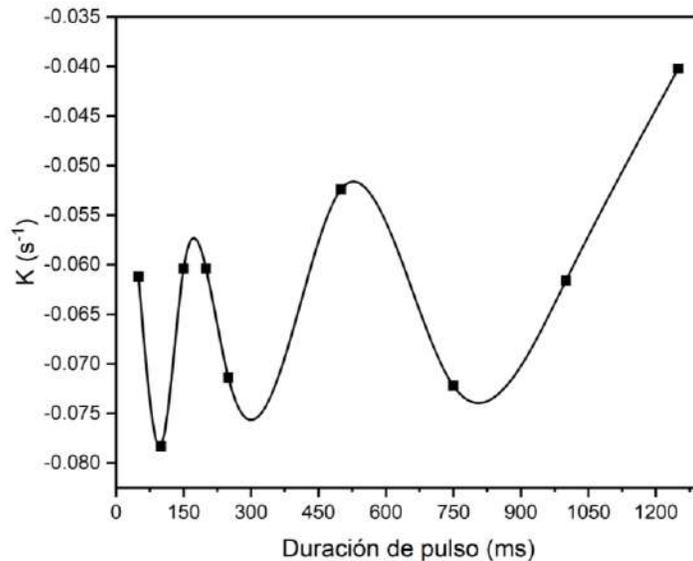


Figura 19. Relación entre la duración del pulso para electro-generar burbujas y la constante de velocidad en las decoloraciones.

Es decir, cuando la frecuencia fija de la cavitación (26 kHz) interactúa con la fuerza periódica de las burbujas de H₂, las cuales al presentarse en diferentes tamaños también tienen diferentes frecuencias de vibración, reflejado en mínimos y máximos de la Figura 19.

Por lo tanto, cuando la frecuencia de la burbuja se acerca o coincide con la frecuencia de la cavitación acústica se presenta el fenómeno de resonancia dando decoloraciones veloces como en el caso de 100 ms, 250 ms y 750 ms, cuando el fenómeno es suprimido debido a que las frecuencias no se encuentran en fase, las decoloraciones son lentas, como lo observado en los tiempos 50 ms, 150 ms, 200 ms, 500 ms, 1000 ms y 1250 ms.

Así que, si se observa la Figura 19 de manera global, visualizamos un patrón de onda indicando resonancia entre la vibración naturales de las burbujas a diferentes tamaños y la vibración fija de la cavitación, sin embargo, también indica que es posible favorecer y promover la cavitación interfacial con respecto a el fenómeno tradicional de electro-Fenton sono asistido. Por lo tanto, esto significa una nueva perspectiva tecnológica para favorecer las reacciones electroquímicas, ya que al sembrar burbujas focalizamos y dirigimos las implosiones de la cavitación en la interfase electroquímica electrodo-solución.

Otra perspectiva para explicar porque se presentan dos comportamientos en las decoloraciones utilizando un rango variado de tiempo de pulso, es por medio de la interferencia de ondas, la cual es un fenómeno en el que dos o más ondas se superponen para formar una onda resultante de mayor, menor o igual amplitud.

Dicho la anterior, en la Figura 19 la cavitación podría considerarse como la onda A y el comportamiento de las burbujas electrogeneradas como la onda B, por lo tanto, los tiempos de 100 ms, 250 ms y 750 representan una interferencia constructiva y los tiempos 150 ms, 200 ms, 500 ms, 100 ms y 1250 ms una interferencia destructiva. Esto también se ve reflejado en los tiempos de decoloración estudios en el modelo cinético.

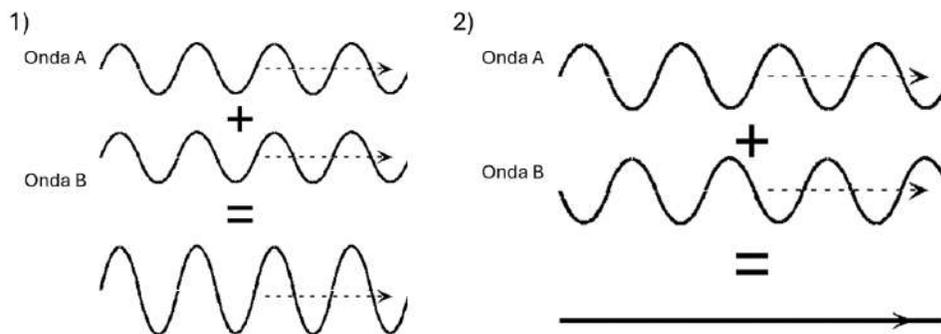


Figura 19. Interferencia de ondas. 1) Interferencia constructiva donde las amplitudes de ambas ondas son sumadas, 2) Interferencia destructiva donde las amplitudes son canceladas.

5.4.2 Detección del radical $\bullet\text{OH}$

Anteriormente se ha mencionado que el radical $\bullet\text{OH}$ es el protagonista en la degradación de contaminantes orgánicos en los PAO, debido a que es un oxidante no selectivo y es el producto esperado cuando se lleva a cabo el proceso electro-Fenton acoplado a cavitación acústica, por lo tanto, es indispensable conocer la producción del radical $\bullet\text{OH}$ en los tres procesos vistos de decoloración de AM (EF, EF + cav, EF + cav + pulsos) para estudiar con mayor detalle cada una de las aportaciones a las degradaciones.

La Figura 20 ilustra los espectros de fluorescencia de la 7-hidroxicumarina, producto de la unión de la molécula cumarina y el radical $\bullet\text{OH}$, la cual tiene una señal proporcional a la concentración del radical $\bullet\text{OH}$ en la solución (Leandri et al., 2019). La sección de la Figura 20A corresponde a la señal producida por la molécula 7-hidroxicumarina en la reacción electro-Fenton durante los tiempos 5, 10, 15 y 20 minutos, la siguiente sección B de la Figura 20 es la señal emitida durante la reacción electro-Fenton asistida con cavitación acústica, por último, la señal de la sección B corresponde al proceso electro-Fenton asistido con cavitación y la electro-generación de burbujas de H_2 con pulsos de 250 ms.

Para el proceso electro-Fenton (Figura 20B) la línea correspondiente a los minutos 15 y 20 se encuentra empalmada, eso podría indicar que el proceso se ha saturado en la superficie del electrodo y por lo tanto no vemos el aumento de la señal con el tiempo.

Esta situación cambia cuando se le agrega cavitación a la reacción electro-Fenton, debido a la naturaleza del fenómeno, el proceso sufre una mejora en la transferencia de masa, así que en esta ocasión la señal de los minutos 15 y 20 se encuentran separados (Yi et al., 2018). Sin embargo, la presencia de las burbujas de H_2 (Figura 20C) intensifica la señal conforme avanza el tiempo, por lo tanto, no solo presenta una mejora en la transferencia de masa de la superficie del electrodo, sino también

aumenta la producción del radical $\bullet\text{OH}$, explicando así los porcentajes de disminución de color en tiempos más cortos.

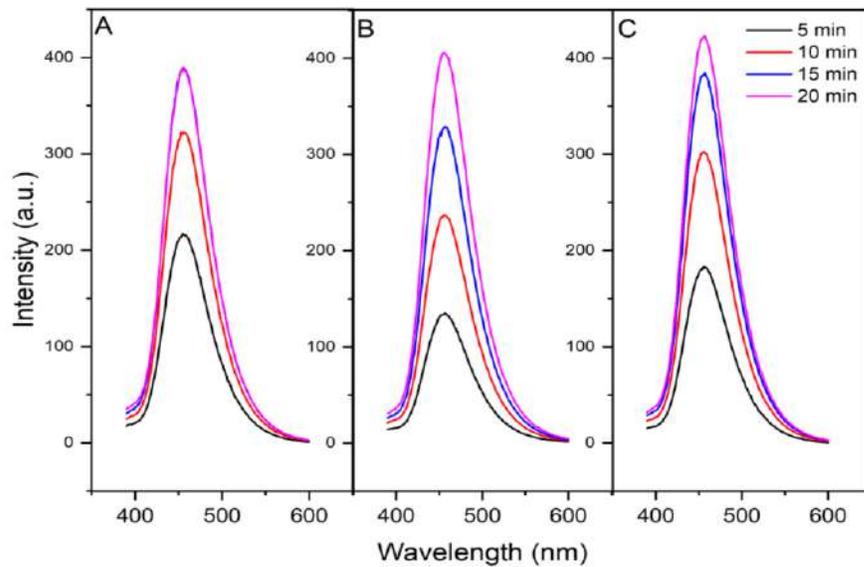


Figura 20. Espectro de fluorescencia de 7 - hidroxycumarina para la detección de la producción del radical $\bullet\text{OH}$.

$\lambda_{\text{ex}} = 346 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} 390 \text{ nm} - 600 \text{ nm}$, slit 5 nm. A) EF B) EF + cav C) EF + cav + pulsos 250 ms p.w.

6 Perspectivas

La elaboración de este trabajo de investigación puede abordarse desde dos principales perspectivas, estas ayudarán a la conceptualización y elaboración de futuros proyectos de investigación para estudiar con mayor detalle los fenómenos sonoelectroquímicos.

La primera perspectiva consiste en encontrar una aproximación práctica, donde al localizar los eventos de cavitación en la interfaz electrodo - solución, aumentará la producción electroquímica de oxidantes y, por lo tanto, la degradación de los contaminantes. Dando así, el inicio a una nueva estrategia para la construcción de sistemas y equipos sonoelectroquímicos no solo en el ámbito de degradación de contaminantes recalcitrantes, sino también en el estudio de reacciones electroquímicas.

Por otro lado, desde un punto de vista fundamentalmente, un estudio formal, completo y profundo, del efecto al sembrar microburbujas en la interfase, permitirá validar la idea de la resonancia de la vibración natural de la burbuja con el estímulo del ultrasonido, justificando que está resonancia dirige y focaliza los fenómenos de la cavitación en las zonas cercanas a la interfaz electrodo-solución, mejorando así cualquier reacción electroquímica. Además, esta conceptualización, permite que se conozca más acerca de las condiciones en que es llevada la resonancia para continuar con su aplicación en los sistemas sonoelectroquímicos.

7 Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental, se cumplió el objetivo general del proyecto, el cual fue evaluar la interacción de burbujas electro generadas en la interfase electroquímica con la reacción electro-Fenton, esto con la finalidad de promover la reacción electroquímica y la decoloración de azul de metileno en agua, dicha interacción es clara en la resonancia encontrada por las vibraciones entre las burbujas electrogeneradas y la frecuencia del ultrasonido, sin embargo, también se derivaron las siguientes conclusiones:

- Se determinaron las condiciones de trabajo para poder llevar a cabo la reacción electro-Fenton en una celda de tres electrodos y utilizando como electrodo de trabajo el fieltro de grafito, para esto se determinó el potencial de reducción de oxígeno y se cuantifico la producción electroquímica de H_2O_2 vía dos electrones, posteriormente fue posible asistir al proceso electro-Fenton mediante la aplicación de ultrasonido.
- Se demostró que es viable llevar a cabo degradaciones de contaminantes orgánicos con el sistema electro-Fenton asistido con cavitación acústica, dando un porcentaje de remoción de color del 96.89 % después de 30 minutos de reacción. La velocidad y eficiencia del sistema es atribuida a un evento sinérgico entre las ambas partes, por lo que se obtuvo un porcentaje de sinergia del 86.6 %.
- Se comprobó el efecto del sembrado de microburbujas de O_2 y H_2 en la reacción electro-Fenton asistida por cavitación acústica, además, se concluyó que la reacción electroquímica para la formación de burbujas de H_2 por medio de saltos de potencial de -0.8 V a +1.2 V vs Ag|AgCl presenta un mayor efecto en las decoloración de AM, debido a que aumenta y disminuye los tiempos de degradación, situación que no ocurre con las microburbujas de O_2 , ya que en los tiempos de degradación no se observa cambio en la aportación de este efecto.

- Se encontró que la combinación de EF + cav + pulsos 250 ms p.w. tiene los tiempos de decoloración más eficientes, a los 10 minutos la remoción de color es del 90.98 %, a los 20 minutos de 95.64 % y al finalizar los 30 minutos de pulso de 96.11 %. Para obtener más información del sistema se calculó el porcentaje de sinergia el cual fue de 165.42%. Esto demuestra que sembrar microburbujas en los sistemas sonoelectroquímicos es una prometedora forma de complementar las reacciones electroquímicas asistidas por cavitación, ya sea para el estudio de estas, o para llevar a cabo la degradación de contaminantes recalcitrantes.

Por último, se encontró una interesante observación en lo que significa sembrar burbujas en la interfase electroquímica. Hay que recordar que las reacciones electroquímicas son llevadas en la frontera entre el electrodo y la solución, al sembrar burbujas en esta interfase se está dirigiendo los eventos de cavitación en esta zona, es decir, se está promoviendo una cavitación interfacial.

Esto es demostrado y observado por medio de la resonancia encontrada entre la vibración natural de la burbuja y la vibración de la onda de cavitación. En la Figura 19 se ilustra los puntos máximos y mínimos construidos por las constantes de velocidad de reacción de los distintos tiempos de pulsos, que al observarse de manera global construyen una onda, demostrando la resonancia anteriormente mencionada.

Por lo tanto, se puede decir que el sembrado de burbujas electrogeneradas abre una perspectiva no solo para la degradación de contaminantes orgánicos, sino también para el estudio de reacciones electroquímica, ya que éstas funcionan como “antenas” focalizando los eventos de la cavitación en la interfase electrodo-solución.

8 REFERENCIAS

Ajith Mohan, A., & Sandhyarani, N. (2023). Carbon nanostructures for energy generation and storage. In *Applications of Multifunctional Nanomaterials* (pp. 57–94). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820557-0.00010-2>

Ammar, H. B. (2016). Sono-Fenton process for metronidazole degradation in aqueous solution: Effect of acoustic cavitation and peroxydisulfate anion. *Ultrasonics Sonochemistry*, 33, 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.04.035>

Antoniadou, M., Arfanis, M. K., Ibrahim, I., & Falaras, P. (2019). Bifunctional g-C₃N₄/WO₃ thin films for photocatalytic water purification. *Water (Switzerland)*, 11(12). <https://doi.org/10.3390/W11122439>

Arreguín-Cortés, F. I., López-Pérez, M., & Cervantes-Jaimes, C. E. (2020). Los retos del agua en México. *Tecnología y Ciencias Del Agua*, 11(2), 341–371. <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2020-02-10>

Ashokkumar, M. (2011). The characterization of acoustic cavitation bubbles - An overview. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4), 864–872. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.11.016>

Balakumara, R., Sathya, K., & Saravanathamizhan, R. (2016). Decolorization of Methylene Blue Dye Using Sonocatalytic Followed by Photocatalytic Process. *Water Conservation Science and Engineering*, 1(3), 161–166. <https://doi.org/10.1007/s41101-016-0010-2>

Bañuelos, J. A., García-Rodríguez, O., Rodríguez-Valadez, F. J., Manríquez, J., Bustos, E., Rodríguez, A., & Godínez, L. A. (2015). Cathodic polarization effect on the electro-Fenton regeneration of activated carbon. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45(5), 523–531. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0815->
Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F., & Compte, A. (1999).

Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes. *Electrochemistry Communications*, 1(9), 429–435. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(99\)00084-3](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(99)00084-3)

Blake, R., & Gibson, D. C. (1987). CAVITATION BUBBLES NEAR BOUNDARIES. In *Ann. Rev. Fluid Mech* (Vol. 19). www.annualreviews.org

Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>

Chai, C., Xu, H., Zhao, C., Guo, H., Li, N., Lin, X., & Xu, W. (2022). Effect of carbonization temperature of carbon felt on removal of methylene blue: carbon felt as the cathode of Electro-Fenton system. *Journal of Physics: Conference Series*, 2174(1), 012034. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2174/1/012034>

Din, M. I., Khalid, R., Najeeb, J., & Hussain, Z. (2021). Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 298). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126567>

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

Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018a). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>

Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018b). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal*

of Chemical Education, 95(2), 197–206.
<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>

Esteban-Bravo, L. A., Manríquez, J., Robles, I., Rodríguez-Valadéz, F. J., García-Espinoza, J. D., Mota, Z. L., Díaz, I. A., & Godínez, L. A. (2023). Electrochemical impedance spectroscopy study of a cavitation assisted electro-Fenton process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 947, 117762.
<https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2023.117762>

Fang, Y., Hariu, D., Yamamoto, T., & Komarov, S. (2019). Acoustic cavitation assisted plasma for wastewater treatment: Degradation of Rhodamine B in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 52, 318–325.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.003>

Favaro, M., Valero-Vidal, C., Eichhorn, J., Toma, F. M., Ross, P. N., Yano, J., Liu, Z., & Crumlin, E. J. (2017). Elucidating the alkaline oxygen evolution reaction mechanism on platinum. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(23), 11634–11643.
<https://doi.org/10.1039/C7TA00409E>

Fu, L., Wu, C., Zhou, Y., Zuo, J., Song, G., & Tan, Y. (2019). Ozonation reactivity characteristics of dissolved organic matter in secondary petrochemical wastewater by single ozone, ozone/H₂O₂, and ozone/catalyst. *Chemosphere*, 233, 34–43.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.207>

Gągól, M., Przyjazny, A., & Boczkaj, G. (2018). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 338, pp. 599–627). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.049>

Ince, N. H., Tezcanli, G., Belen, R. K., & Apikyan, I. G. (2001). Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 29).

Kazemi, F., Mohamadnia, Z., Kaboudin, B., & Karimi, Z. (2016). Photodegradation of methylene blue with a titanium dioxide/polyacrylamide photocatalyst under sunlight. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(19), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.43386>

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>

Khan, S., Naushad, Mu., Govarathanan, M., Iqbal, J., & Alfadul, S. M. (2022). Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. *Environmental Research*, 207, 112609. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112609>

Kıdak, R., & Doğan, Ş. (2018). Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.033>

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>

Leandri, V., Gardner, J. M., & Jonsson, M. (2019). Coumarin as a Quantitative Probe for Hydroxyl Radical Formation in Heterogeneous Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(11), 6667–6674. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00337>

Lee, E. J., Fomenko, A., & Lozano, A. M. (2019). Magnetic Resonance-Guided Focused Ultrasound: Current Status and Future Perspectives in Thermal Ablation and Blood-Brain Barrier Opening. *Journal of Korean Neurosurgical Society*, 62(1), 10–26. <https://doi.org/10.3340/jkns.2018.0180>

Li, J., Song, D., Du, K., Wang, Z., & Zhao, C. (2019). Performance of graphite felt as a cathode and anode in the electro-Fenton process. *RSC Advances*, 9(66), 38345–38354. <https://doi.org/10.1039/c9ra07525a>

Li, S., & Thomas, A. (2020). Emerged carbon nanomaterials from metal-organic precursors for electrochemical catalysis in energy conversion. In *Advanced Nanomaterials for Electrochemical-Based Energy Conversion and Storage* (pp. 393–423). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814558-6.00012-5>

Li, X., Hao, X., Abudula, A., & Guan, G. (2016). Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: current state and prospects. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(31), 11973–12000. <https://doi.org/10.1039/C6TA02334G>

Ma, X., Li, M., Xu, X., & Sun, C. (2022). Coupling Effects of Ionic Surfactants and Electrolytes on the Stability of Bulk Nanobubbles. *Nanomaterials*, 12(19). <https://doi.org/10.3390/nano12193450>

Menon, P., Anantha Singh, T. S., Pani, N., & Nidheesh, P. v. (2021). Electro-Fenton assisted sonication for removal of ammoniacal nitrogen and organic matter from dye intermediate industrial wastewater. *Chemosphere*, 269, 128739. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128739>

Oturan, M. A. (2021). Outstanding performances of the BDD film anode in electro-Fenton process: Applications and comparative performance. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 25(3). <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100925>

Oturan, M. A., Sirés, I., Oturan, N., Pérocheau, S., Laborde, J. L., & Trévin, S. (2008). Sonoelectro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624(1–2), 329–332. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2008.08.005>

Oturan, N., Wu, J., Zhang, H., Sharma, V. K., & Oturan, M. A. (2013). Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: Effect of electrode materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141, 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.035>

Pétrier, C., Torres-Palma, R., Combet, E., Sarantakos, G., Baup, S., & Pulgarin, C. (2010). Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(1), 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.05.010>

Pradhan, A. A., & Gogate, P. R. (2010). Degradation of p-nitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1–3), 517–522. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.115>

Prakash, R., Lee, J., Moon, Y., Pradhan, D., Kim, S.-H., Lee, H.-Y., & Lee, J. (2023). Experimental Investigation of Cavitation Bulk Nanobubbles Characteristics: Effects of pH and Surface-Active Agents. *Langmuir*, 39(5), 1968–1986. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c03027>

Ramírez-Segovia, A. S., Banda-Alemán, J. A., Gutiérrez-Granados, S., Rodríguez, A., Rodríguez, F. J., Godínez, L. A., Bustos, E., & Manríquez, J. (2014). Glassy carbon electrodes sequentially modified by cysteamine-capped gold nanoparticles and poly(amidoamine) dendrimers generation 4.5 for detecting uric acid in human serum without ascorbic acid interference. *Analytica Chimica Acta*, 812, 18–25. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2013.12.025>

Rashwan, S. S., Dincer, I., Mohany, A., & Pollet, B. G. (2019). The Sono-Hydro-Gen process (Ultrasound induced hydrogen production): Challenges and opportunities. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 44, Issue 29, pp. 14500–14526). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.115>

Rossmeisl, J., Qu, Z.-W., Zhu, H., Kroes, G.-J., & Nørskov, J. K. (2007). Electrolysis of water on oxide surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 607(1–2), 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.11.008>

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>

Sheth, D. B., & Gratzl, M. (2013). Differential linear scan voltammetry: analytical performance in comparison with pulsed voltammetry techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(16), 5539–5547. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-6979-x>

Song, D., Li, J., Wang, Z., & Zhao, C. (2020). Performance of graphite felt as anodes in the electro-Fenton oxidation systems: Changes in catalysis, conductivity and adsorption properties. *Applied Surface Science*, 532, 147450. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147450>

Suslick, K. S., & Flannigan, D. J. (2008). Inside a Collapsing Bubble: Sonoluminescence and the Conditions During Cavitation. *Annual Review of Physical Chemistry*, 59(1), 659–683. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.59.032607.093739>

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>

Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A

review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 717). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>

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>

Treviño-Reséndez, J., Medel, A., Mijaylova, P., Robles, I., Rodríguez-Valadez, F., Godínez, L. A., & Meas, Y. (2022). Insight into the generation of hydroxyl radicals by photo-electrocoagulation process via active chlorine. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(4), 2913–2924. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03351-w>

Wang, B., Su, H., & Zhang, B. (2021). Hydrodynamic cavitation as a promising route for wastewater treatment – A review. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 412). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128685>

Wang, F., Sun, Z., Shi, X., Wang, L., Zhang, W., & Zhang, Z. (2023). Mechanism analysis of hydroxypropyl guar gum degradation in fracture flowback fluid by homogeneous sono-Fenton process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 93, 106298. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2023.106298>

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>

Watzel, S., & Bandarenka, A. S. (2016). Quick Determination of Electroactive Surface Area of Some Oxide Electrode Materials. *Electroanalysis*, 28(10), 2394–2399. <https://doi.org/10.1002/elan.201600178>

Yang, B., Zuo, J., Tang, X., Liu, F., Yu, X., Tang, X., Jiang, H., & Gan, L. (2014). Effective ultrasound electrochemical degradation of methylene blue wastewater using a nanocoated electrode. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(4), 1310–1317. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.01.008>

Yang, X., Baczyzmalski, D., Cierpka, C., Mutschke, G., & Eckert, K. (2018). Marangoni convection at electrogenerated hydrogen bubbles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(17), 11542–11548. <https://doi.org/10.1039/C8CP01050A>

Yang, Y. B., Lin, C. L., Yau, J. D., & Chang, D. W. (2004a). Mechanism of resonance and cancellation for train-induced vibrations on bridges with elastic bearings. *Journal of Sound and Vibration*, 269(1–2), 345–360. [https://doi.org/10.1016/S0022-460X\(03\)00123-8](https://doi.org/10.1016/S0022-460X(03)00123-8)

Yang, Y. B., Lin, C. L., Yau, J. D., & Chang, D. W. (2004b). Mechanism of resonance and cancellation for train-induced vibrations on bridges with elastic bearings. *Journal of Sound and Vibration*, 269(1–2), 345–360. [https://doi.org/10.1016/S0022-460X\(03\)00123-8](https://doi.org/10.1016/S0022-460X(03)00123-8)

Yi, C., Lu, Q., Wang, Y., Wang, Y., & Yang, B. (2018). Degradation of organic wastewater by hydrodynamic cavitation combined with acoustic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 43, 156–165. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2018.01.013>

Zandi, O., & Hamann, T. W. (2015). The potential versus current state of water splitting with hematite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(35), 22485–22503. <https://doi.org/10.1039/C5CP04267D>

Zhang, L., Nie, Y., Hu, C., & Hu, X. (2011). Decolorization of methylene blue in layered manganese oxide suspension with H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1–3), 780–785. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.120>

Zhao, F., Slade, R. C. T., & Varcoe, J. R. (2009). Techniques for the study and development of microbial fuel cells: An electrochemical perspective. *Chemical Society Reviews*, 38(7), 1926–1939. <https://doi.org/10.1039/b819866g>

ANEXOS

I. Curvas de calibración

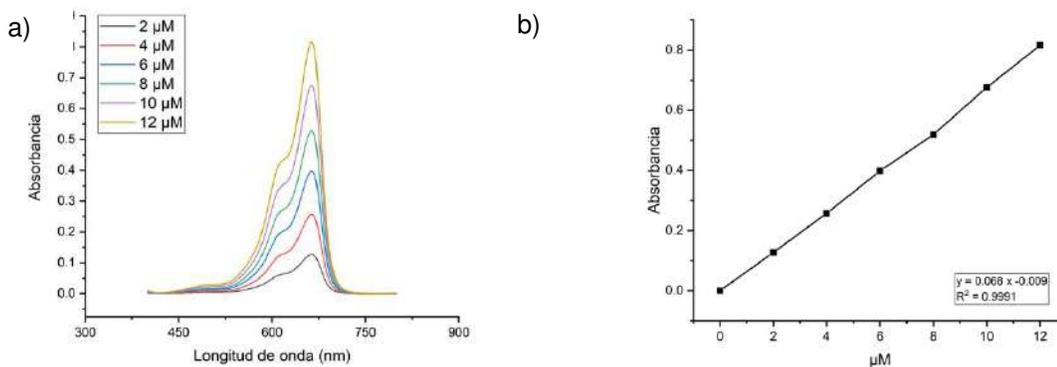


Figura 1. Curva de calibración para la cuantificación de azul de metileno. azul de metileno. a) Barrido espectrofotométrico a diferentes concentraciones, pico máximo alrededor de 664 nm. b) Regresión lineal y ecuación de la recta para el cálculo de concentración.

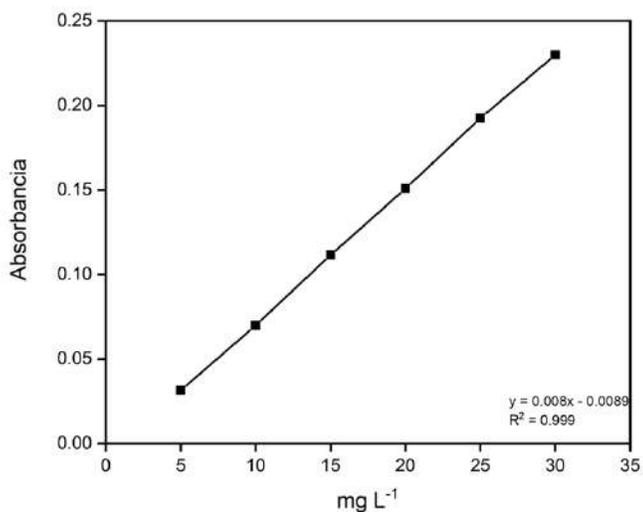


Figura 2. Curva de calibración para la cuantificación de la producción electroquímica de H₂O₂.

II. Graficas complementarias para el estudio de cinética de primer orden

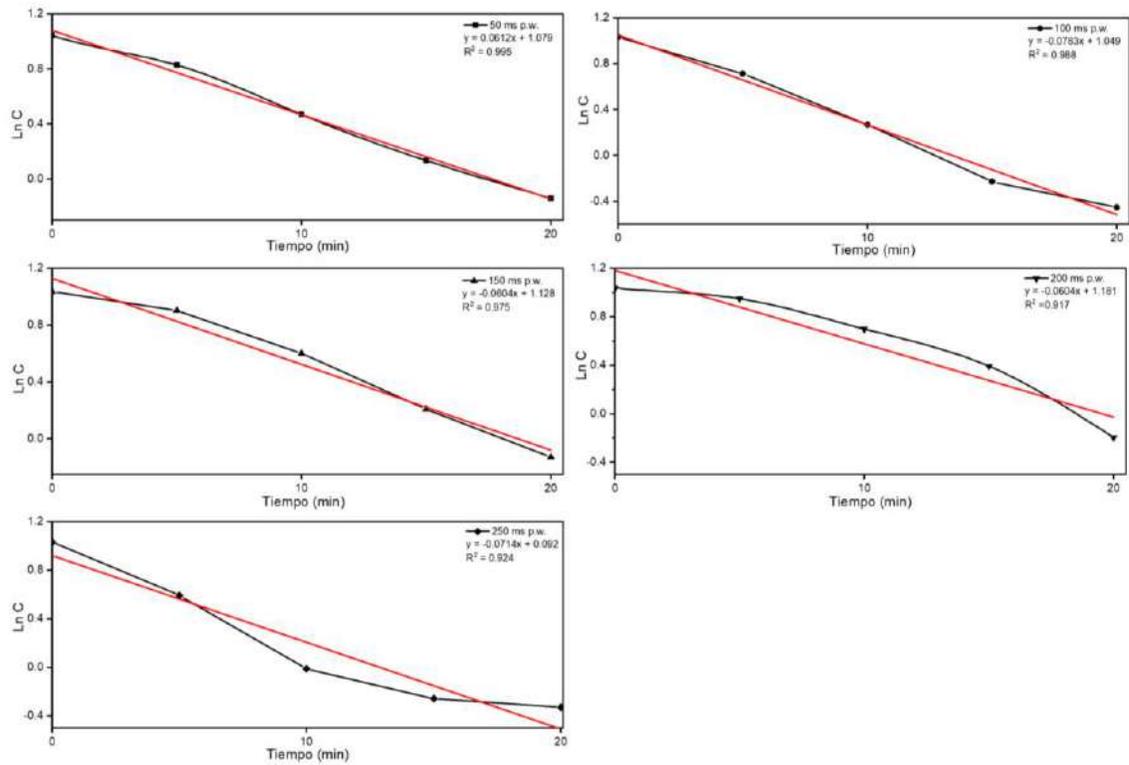


Figura 3. Modelos de cinética de primer orden para la decoloración de azul de metileno por EF + cav + pulsos, utilizando la duración de pulso de 50 ms, 100 ms, 150 ms, 200 ms y 250 ms.

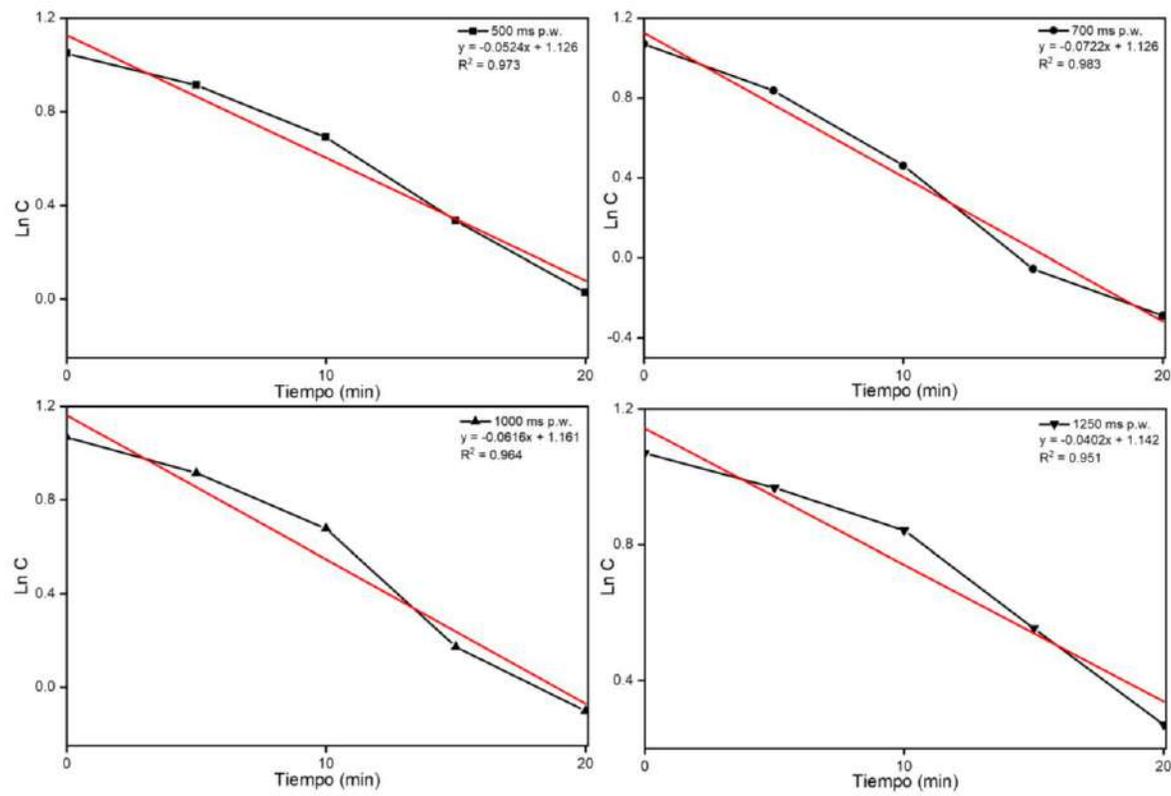


Figura 4. Continuación de los modelos de cinética de primer orden para la decoloración de azul de metileno por EF + cav + pulsos, con la duración de pulso de 500 ms, 750 ms, 1000 ms y 1250 ms.

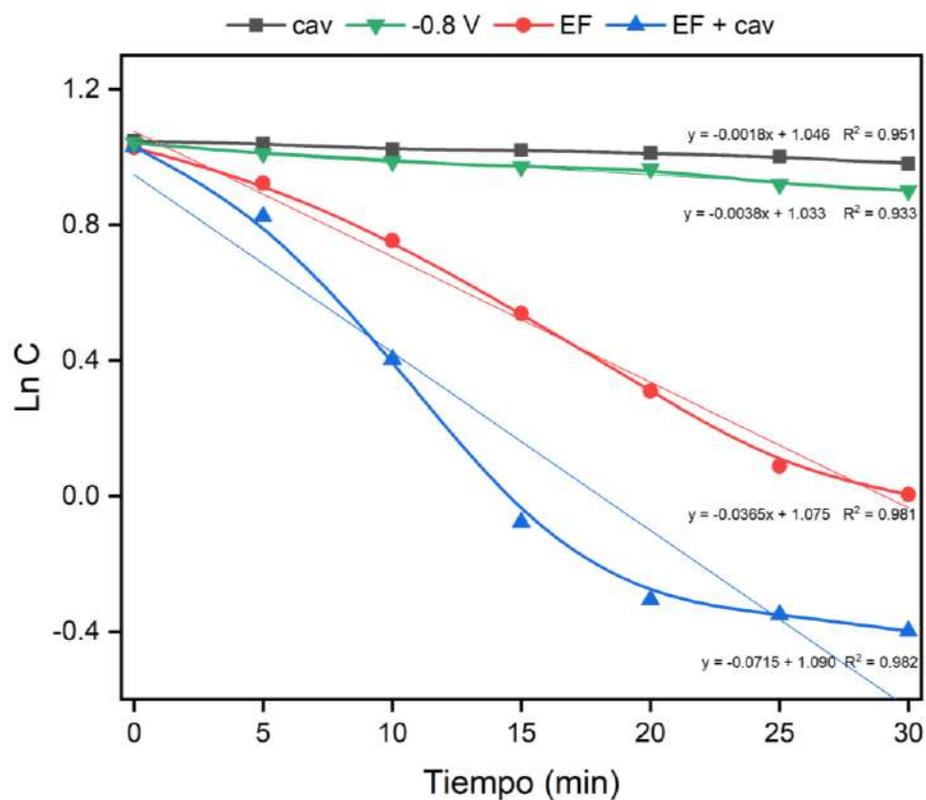


Figura 5. Modelos cinéticos de primer orden para la decoloración de azul de metileno por el sistema sonoelectroquímico. ■ cav: 26 kHz; ▼ -0.8 V: decoloración por solamente la aplicación de potencial para la electrogeneración de H_2O_2 ; ● EF: $H_2O_2 + Fe^{2+}$; ▲ EF + cav: $H_2O_2 + Fe^{2+} + 26$ kHz.