



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“Efecto de las propiedades electrocatalíticas de
materiales catódicos carbonosos para la
decoloración de moléculas modelo aniónica-
catiónica en un proceso electro-Fenton”**

TESIS PRESENTADA POR:

M. en Eq. MARÍA LETICIA SALAZAR LÓPEZ

DIRIGIDA POR:

DRA. IRMA ROBLES GUTIÉRREZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN ELECTROQUÍMICA

SEPTIEMBRE, 2023

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

DIRIGIDA POR

SINODALES

Presidente

Dr. Yunny Meas Vong

Firma

Secretario

Dr. José de Jesús Pérez Bueno

Firma

Vocal

Dra. Carolina Martínez Sánchez

Firma

Vocal

Dr. José Santos Cruz

Firma

Vocal

Dr. Alfonso Duran Moreno

Firma

Vocal

**Dr. Francisco Javier Rodríguez
Valadez**

Firma

RESUMEN

El reactivo de Fenton resulta de la mezcla de H_2O_2 y Fe^{2+} para producir el radical hidroxilo que es una especie altamente oxidante. El proceso electro-Fenton, es una variante electroquímica para la producción del reactivo de Fenton in situ, así la reducción electroquímica del oxígeno disuelto produce H_2O_2 , mismo que al entrar en contacto con iones Fe^{2+} (los cuales se suministran al sistema por medios variados), da como resultado la generación del radical hidroxilo.

Este proyecto se enfocó en la evaluación de las propiedades electrocatalíticas de materiales carbonosos modificados y con ello se estudió el efecto en la generación del H_2O_2 y por otro lado se estudiaron algunas alternativas para suministrar hierro en forma de ion ferroso, ya sea a partir una electro-adsorción en los materiales carbonosos, o de manera homogénea o heterogénea. Para esto, se plantearon tres etapas. La primera etapa consistió en evaluar la esponja de carbón (EC), fieltro de carbón (FC), carbón vitreo (CV), carbón activado (CA) y tela de carbón (TC) como cátodos para la producción de H_2O_2 , posteriormente evaluar la electro-adsorción de hierro y, por último, decolorar azul de metileno (AM) y naranja de metilo (NM) mediante el proceso de electro-Fenton. La EC presentó una producción de H_2O_2 de 3.7 mM/g en 30 min, una alta capacidad para mantener el ion ferroso a bajos potenciales e incrementó el porcentaje de decoloración del 21.7 para el AM y del 40.8 para el NM.

En la segunda etapa, se modificó el CA con ácido nítrico durante 0, 6, 12, 24 y 48 h para evaluar el efecto del grado de oxidación sobre la RRO. Para ello, el primer paso fue preparar tintas catalíticas y por medio de la técnica de RDE, evaluar la RRO. De eso se desprende que todas las tintas transfieren aproximadamente $2e^-$ a partir de -0.6 V vs Ag|AgCl. Posteriormente, el CA modificado se caracterizó física y químicamente, se utilizó en un electrodo de difusión de gas (EDG) con el cual se cuantificó la producción de H_2O_2 y la degradación del NM y AM mediante el proceso de electro-Fenton. Además, se evidenció la correlación entre la degradación de los colorantes y la química superficial de CA, es decir, los grupos superficiales. Se observó que, en el CA modificado por 6 h, al ser utilizado como EDG rige una cinética de primer orden, la constante cinética para el NM presentó un valor de 0.33 s^{-1} . Sin embargo, para el AM se rige por Langmuir-

Hinshelwood, lo que indicó que el proceso está gobernado por la adsorción del colorante y su posterior decoloración por $\bullet\text{OH}$.

En la tercera etapa se evaluó el suministro de hierro de manera directa, o mediante el soporte en materiales, con los que se estudió el efecto del proceso homogéneo y heterogéneo, lo que permitió observar que a menores concentraciones de hierro la eficiencia en la decoloración aumenta y el consumo energético baja en el proceso homogéneo. Por otro lado, el proceso heterogéneo presentó una mayor decoloración al utilizar resina cargada con hierro.

En conclusión, el uso de colorantes de origen opuesto permitió entender que la relación del material carbonoso con la molécula orgánica propicia un efecto en la interacción entre ambos, asociada a las propiedades físicas, químicas, y electroquímicas; y por lo tanto en la decoloración durante el proceso electro-Fenton.

ABSTRACT

The Fenton reagent results from the mixture of H_2O_2 and Fe^{2+} to produce the hydroxyl radical, which is a highly oxidizing species. In the electro-Fenton process, an electrochemical variant for the production of the Fenton reagent in-situ, the electrochemical reduction of the dissolved oxygen produces H_2O_2 which, when coming in contact with Fe^{2+} ions (supplied to the system through various ways), generates the hydroxyl radical.

This project focused on the evaluation of the electrocatalytic properties of modified carbon materials and the study of the effects on the generation of H_2O_2 . Besides, some alternatives to supply iron as ferrous ions were studied, either through electro-adsorption on the carbon materials, or through homogeneous or heterogeneous ways. For this, three stages were designed. The first stage consisted on evaluating the carbon sponge (EC), carbon felt (FC), glassy carbon (CV), activated carbon (AC), and carbon cloth (TC) as cathodes for the production of H_2O_2 ; evaluating the electro-adsorption of iron and, finally; decolorizing methylene blue (AM) and methyl orange (NM) through the electro-Fenton process. The EC presented a H_2O_2 production of 3.7 mM/g in 30 min, a high capacity to keep the ferrous ion at low potentials, and an increase in the decolorizing percentage of 21.7% for the AM and of 40.8% for the NM.

In the second stage, the CA was modified with nitric for 0, 6, 12, 24 and 48 h to evaluate the effect of the degree of oxidation on the RRO. To this end, the first step was to prepare catalytic inks and, through the RDE technique, evaluate the RRO. From this, it was learned that all inks transferred $2 e^-$ starting from -0.6 V vs Ag|AgCl. Afterwards, the modified CA was characterized physically and chemically. A gas diffusion electrode (EDG) was employed to quantify the H_2O_2 production and the degradation of NM and AM through the electro-Fenton process. Furthermore, the correlation between the dye degradation and the CA surface chemistry was evidenced. It was observed that, when the CA modified for 6 h was used as EDG, first order kinetics dominate, with a rate constant of 0.33 s^{-1} for NM. However, the AM presents a Langmuir-Hinshelwood

behavior, indicating that the process is dominated by the adsorption of the dye and its subsequent decolorization by the $\bullet\text{OH}$.

In the third stage, the supply of iron directly or supported on materials was evaluated. In this way, the effect of the homogeneous and heterogeneous processes was studied. We observed that, in the homogeneous process, at lower iron concentrations, the decolorizing efficiency increases and the energy consumption decreases. On the other hand, the heterogeneous process presented a higher decolorization when using an iron-loaded resin.

In conclusion, the use of dyes of opposite origin allowed us to understand that the relationship between the carbon material and the organic molecule favors an effect on the interaction between them, associated with their physical, chemical and electrochemical properties, and thus on the decolorization during the electro-Fenton process.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección

Dra. Irma Robles Gutiérrez.

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar

AGRADECIMIENTOS

Este documento es el resultado de 4 años de mi vida, donde sean presentando tantas situaciones que lo único que queda es; dar gracias, primero a Dios por el aprendizaje que ha dejado en mí.

Recuerdo claramente los miedos que se me presentaron al intentar entrar al Doctorado, mi familia se encontraba en una situación sumamente difícil, pero aun con el mundo de cabeza todos me seguían motivando a intentarlo. Gracias a mis padres Noe Salazar Segura y Esther López Ramírez, por siempre ser el mayor ejemplo lucha. A mis hermanos que, desde nuestras pasiones y actividades diferentes, son un ejemplo de superación en todos los sentidos. Gracias Bibi, gracias Nano y gracias Marce por apoyar y estar en mi vida.

Después de estos 7 años (2 de maestría, 3 años de doctorado más lo que he tardo en titularme y entrar al Doctorado), estoy completamente segura de que escogí a dos excelentes Doctores y personas para guiarme en el camino de la ciencia. Gracias por compartir su visión y pasión por sus líneas de investigación. Muchas gracias por todos estos años que me han enseñado como quiero ser cuando sea investigador y/o profesor. Espero poder compartir la fantástico de la investigación como ustedes lo hicieron conmigo. De todo corazón muchas gracias, Dra. Irma Robles y Dr., Luis Arturo Godínez, y gracias por mostrarme que el área de investigación no se encuentra peleada con los deseos personales, todo suma en este mundo.

Estoy segura de que todos estos años no fueron fáciles, pero existieron personas que me aligeraron el día a día, desde la maestría, donde entramos 5 de la misma generación y llenamos el laboratorio, hasta en los tiempos de pandemia, donde máximo permitían pasar a 2 personas por laboratorio. Me quedan bonitos recuerdos de mis días con Michelle, Dany y Luis (estoy orgullosa de que cada uno tenga buenas oportunidades y siga luchando por sus sueños). Hace poco me di cuenta de que, en los últimos años mucha gente ha entrado y salido de mi vida, sé que cada uno cumplimos una función y tenemos determinado tiempo con las demás personas, algunas se quedan a pesar de la distancia y con otras nos alejamos a pesar de estar cerca, pero a cada una se les lleva en un lugar muy especial en el corazón acompañado de muchos recuerdos.

Afortunadamente durante estos últimos años, he conocido un mundo que solo existía en papel (al menos para mí), nunca creí subir las montañas más altas del país, escalar la Peña de Bernal, irme en bicicleta a Bernal, lograr 33 km corriendo, eso y muchas (muchas) cosas más pasan mis fines de semana, donde además de conocer la capacidad que tiene mi cuerpo, he conocido a nuevos amigos que son muy lindos. Gracias al CEMAC por desestresarme y romper la rutina los fines de semana.

Quiero agradecer a mi amigo, compañero, guía, reta, cómplice de aventuras: Jannu. Por todos estos años de apoyo mutuo de manera personal y profesional, gracias por compartir tu pasión por la montaña, la investigación, los gatos y los limones, pero sobre todo por creer siempre en mí y acompañarme en todos los senderos que nos toque caminar. Gracias por hacer cada momento diferente pero especial. Gracias a ti sé, lo que es sentirse libre estando acompañada.

Quiero agradecer a los miembros del comité, que cada 6 meses se tomaron el tiempo para revisar mi avances y presentaciones. Gracias por sus puntos de vista sobre el proyecto. Gracias Dra. Carolina, Dr. Yunny, Dr. Fernando Felipe, Dr. Fabricio y Dr. Alfonso Duran.

Ya, por último, es necesario reconocer y agradecer el trabajo del jurado evaluador, ya que sus observaciones me han hecho reflexionar, estudiar, comprender y plasmar con mayor profundidad los resultados, gracias por tomarse el tiempo para leer mi tesis. Gracias Dra. Carolina, Dr. Yunny, Dr. José de Jesús Pérez Bueno, Dr. José Santos Cruz, Dr. Francisco Rodríguez y Dr. Alfonso Duran.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
1.- INTRODUCCIÓN	19
CAPÍTULO 2.- ANTECEDENTES	21
2.1.- PROCESO FENTON, ELECTRO-FENTON HOMOGÉNEO Y HETEROGÉNEO.	22
2.2.- SOPORTES DE HIERRO	24
2.3.- REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO) EN MATERIALES CARBONOSOS.....	27
2.4.- MODIFICACIÓN DE MATERIALES DE CARBÓN.	28
CAPÍTULO 3.- MARCO TEÓRICO.....	32
3.1.- MATERIALES DE CARBÓN.....	33
3.2.-MATERIAL DE CARBÓN COMO ELECTRODO.	36
3.2.1.-CELDA ELECTROQUÍMICA	36
3.2.2- REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO).	38
3.3.- REACTIVO FENTON.....	41
3.3.1.- PROCESO ELECTRO-FENTON.....	42
3.4.- CINÉTICAS DE REACCIÓN.....	43
3.5.- CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.	45
3.5.1.- ÁREA SUPERFICIAL POR ADSORCIÓN FÍSICA DE GAS.....	45
3.5.2.- GRUPOS ACIDOS Y BASICOS POR EL METODO DE BOEHM	46
3.5.3.- GRUPOS FUNCIONALES POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	47
3.5.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)	47
3.5.5.- ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).....	47
3.5.6.- ESPECTROSCOPIA DE RAMAN	48
CAPÍTULO 4.- JUSTIFICACIÓN	49

5.- HIPÓTESIS.....	52
6.- OBJETIVOS.....	52
6.1.- OBJETIVO GENERAL.....	52
6.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	52
7.- EVALUACIÓN DE MATERIALES PARA EL DESARROLLO DEL PROCESO DE ELECTRO-FENTON.	55
7.1.- RESUMEN GRAFICO.....	55
7.2.- MATERIALES Y METODOS.....	56
7.2.1.- PRETRATAMIENTO A LOS MATERIALES DE CARBÓN.	56
7.2.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)	56
7.2.3.- DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL RRO, OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN DE HIERRO.....	57
7.2.4.- PRODUCCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H ₂ O ₂) CON LOS DIFERENTES MATERIALES DE CARBÓN.	57
7.2.5.- EVALUACIÓN DE ELECTRO-ADSORCIÓN DEL HIERRO EN LOS MATERIALES DE CARBÓN.....	57
7.2.6.- DECOLORACIÓN DEL AM Y NM.	58
7.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
7.3.1.- CARACTERIZACIÓN POR SEM Y EDS DE LOS MATERIALES DE CARBÓN	59
7.3.3.- PRODUCCIÓN DE H ₂ O ₂ EN MC.....	66
7.3.4.- ELECTRO-ABSORCIÓN DE HIERRO.	66
7.3.5.- DECOLORACIÓN DEL AM Y NM	67
7.4.- CONCLUSIONES PARCIALES.....	71
8.- MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL CA PARA SER UTILIZADOS COMO ELECTRODO DE DIFUSIÓN DE GAS.....	73
8.1.- RESUMEN GRÁFICO.....	73
8.2- METODOLOGÍA.	74
8.2.1.- MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS.....	74

8.2.2.- OXIDACIÓN DE LOS MATERIALES DE CARBÓN.	74
8.2.3.- EVALUACIÓN DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO POR RDE	74
8.2.4.- CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA.	76
8.2.5.- EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MATERIAL CA.....	78
8.2.6.- MODELADO CON LA TEORÍA DE DENSIDAD DE LOS FUNCIONALES (DFT).	80
8.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	81
8.3.1.- EVALUACIÓN DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO	81
8.3.2.- CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL CA	88
8.3.3.- PRODUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE H ₂ O ₂	95
8.3.4.- ESTUDIO DE LA DECOLORACIÓN DE AM Y NM UTILIZANDO EL EDG CON EL CA MODIFICADO.	96
8.3.5.- ANÁLISIS DFT	98
8.4.- CONCLUSIONES PARCIALES.....	102
9.- PROCESO ELECTRO-FENTON HOMOGÉNEO Y HETEROGÉNEO EVALUADO POR MEDIO DE RRDE.....	104
9.1.- RESUMEN GRÁFICO.....	104
9.2.- METODOLOGÍA	105
9.2.1.- MATERIALES.....	105
9.2.2.- DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE RRO Y OXIDACIÓN DE H ₂ O ₂ . 105	
9.2.3.- DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL HIERRO EN LA CORRIENTE ASOCIADA A LA RRO	105
9.2.4.- DECOLORACIÓN DE AM Y NM POR ELECTRO-FENTON HOMOGÉNEO.	106
9.2.5.- DEGRADACIÓN DE AM Y NM POR ELECTRO-FENTON HETEROGÉNEO	106
9.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	107

9.3.1.- DECOLORACIÓN DE AM Y NM POR ELECTRO-FENTON HOMOGÉNEO.	110
9.3.2.- DEGRADACIÓN DE AM Y NM POR ELECTRO-FENTON HETEROGÉNEO	112
9.4.- CONCLUSIONES PARCIALES.	113
10.- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS GENERALES.	115
10.1- CONCLUSIONES.	116
10.2.- PERSPECTIVAS	117
11.- REFERENCIAS.	118
12.- ANEXOS.	130
13.- PRODUCTIVIDAD CIENTÍFICA Y RECONOCIMIENTOS.	141

ABREVIATURAS:

EC- Esponja de Carbón.

FC- Filtro de Carbón.

CV- Carbón Vitreo.

CA- Carbón Activado.

CA- Tela de Carbón.

EDG- Electrodo de Difusión de Gas.

RDE: Electrodo de disco rotatorio.

RRDE: Electrodo de disco-anillo rotatorio.

AM: Azul de metileno.

AM: Naranja de metilo.

POA: Procesos de oxidación avanzada.

WE: Electrodo de trabajo

CE: Contra electrodo

RE: Electrodo de referencia

RRO: Reacción de reducción de oxígeno.

ED: Electrodo de disco

EA: Electrodo de anillo

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.- Clasificación de métodos de modificación de materiales de carbón.....	30
Figura 2.- Representación esquemática de la microestructura del CA y b) estructura del grafito [63].	34
Figura 3.-Estructura química del carbón activado y los diferentes grupos en su superficie [65].	35
Figura 4.- Celda electroquímica con WE, CE y RE (en este caso Ag AgCl), A corresponde a la corriente en Amperes que se transporta del CE y WE, y el V corresponde al voltaje que monitorea el RE del WE, inmersos en una solución denominada electrolito soporte.	37
Figura 5.- Voltamperometría cíclica. a) Forma de la señal utilizada y (b) Resultado de la perturbación, donde se puede realizar la medición de las corrientes pico y los potenciales máximos.....	38
Figura 6.- Curva de polarización de RDE donde se ubican tres zonas. Zona I.- se presenta en forma de meseta, indicando que se ha llegado a la corriente limite. La j depende solo de la velocidad de transporte de masa y la corriente total es proporcional a $w^{1/2}$. Zona II.- de control mixto, la j corresponde al control cinético y al transporte de masa de tal manera que i varía en una forma no lineal con $w^{1/2}$. Zona III.- a muy bajas j , es controlada por la cinética de la transferencia electrónica y la velocidad de transporte de masa no tendrá ningún efecto en i (i es independiente de w). Sentido del barrido de potencial indicado por la flecha naranja [81].	39
Figura 7.- Reducción de oxígeno en CNTs y O-CNTs. Curva de polarización del disco (línea solida) y corriente proveniente del anillo por la oxidación simultanea de H_2O_2 , en (línea punteada) 0.1 M KOH a 1600 r.p.m. [83].	40
Figura 8.- Distribución cuantitativa respecto a la modificación de materiales de carbón [3,9,48,62,66,84,101,103–107,23,108–116,24,29,34,35,43,44,46].	51
Figura 9.- Micrografías de los Filtro de carbón (FC), Esponja de carbón (EC), Tela de carbón (TC) y Carbón Activado (CA) a 400 x.	60
Figura 10.- Correlación de O/C en la superficie de Filtro de carbón (FC), Esponja de carbón (EC), Tela de carbón (TC) y Carbón Activado (CA).	61
Figura 11.- Voltamperometría cíclica de a) RRO y b) reacciones de oxidación y reducción de hierro, utilizando los MC, donde: CV es Carbón Vitreo, FC es Filtro de carbón, TC es Tela de carbón, EC es Esponja de carbón, y CA es Carbón Activado, en 0.05 M de	

Na ₂ SO ₄ para a) y para b) 0.05 M de FeSO ₄ a pH 3, 50 mV/s a T _{amb} . Donde N es un sistema saturado con nitrógeno y O sistema saturado con Oxígeno para a) y b), y B solución sin hierro saturada con nitrógeno.....	64
Figura 12.- Esquema del modelo de doble capa en la interfase electrodo-solución. Donde 1.- Corresponde al plano interno de Helmholtz (PIH), 2.- Al plano externo de Helmholtz (PEH), 3.- capa difusa, 4.- iones solvatados (cationes), 5.- Iones adsorbidos específicamente, 6.- Moléculas del solvente electrolítico.....	65
Figura 13.- Producción de H ₂ O ₂ con diferentes materiales durante 1 h, al aplicar -0.6 V vs Ag AgCl, en 0.05 M de Na ₂ SO ₄ a pH 3.....	66
Figura 14.- Disminución de la concentración de Fe ²⁺ en solución al aplicar los diferentes potenciales con diferentes materiales de carbón en FeSO ₄ al 0.05 M a pH 3, donde A) adsorber (OCP), B) electro-desorber, C) RRO y D) electro-adsorber el hierro.	67
Figura 15.- Curvas de adsorción de a) AM y b) NM, con Filtro de carbón (FC) Tela de carbón (TC) y Esponja de carbón (EC) con 0.02 mM de NM o AM, en 25 mL de Na ₂ SO ₄ al 0.05M.	68
Figura 16.- Curvas de decoloración con H ₂ O ₂ para a) AM y b) NM, y con Fenton c) AM y d) NM, con 0.06, 0.08, 0.1, 0.12 M de H ₂ O ₂ y 0.05, 0.1, 0.5 y 1 mM de Fe ²⁺ , con 0.02 mM de NM o AM, en 25 mL de Na ₂ SO ₄ al 0.05M.	69
Figura 17.- Curvas de decoloración del AM utilizando el WE de a) FC, b) TC y c) EC, decoloración de NM con WE de d) FC, e) TC y f) EC. Condiciones: 0.12 mM de H ₂ O ₂ , 0.05 mM de Fe ²⁺ , 0.02 mM de colorante, en 25 mL de Na ₂ SO ₄ al 0.05M pH 3, t _{amb}	70
Figura 18.-Diagrama del electrodo de difusión de gas (EDG).....	79
Figura 19.Voltamperometría cíclica obtenida de 0.005 M K ₃ Fe (CN) ₆ en Na ₂ SO ₄ , a 50 mV/s a T _{amb} , CV (carbón vitreo), T ₁ (tinta con 17.9% de Nafion), T ₂ (Tinta con 35.32% de Nafion), T ₃ (Tinta con 52.21% de Nafion), T ₄ (Tinta con 68.60% de Nafion), M ₂ y M ₃ mezcla de isopropanol al 35.32 y 52.21% de Nafion.	81
Figura 20.- Voltamperometría cíclica obtenida de 0.005 M K ₃ Fe(CN) ₆ en Na ₂ SO ₄ , a 50 mV/s y T _{amb} ,, de a) T ₁ (tinta con 17.9% de Nafion), b) T ₂ (Tinta con 35.32% de Nafion), c) T ₃ (Tinta con 52.21% de Nafion)y d) T ₄ (Tinta con 68.60% de Nafion), donde MS es molécula sonda.	82
Figura 21.- Área electroactiva de CA modificado con ácido nítrico a 0, 6, 12, 24 y 48 h.	83

Figura 22.- voltamperometría cíclica de a) carbón vitreo y b) CA modificado en Na ₂ SO ₄ a [0.05] a 50 mV/s y T _{amb} ,	84
Figura 23.- Curva de corriente potencial a diferentes velocidades de rotación, en un disco de CV (0.12 cm ²) saturado con O ₂ en 0.05 M de Na ₂ SO ₄ , velocidad de barrido: 10 mV/s, a t _{amb}	85
Figura 24.- Coeficiente de correlación y ordenada al origen de acuerdo con la ecuación de Levich.....	86
Figura 25.- a) Grafica de Levich a -0.75 y -1.5 V vs Ag AgCl y b) grafica de Koutecky Levich a -0.5 V vs Ag AgCl, para el electrodo de CV	87
Figura 26 .- Caracterización fisicoquímica del CA a 0, 24 y 48 h. a) Micrografías a 500X y 2500 x, b) Espectros RAMAN, c) Espectros FTIR, d) Espectro general de XPS para muestra de carbón activado.	88
Figura 27.- Relación de O/C en la superficie del carbón activado modificado durante 0, 24 y 48 h.	89
Figura 28.- a) Porcentaje de C=O, C-O y C-COO a partir de la deconvolución del espectro XPS de O 1s del CA tratado a 0, 24 y 48, b) Contenido de grupos ácidos y básicos en la superficie del CA tratado a 0, 6, 12, 24 y 48 h, c) propuesta del proceso de oxidación de la superficie del CA.	92
Figura 29.- pH PZC para las muestras del CA modificado por 0, 6, 12, 24, 48 h.	93
Figura 30.- Efecto del pH _{PZC} de la superficie de CA al estar inmerso en solución a diferentes pH. Donde partícula negra es CA, + Carga positiva, - carga negativa, molécula naranja (NM) y molécula azul (AM), Flecha verde, indica atracción de la superficie por dicha molécula.	94
Figura 31.- Capacidad de adsorción del a) AM y b) NM sobre el CA tratado. Concentración inicial de los colorantes 2500 mg/L a pH 3 y pH 7. c) Propuesta de la interacción de repulsión-atracción de AM y NM a pH 3 y pH 7 sobre la superficie del CA.	95
Figura 32.-Producción de H ₂ O ₂ por electrodos de difusión de gas con muestras de CA a) sin tratamiento (0h) y b) tratado a 48 h, en Na ₂ SO ₄ [0.5M] a pH 3, usando un flujo de oxígeno de 1L/min.....	96
Figura 33.- Curva de degradación de a) AM y b) NM usando CA modificado a diferentes tiempos de oxidación en Na ₂ SO ₄ [0.5M] a pH 3, utilizando un flujo de oxígeno de 1/min.	98

Figura 34.- a) Constante de velocidad de Langmuir-Hinshelwood y de primer orden para AM y NM respectivamente y b) $\Delta G(\text{experimental*teórico})$, como función por el tiempo de oxidación del CA.	100
Figura 35.- Representación cualitativa de DFT al modificar el CA a a) 0 h, b) 24 h, c) 48h, interacción entre el ácido carboxílico de la superficie del CA y la molécula del d) AM y e) NM. Átomos que representan al carbono son color gris, las esferas rojas corresponden a átomos de oxígeno y las blancas corresponden a átomos de hidrogeno. La densidad electrostática se representa por el área roja, verde y azul que va de mayor a menor respectivamente.	102
Figura 36.- Voltamperometría cíclica de a) sistema saturado con oxígeno o nitrógeno para identificar PRO, y b) sistema con H ₂ O ₂ para evaluar su potencial de oxidación utilizando el electrodo de CV, en 0.1 M de Na ₂ SO ₄ a pH 3, velocidad de barrido 50 mV/s a T _{amb} . Donde N ₂ es un sistema saturado con nitrógeno y O ₂ sistema saturado con Oxígeno y en b) se adiciono 5 ul de H ₂ O ₂ al 31.8 %.	108
Figura 37.- a) Voltamperometría lineal hidrodinámica de la RRO, utilizando el electrodo de CV, en 0.1 M de Na ₂ SO ₄ a pH 3, ventana de potencial de 0.1 a 1.5 V vs Ag AgCl en el E _D y 1.6 V vs Ag AgCl en el E _A , velocidad de barrido 10 mV/s a T _{amb} , sistema saturado con oxígeno.	109
Figura 38.- Cronoamperometría hidrodinámica de los sistemas con a) sin hierro, b) 0.0005, 0.002 y 0.02 M Fe ²⁺ , en 0.1 M Na ₂ SO ₄ a pH 3, para a) saturado con O ₂ o N ₂ , el potencial aplicado en el disco (W1) fue de -1 V y en el anillo (W2) fue de 1.6 V vs Ag AgCl.	110
Figura 39.- Curvas de decoloración a) AM, b) NM utilizando el proceso electro-Fenton homogéneo con A) sin hierro, B) sin hierro aplicando el OCP en el disco, C) 0.001 M de Fe, D) 0.002 M de Fe, E) 0.0005 M de Fe y F) 0.0001M de Fe y c) constante cinéticas de primer orden de la degradación de AM y NM. Aplicando 1.6 V vs Ag AgCl y en el disco - 1 V vs Ag AgCl. Concentración del colorante 0.02 M, en 0.1 M de Na ₂ SO ₄ a pH 3. ...	111

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Diferencias entre el proceso Electro-Fenton homogéneo y heterogéneo [15].	24
Tabla 2.- Material soporte de hierro para el proceso electro-Fenton Heterogéneo.	26
Tabla 3.- Características electroquímicas de materiales de carbón utilizados para la RRO evaluados por la técnica de RDE.	28
Tabla 4.- Ecuaciones de las cinéticas de reacción [94,95].	44
Tabla 5.- Potenciales utilizados para la electro-adsorción de hierro sobre materiales de carbón.	62
Tabla 6.- Incremento en el % de decoloración del AM y NM al aplicar el potencial B, C y D.	71
Tabla 7.- Características de las tintas de CA	82
Tabla 8.- No. de electrones transferidos para el CA.	87
Tabla 9.- Condiciones experimentales para evaluar el proceso Electro-Fenton homogéneo.	106
Tabla 10.- Condiciones experimentales para evaluar el proceso Electro-Fenton homogéneo	107
Tabla 11.- Corriente utilizada en el electrodo de disco y anillo rotatorio en presencia y presencia de hierro.	109
Tabla 12.- % de decoloración del AM y NM al utilizar proceso electro-Fenton homogéneo.	111
Tabla 13.- % de decoloración del AM y NM utilizando el proceso electro-Fenton heterogéneo, así como la constante cinética de primer orden de la degradación de los colorantes.	113

CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

1.- INTRODUCCIÓN

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se consideran los métodos más atractivos debido a los bajos efectos negativos de los oxidantes producidos a diferencia de los tradicionales como el cloro. Además, estos procesos generan grandes cantidades de radicales hidroxilo [1] utilizados para el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes tóxicos y no biodegradables. Entre todos los procesos, el reactivo de Fenton (mezcla de Fe^{2+} y H_2O_2) es uno de los más utilizados para degradar contaminantes orgánicos recalcitrantes debido a la formación del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Estos productos pueden reaccionar de forma no selectiva con compuestos orgánicos y conducir a su mineralización a CO_2 , agua e iones inorgánicos [2]. El proceso electro-Fenton se basa en la producción electroquímica del H_2O_2 a partir de la reducción de oxígeno vía dos electrones en el cátodo de la celda electroquímica [3–5].

Actualmente, la incorporación de materiales de carbón como cátodos en el proceso electro-Fenton ha demostrado ser una estrategia prometedora para mejorar la eficiencia de la degradación de contaminantes. La alta área superficial y las propiedades electroquímicas únicas de los materiales de carbón los convierten en candidatos ideales para favorecer la producción de H_2O_2 y la adsorción de iones ferrosos, fundamentales para el proceso electro-Fenton. Sin embargo, la eficacia de estos materiales puede verse influenciada por su composición superficial y propiedades electrónicas. Algunos de estos materiales son carbón activado, fieltro de carbón, esponja de carbón, tela de grafito, carbón vitreo, nanotubos de carbón, grafito, etc. Los cuales a partir de modificaciones físicas o químicas maximizan la producción del H_2O_2 [6–10].

El presente estudio se centra en investigar la electro-adsorción de iones de hierro en materiales de carbón y se muestran los resultados de 5 materiales de carbón utilizados para la producción de peróxido de hidrógeno, la electro-adsorción de hierro y el efecto de estos al decolorar AM y NM. Posteriormente, para evaluar cómo el grado de oxidación en el carbón activado influye en su desempeño como cátodo, se prepararon tintas catalíticas para evaluar la RRO mediante la técnica de RDE. La oxidación química controlada se considera un medio para modificar las propiedades superficiales del carbón activado, lo que podría afectar significativamente su capacidad para producir H_2O_2 y por ende se presentan los resultados de la caracterización física y química del CA modificado con ácido nítrico a 0, 6, 12, 24 y 48 h, así como la producción de H_2O_2 y la degradación

del NM y AM al utilizar el CA como material catalizador en un electrodo de difusión de gas, además de evidenciar la correlación entre la degradación de los colorantes y la química superficial de CA, es decir, los grupos superficiales [11].

Mediante esta investigación, se busca entender cómo estas variables interactúan y cómo pueden optimizarse para maximizar la eficacia del proceso electro-Fenton.

CAPÍTULO 2.- ANTECEDENTES

2.- ANTECEDENTES

2.1.- PROCESO FENTON, ELECTRO-FENTON HOMOGÉNEO Y HETEROGÉNEO.

La reacción de Fenton es un proceso catalítico que convierte el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en radicales hidroxilos altamente reactivos, en donde se utiliza el Fe como catalizador de esta reacción y se llevan a cabo en solución [12].

Las aplicaciones de las reacciones de Fenton homogéneas se ven dificultadas principalmente por los siguientes inconvenientes: 1) presentan un consumo alto de H_2O_2 ; 2) rango estrecho de valores óptimos de pH (pH~3); 3) la reutilización del catalizador es baja debido a la baja tasa de regeneración de Fe(II), 4) cantidades excesivas de lodo de hidróxido férrico generado [13] que debe eliminarse y, por lo tanto, aumenta el costo del proceso, y 5) las altas concentraciones de Fe(II) en solución pueden consumir % de OH, lo que reduce la eficiencia del proceso [14].

Debido a estos inconvenientes se desarrolló el proceso electro-Fenton que consiste en la reducción de oxígeno vía dos electrones para la producción de peróxido de hidrogeno [12] que al entrar en contacto con el ion ferroso produce el radical hidroxilo.

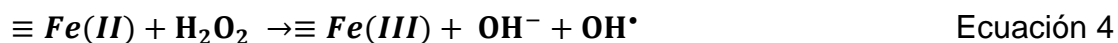
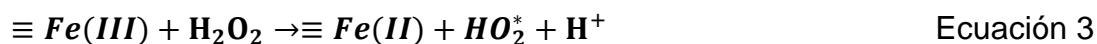
El proceso electro-Fenton (EF) actualmente se ha realizado de dos maneras, dependiendo del medio donde se encuentre el hierro. Si se encuentra en solución se denomina EF homogéneo, en cambio, si se encuentra en forma sólida se denomina EF heterogéneo [13].

En el proceso EF homogéneo, las formas solubles de hierro se utilizan como fuente de catalizador. Los catalizadores Fenton homogéneos más utilizados son las sales de hierro como el sulfato ferroso, el cloruro férrico, etc. Estas sales generan iones ferrosos o férricos en medio acuoso y experimentan la reacción de Fenton con peróxido de hidrógeno generado *in situ* [15].

En cambio, en EF heterogéneo, se lleva en la interfase del electrodo, el hierro se estabiliza dentro de la estructura del catalizador y puede producir efectivamente el radical hidroxilo a partir del H_2O_2 sin precipitación del hidróxido de hierro. Hay dos rutas de reacción principales entre catalizadores heterogéneos y H_2O_2 : 1) la reacción del Fe inevitablemente lixiviado de los catalizadores con H_2O_2 (es decir, una reacción de Fenton homogénea) (ecuaciones 1-2),



y 2) la reacción del Fe superficial ($\equiv\text{Fe(III)}$) con H_2O_2 (ecuaciones 3–4).



En la mayoría de estos catalizadores heterogéneos, el hierro existe principalmente en forma de Fe(III). Por lo tanto, en la tradicional reacción heterogénea de Fenton, el ciclo redox de Fe(III)/Fe(II) y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ por H_2O_2 es fundamental para mantener continuas las reacciones de Fenton. Sin embargo, en comparación con las reacciones entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(II)}$ y H_2O_2 , la reducción de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe(III)}$ por H_2O_2 (ecuaciones 2,3) son siempre los pasos limitantes de la velocidad debido a la constante de velocidad baja ($0.001\text{--}0.01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), que determina la eficiencia global de todas las reacciones de Fenton. Además, en estos dos pasos, el H_2O_2 se descompone en radical hidroperoxilo (HO_2^*), que también pueden participar en la degradación de los contaminantes. Sin embargo, comparado con el radical hidroxilo ($E^\circ (*\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2) = 2.8 \text{ V}$) el HO_2^* es menos reactivo ($E^0(\text{HO}_2^*/\text{H}_2\text{O}_2) = 1.65 \text{ V}$) [13]. El gran interés en el proceso electro-Fenton heterogéneo surge de la reutilización satisfactoria de los catalizadores de hierro sólido, así como de la alta eficiencia de conversión de H_2O_2 a radicales de hidrógeno [14,16,17].

El proceso EF heterogéneo utiliza catalizadores heterogéneos, que generalmente son muy poco solubles o insolubles en agua. Es decir, en el proceso EF heterogéneo, se utilizan catalizadores sólidos como fuente de hierro. Los catalizadores sólidos contienen hierro, generalmente en su forma estable. Los catalizadores heterogéneos de Fenton más utilizados son los óxidos de hierro [15]. En la Tabla 1 se resumen las diferencias de manera general del proceso EF homogéneo y heterogéneo.

Tabla 1.- Diferencias entre el proceso Electro-Fenton homogéneo y heterogéneo [15].

Característica	Proceso EF homogéneo	Proceso EF heterogéneo
Solubilidad del catalizador.	Soluble.	Insoluble
Naturaleza física del catalizador durante la reacción.	Fase líquida.	Sólido.
pH óptimo de operación.	Ácido, específicamente pH 3.	Amplio intervalo.
Reusabilidad del catalizador.	No es posible/ difícil.	Posible.
Separación del catalizador de la fase acuosa.	Difícil.	Fácil.
Reacciones.	Ocurren en la fase líquida.	Generalmente ocurren en la superficie del catalizador.

2.2.- SOPORTES DE HIERRO

Actualmente los procesos EF se evalúan con la finalidad de examinar diferentes soportes de hierro como:

Magnetita (Fe₃O₄)

La magnetita tiene unidades octaédricas donde se alojan cationes Fe³⁺ y Fe²⁺ por igual, mientras que los cationes Fe³⁺ se colocan solo en su unidad tetraédrica. La actividad catalítica se debe a la presencia de cationes octaédricos y la mayor exposición superficial de los cationes octaédricos en comparación con los cationes tetraédricos [15,18].

Hierro cero valente (HCV)

El material presenta una propiedad de superficie dual, es decir el núcleo y la cubierta de HCV se encuentran recubiertos de hierro y óxidos de hierro [15].

Resina

Las resinas de intercambio iónico son polímeros de elevada masa molecular, contienen una red de átomos de carbón e hidrógeno enlazados covalentemente. Las resinas tienen centros cargados positiva o negativamente en la red. Estos centros son los encargados del intercambio iónico, siendo este proceso reversible, en los cuales los iones en solución son reemplazados por iones que se liberan de la resina hasta alcanzar un equilibrio dinámico. Es decir, la distribución de los iones entre el sólido y líquido es constante y permite el intercambio de los iones Fe^{2+} al medio [19,20].

Electro-adsorción

La electro-adsorción de iones ferrosos es un proceso electroquímico utilizado para la captura de iones de hierro (Fe^{2+}) en soluciones acuosas. A través de la aplicación de un potencial eléctrico en un electrodo, se genera una atracción electrostática entre la carga negativa del electrodo y los iones ferrosos cargados positivamente en la solución. Esta interacción conduce a la acumulación de iones ferrosos en la superficie del electrodo, reduciendo así su concentración en el medio circundante [21,22], por lo que CA se utiliza como electrodo debido a su alta capacidad de adsorción y buena conductividad eléctrica [23,24].

En la Tabla 2 se mencionan algunos trabajos donde utilizan estos materiales. Sin embargo, el hecho de que los iones férricos no se regeneran a iones ferrosos hace que los sistemas generen lodos en alguna parte del proceso.

Tabla 2.- Material soporte de hierro para el proceso electro-Fenton Heterogéneo.

Material soporte	Contaminante	Condiciones	Ref
Carbón activado con nanopartículas Fe ₃ O ₄ (30 mg/L)	Fenazopiridina	Sistema heterogéneo, 200 mA a pH 3, con relación 1:2 de catalizador con CA, 98.21 % de degradación y 87.17% TOC removido	[25]
Malla de acero inoxidable con partículas de FeAl 0.02 g de Fe ₃ O ₄	Azul de metileno 10 ppm en 100 mL	Sistema heterogéneo, con una cinética de primer orden pH 7, con 100 % en 150 min y sin revestimiento 240 min	[26]
CNFs or Fe ₃ O ₄ -NP@CNF0.05	Carbamazepina, terephthalic ácido 1 ppm en 50 mL	Pseudo primer orden 1.79 h ⁻¹ A pH 3	[27]
Magnetita (2:1) HCV	Rodamina B (10 mg/L) Fenol	93% de eficiencia pH 3, 3 horas de tratamiento, potencial 8 V 87% en 1 h	[15]
Magnetita (600 mg/L)	Colorante Magenta (50 mg/L)	pH 2, H ₂ O ₂ 0.26 M a pH 3, 86.8 %, en 1 h	[18]
FeSO ₄ (400 mg/L)	Colorante Magenta (50 mg/L)	pH 3, H ₂ O ₂ 0.38 M, 90.9 %, en 15 min	[18]
Resina como soporte de ion Fe ²⁺ , (2 g de resina)	Huevos de Helminto y Escherichia Coli	Se utilizó un reactor de lecho empacado de CA, 90% de eficiencia	[28]
Membrana de nafion /resina	Naranja II (20 mg/L)	Se utilizó un reactor, a pH 3, con una eficiencia de degradación del 60%	
Fe(III) en óxido de hierro en una sola hoja 0.03 mM	Naranja II 0.23 mM en 10 mL	Pseudo primer orden 0.0048 min ⁻¹ pH 7	[14]

2.3.- REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO) EN MATERIALES CARBONOSOS.

Existen diferentes materiales que se utilizan para catalizar la reacción de reducción de oxígeno entre los cuales se encuentran el platino, paladio, oro, rutenio entre otros. Sin embargo, por su costo elevado no son una alternativa para ser utilizados en reactores de tratamiento de agua, por lo que es necesario optar por materiales económicos y que favorezcan la reacción. La RRO en medio ácido se da principalmente por dos mecanismos, uno involucra 4 electrones (1.229 V vs SHE), denominado vía directa produciendo agua y el otro involucra 2 electrones para la producción de peróxido de hidrógeno. Sin embargo si no se transporta al seno de la solución este puede reducirse y llegar hasta agua [29,30].

Algunos estudios donde agitan o rotar el electrodo para producir el H_2O_2 se evalúan a diferentes pH donde el óptimo fue de 3 produciendo 337.1 mg/L en 1 h, Al optimizar el potencial se determinó que la eficiencia de la corriente aumentó al aplicar -0.8V vs SCE. Al agitar el electrodo a diferentes velocidades de rotación bajo las condiciones anteriores se observa una mayor producción de H_2O_2 y la mayor eficiencia de corriente a 400 rpm [2]. Algunos autores evalúan los materiales por medio de la técnica del Electrodo de Disco Rotatorio (RDE), con la finalidad de determinar el número de electrones que transfieren. En la Tabla 3 se muestran los materiales sintetizados o modificados a base de carbón y las características de su evaluación. Se observa que las pendientes de Tafel no exceden los 120 mV/década, lo que significa que el paso limitante de la reacción de reducción de oxígeno es la transferencia de electrones a la superficie del electrodo [31].

Tabla 3.- Características electroquímicas de materiales de carbón utilizados para la RRO evaluados por la técnica de RDE.

Material sintetizado	Medio	Potencial	No. De electrones	% H ₂ O ₂ / Pendientes Tafel	Ref. de
Co/N/GR-2 (RDE)	0.1 M KOH	-0.3 a -0.6 V vs Ag AgCl	3.9	-15 mV/ dec	[32]
Co ₃ O ₄ /rmGO (RDE)	0.1 M KOH	0.6 a 0.75 vs RHE	3.9	-50 mV/ dec	[33]
Co ₃ O ₄ /N-rmGO (RDE)	0.1 M KOH	0.5-0.6	4	-42 mV/dec	[33]
NTC-O (RRDE)	0.1 M KOH	-0.4 a 1 V	4	85% / 47 mV/dec	[34]
Vulcan XC-72 y Printex L6	1 M NaOH	-0.8 a 0.4 V	2.9/2.2	51%/ 88%	[35]
Carbón activado	0.1 M HClO ₄	1 a 0.2 V vs RHE	3.8	-	[36]
N-XC-72 (Fe)	0.1 M KOH	0.2 a -0.8 V vs Ag AgCl	3.3	-	[3]
CA	0.1 M KOH	0.2 a -1.2 V vs Ag AgCl	3.5	-	[9]

2.4.- MODIFICACIÓN DE MATERIALES DE CARBÓN.

La modificación de los materiales de carbón son una alternativa para favorecer la producción de H₂O₂ en los reactores electro-Fenton [29], ya que se pueden ingresar selectivamente grupos funcionales como C=O y C-O, los cuales son selectivos para la RRO vía dos electrones y por ende aumenta la producción de H₂O₂; estas modificaciones se muestran en la Figura 1 [29,37]. De acuerdo a lo reportado por Pérez *et al* en 2017 al modificar tela de grafito con una mezcla de 0.5 g carbón Vulcan XC72R y 10 % PFTE (Teflón) incrementa de 50 al 600 mg/L de H₂O₂ a una velocidad de producción de 62.5 h⁻¹ cm⁻² [38]. Los mismos autores, pero en el 2019, reportan que al modificar espuma de

aluminio con 1 mg/mL de carbón Vulcan con 5 g/mL de PFTE (emulsión líquida en 60% en peso), la velocidad de producción de $6.3 \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ [39]. Por su parte Yu en 2015 reportó un incremento de 25 hasta 470 mg/L H_2O_2 al modificar un fieltro de carbón con una mezcla 1:5 de negro de humo:PFTE [40]. Otras modificaciones como el dopado de los materiales con hetero-átomos, como la oxidación química de nanotubos de carbón con ácido nítrico aumentan el contenido de O en las muestras desde 0 (0 h) hasta 8.8 % (48 h), al igual que la relación entre C=O:C-O que varía entre 1.33:1 y 1.14:1 y una selectividad a la RRO de 50 al 90% [41]. De acuerdo con lo reportado por Ma *et al* en 2014, el anclar N en la estructura grafitica, estos sirven como sitios catalíticos para la RRO. Particularmente, el N-pirrólico tiene un par de electrones solitario en el plano de la matriz de carbono, lo que resulta en un aumento de la propiedad de donador de electrones para los catalizadores, por lo tanto, la mayor actividad catalítica [3]. Sin embargo, en 2018 Wang *et al*, al modificar carbón obtenido a partir de cascara de coco con N, lo hace más electrocatalítico para la RRO vía 4 electrones [9]. Diferentes estudios [40,42–47] han reportado un incremento en la producción de H_2O_2 y en la eficiencia de degradación partir de las modificaciones del material de grafito, por ejemplo la eficiencia de producción 25 a 100% cuando modifican el material con negro de humo y PFTE [40]. Al modificarlo electroquímicamente y en presencia de H_2SO_4 al 10% se presenta un incremento en la concentración de H_2O_2 que va de 15 hasta 150 mg/L [45].

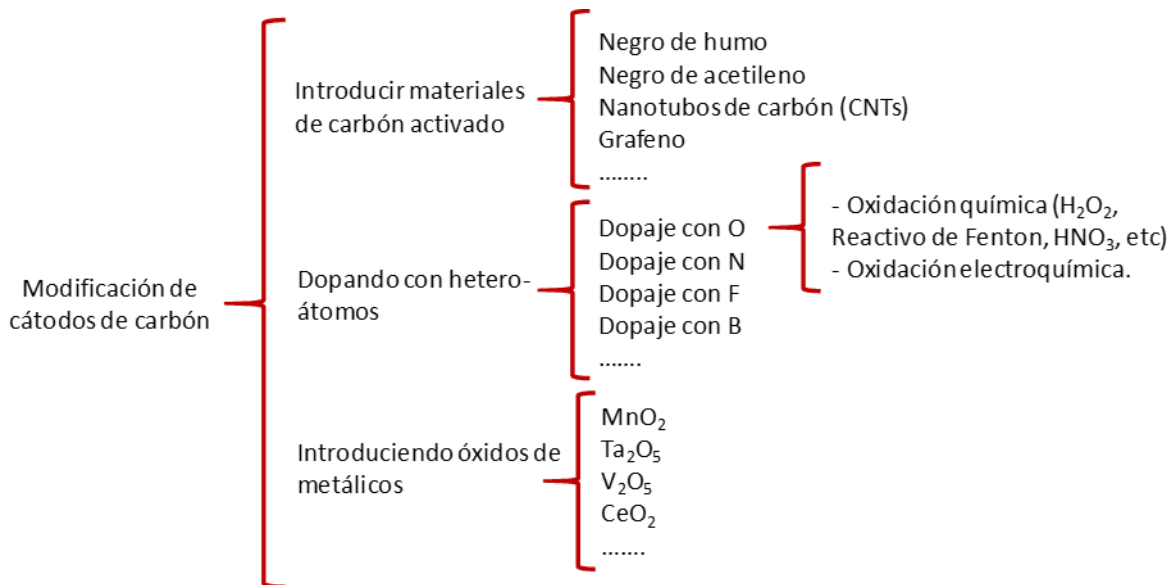


Figura 1.- Clasificación de métodos de modificación de materiales de carbón

Trabajos de Zhou en 2013 reportaron que el fieltro de grafito aun potencial de -0.75 V produjo la mayor cantidad de H_2O_2 (240 mg/L) en 120 min optimizando el potencial y el pH, además de mostrar un incremento en la eficiencia de selectividad del 65 al 80 % [46]. En el 2015 reportaron que al modificar el fieltro de carbón con etanol la producción se incrementó de 70 a 100 mg/L, pero la eficiencia de selectividad disminuyo un 10% [43]. Otros autores reportan usar carbón vulcan XC-72R donde determinaron el número de electrones transferidos siendo 2.5 al contener 96.6% de carbono y 3% de oxígeno. En cambio, otro material como Printex transfiere 2.2 electrones al contener 91.9 % de carbono, 7.9 % de oxígeno y 0.1 de N [35]. La concentración de H_2O_2 alcanzó los 90 mg/L, con una corriente efectiva mayor a 90% en un intervalo de pH 3 a 11 indicando que el cátodo de fieltro de carbón modificado con base poliacrilonitrilo es selectivo para RRO vía 2 electrones [48].

Los grupos superficiales de los materiales hacen que las partículas en solución presenten una carga eléctrica que afecta los procesos de adsorción; estos se relacionan con pH_{PZC} , que cuantifica la carga superficial total. Provocando que, al tener un pH en la solución menor que el pH_{PZC} del material, la carga total será positiva. Por otro lado, si el pH de la solución es mayor que el pH_{PZC} la superficie presentara una cargada negativamente [49].

Actualmente se emplean los materiales de carbón como electrodos de trabajo en celdas electroquímicas para el proceso electro-Fenton. Se utilizan por varias razones y entre ellas destaca que los electrodos de carbón son de menor costo, tiene conductividad, resistencia química, tienen una alta área superficial, son materiales adsorbentes y por su baja actividad catalítica favorecen la reducción del oxígeno vía dos electrones para la producción de peróxido de hidrógeno [50–54]. Una característica de los cátodos carbonosos es que tienen un alto sobrepotencial para la evolución del hidrógeno pero un bajo sobrepotencial para la reducción de oxígeno y baja actividad catalítica en la descomposición de H_2O_2 [55].

La modificación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales se puede realizar con pretratamiento oxidante, encontrando reportado que para el CA de cascara de coco disminuyó el área superficial al ser tratado con ácido nítrico, pero promovió la formación de grupos superficiales oxigenados en los bordes de los poros. Estos grupos son principalmente carboxílicos y carbonílicos, además de modificar la capacidad de adsorción del CA [56].

CAPÍTULO 3.- MARCO TEÓRICO

3.- MARCO TEÓRICO

3.1.- MATERIALES DE CARBÓN.

El carbono elemental es usualmente encontrado en tres formas: grafito, diamante y carbono amorfo (unas más ordenadas que otras). Debido al grado de grafitización, pueden presentar diferentes dimensiones de 0 a 3D, tienen la capacidad de presentarse en diferentes formas, desde polvos hasta fibras, espumas, tejidos y composites. El carbón representa un material muy atractivo para aplicaciones electroquímicas [57,58].

Uno de los materiales más utilizados e investigados es el carbón activado (CA). El carbón es un mineral de origen orgánico constituido básicamente por carbono. Se produce al calentar madera y/o residuos vegetales, a temperaturas que oscilan entre 400 y 700 °C en atmosfera inerte, se obtiene un material sólido, poroso y un alto contenido en carbono (aprox. 98 %) [59].

El nombre de CA se ha utilizado para el grupo de carbones porosos que se elaboraron artificialmente por medio de un proceso de carbonización, provocando un elevado grado de porosidad y de superficie interna. Es un material de que puede producirse de una buena cantidad de materias primas con alto contenido de carbono siendo susceptible a activarse, los materiales usados frecuentemente es la madera, la cáscara de coco, lignita, regazo de frutas, hulla bituminosa y turba [60].

Existen dos procesos para la preparación del CA: activación física y química. La primera implica la carbonización de carbón seguida de la activación por agentes activadores como dióxido de carbono o el vapor. La activación química se realiza en un solo paso, donde el carbón se coloca con el agente químico y se realiza la carbonización [61].

El diámetro de los poros y las características de estos son las propiedades más importantes a considerar para seleccionar un CA. Los poros de un CA se clasifican en tres, de acuerdo a su tamaño la IUPAC los reconoce como: Microporos (hasta 2 nm), Mesoporos (poros medios de 2 a 50 nm) y Macroporos (mayores a 50 nm) [58,62].

La estructura del CA considera un continuo descenso en el grado de ordenamiento de los planos del grafito. La estructura tridimensional es característica del CA donde los átomos de carbonos se encuentran en laminas planas con anillos hexagonales (Figura 2a). A diferencia del grafito, en el CA no existe ningún orden cristalográfico donde se presenta entrecruzamiento de las láminas. En cambio, el grafito presenta una estructura laminar donde átomos de carbono forman un sistema de anillos planos. La distancia entre capas es mayor que la distancia entre dos átomos de carbono enlazados, eliminando enlaces entre capas; las fuerzas de atracción entre los planos son del tipo Van der Waals (Figura 2b). Dicha estructura del grafito favorece su conductividad eléctrica en comparación con la del CA [63,64].

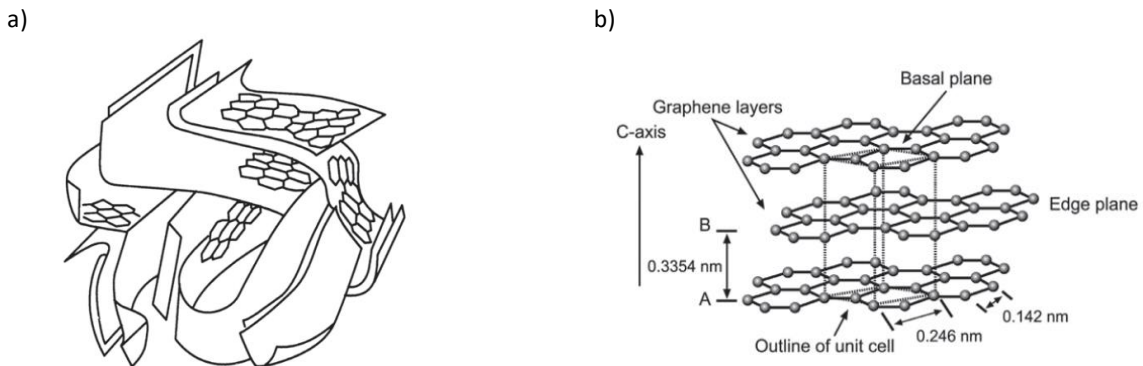


Figura 2.- Representación esquemática de la microestructura del CA y b) estructura del grafito [63].

El área interna superficial proviene de los espacios entre los planos grafiticos, los cuales crean una estructura microporosa, con [49]. Además de la estructura porosa, los carbonos activados poseen una estructura química, contando con pequeñas cantidades de heteroátomos, unidos a los bordes de las capas de grafeno originando una variedad de grupos funcionales superficiales, permitiendo que las sustancias polares sean débilmente adsorbidas. Los grupos oxigenados como carboxilo, hidroxilo, carbonilo y lactona no son formados únicamente por la reacción del oxígeno [65]; pueden ser el resultado de la reacción de otros gases oxidante (O_3 , N_2O , CO_2) o soluciones oxidantes (H_2O_2 , HNO_3) [50,64], mejorando su capacidad de adsorción de gases alcalinos [66]. En la Figura 3 se muestra la estructura química del CA y se observan los grupos funcionales superficiales.

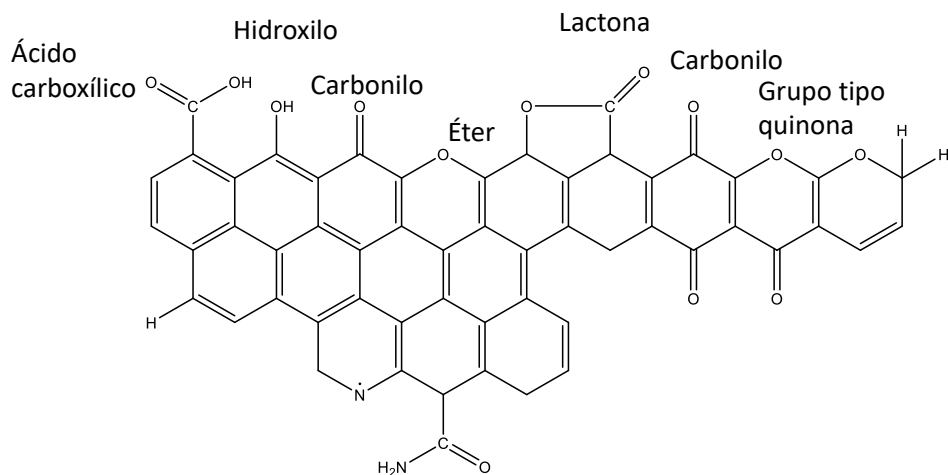


Figura 3.-Estructura química del carbón activado y los diferentes grupos en su superficie [65].

Otro de los materiales de carbón utilizados es la **tela de carbón** que posee elevadas porosidades (especialmente microporos), área superficial entre 0.3-0.7 m²/g [67], pequeño diámetro de la fibra, presenta alta capacidad de adsorción en bajas concentraciones de adsorbatos el material, se puede regenerar y sus poros son accesibles pero estrechos [68].

En cuanto al **fieltro de grafito** se ha utilizado por su buena conducción electrónica, alta área superficial y porosidad, que proporcionar sitios activos para reacciones, excelente eficiencia electrolítica y estabilidad mecánica a bajo costo. Sin embargo, presenta desventajas relacionadas respecto a su humectabilidad y actividad electroquímica inadecuada en soluciones acuosas debido a su naturaleza superficial hidrófoba y su mala cinética para las reacciones de reducción y oxidación[69].

En cuanto a las **esponjas de carbón** son estructuras estrictamente interconectadas, que permiten polaridad homogénea en el material. Además, presentan características, como una gran superficie geométrica, asociada a las propiedades fundamentales características de los materiales de carbono, como son el peso ligero, la alta estabilidad térmica, la naturaleza superficial hidrofóbica, las conductividades térmica y eléctrica elevadas, etc. [70,71].

3.2.-MATERIAL DE CARBÓN COMO ELECTRODO.

El carbono como electrodo de carbón es eléctricamente polarizable. Sin embargo, su conductividad depende fuertemente del tratamiento térmico, microestructura, hibridación y contenido de heteroátomos. El carácter anfótero del carbón permite aprovechar las propiedades del elemento como donador o aceptor de electrones, además de ser amigable con el medio ambiente. Los materiales de carbón se han utilizado debido a su accesibilidad, facilidad de procesamiento o empleo y bajo costo; son estables químicamente en soluciones ácidas y básicas, pueden funcionar en un amplio intervalo de temperatura. Los métodos químicos y físicos de activación ya estandarizados permite producir materiales con un área superficial definida y una distribución de poros controlada. Ambas propiedades determinan la interfaz del electrodo/carbón [57]. Estos materiales se han utilizado como electrodos en: supercondensadores, baterías, celdas de combustible y celdas solares, además de absorbentes, matrices para sensores y almacenamiento de energía térmica [71].

3.2.1.-CELDA ELECTROQUÍMICA

La celda electroquímica consiste de dos electrodos separados por al menos una fase electrolítica [72]. Existen dos tipos de celdas las electrocatalíticas donde las reacciones que se presentan no ocurren de manera espontánea y es necesario aplicar energía para que se lleven a cabo, y las galvánicas, donde las reacciones son espontáneas y generan energía [73].

Las celdas de estudio electroquímico incorporan tres electrodos: un electrodo de trabajo (WE), donde ocurren las reacciones de interés y que cuenta con un área menor al de CE; un contraelectrodo (CE) donde se llevan a cabo las reacciones complementarias a las reacciones de WE y se utiliza para dejar pasar toda la corriente necesaria para equilibrar lo demandado en el WE; y por último, un electrodo de referencia que se utiliza para medir el potencial que se aplica al electrodo de trabajo. Su función es actuar como referencia en la medición, controlar el potencial de los WE, pero en ningún momento pasa corriente [74].

Los tres se encuentran inmersos en una solución denominada electrolito soporte (Figura 4). El cual se utiliza para transportar la mayor parte de la corriente de migración de

iones y por lo tanto disminuye la migración coulombica de la especie electroactiva a un nivel despreciable, además de disminuir la resistencia de la disolución[75].

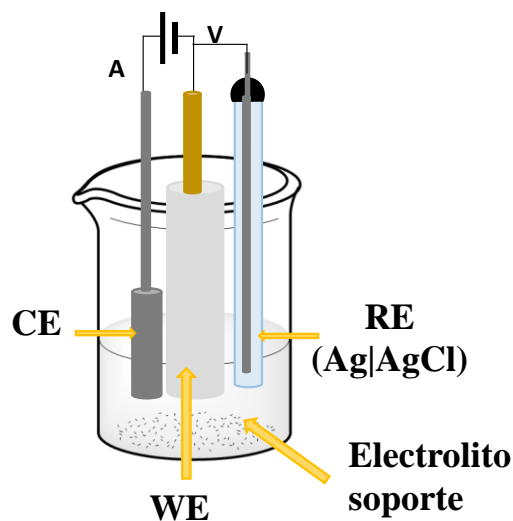


Figura 4.- Celda electroquímica con WE, CE y RE (en este caso Ag|AgCl), A corresponde a la corriente en Amperes que se transporta del CE y WE, y el V corresponde al voltaje que monitorea el RE del WE, inmersos en una solución denominada electrolito soporte.

Al utilizar un potencióstato o una fuente de poder, polarizamos el electrodo catódica o anódicamente, donde el ánodo es el electrodo donde ocurren reacciones de oxidación: es decir, recibe electrones a partir de las reacciones que ocurren en su interfase electro-solución. Por el contrario, en el cátodo, las reacciones se deben a que el electrodo cede electrones para que se lleve a cabo la reacción, denominado estas reacciones como de reducción[72].

Una manera para identificar las reacciones que ocurren en el electrodo es realizar una **voltamperometría cíclica**, la cual consiste en aplicar una rampa lineal de potencial al electrodo de trabajo gradualmente y luego invertir el sentido retornando a su posición inicial (potencial inicial), de acuerdo con Figura 5^a. Se pueden realizar más de un ciclo, y durante el barrido, el potencióstato mide la corriente resultante del potencial aplicado presentando una señal denominada voltamperograma (Figura 5b), donde se presenta la corriente asociada al potencial. Los incrementos de corriente aparecen cuando ocurre una reacción de oxidación o reducción en la superficie del electrodo; a esta se le denomina **corriente Faradaica**. En cambio cuando no se lleva a cabo ninguna reacción,

la corriente se mantiene constante se denomina no faradaica o capacitiva, y se encuentra relacionada con la capacidad del material para almacenar carga [72,76].

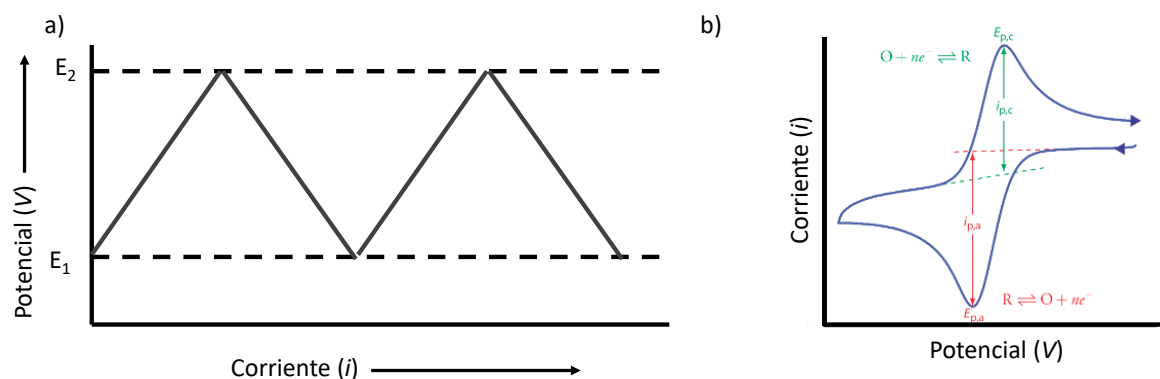
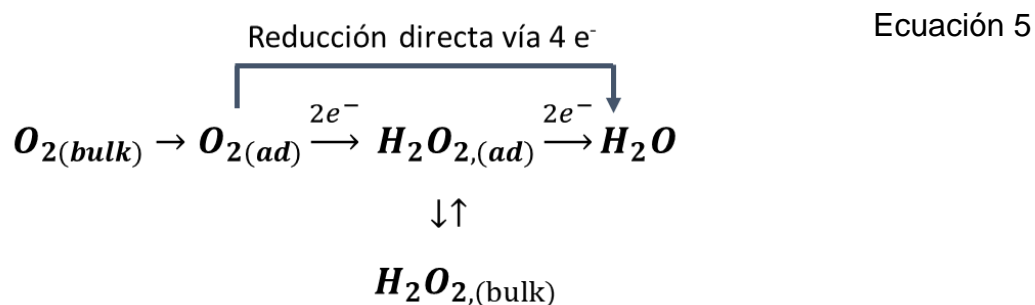


Figura 5.- Voltamperometría cíclica. a) Forma de la señal utilizada y (b) Resultado de la perturbación, donde se puede realizar la medición de las corrientes pico y los potenciales máximos.

3.2.2- REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO).

Existen diferentes materiales que se utilizan como cátodos para catalizar la reacción de reducción de oxígeno entre los cuales se encuentran los materiales de carbón. La RRO en medio ácido se da principalmente por dos mecanismos; uno involucra 4 electrones (1.229 V), denominado vía directa produciendo agua, y el otro involucra 2 electrones para la producción de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, si no se transporta este producto al seno de la solución este puede reducirse y llegar hasta agua como se observa en la Ecuación 5 [29,30].



Existen diferentes maneras para analizar el mecanismo de la reacción, así como la eficiencia en la producción de H₂O₂, y se pueden calcular de la siguiente manera:

-Uno de los métodos consiste en utilizar un electrodo de disco rotatorio (RDE) variando la velocidad del electrodo para estimar el número de transferencia de electrones a través de la ecuación de Levich (Ecuación 6) en la zona I de la Figura 6; y la constante de velocidad de reacción por Koutecky-Levich (Ecuación 7) en la zona III [5,77–80].

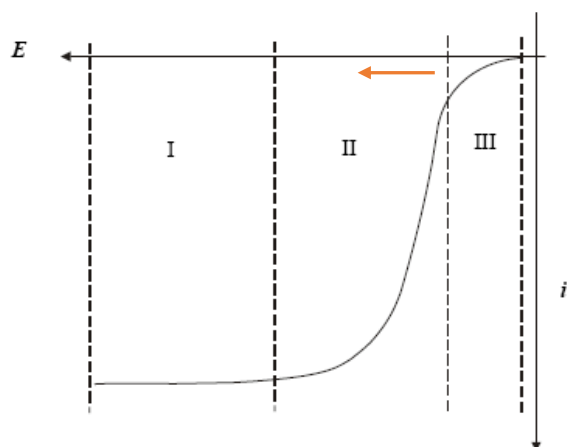


Figura 6.- Curva de polarización de RDE donde se ubican tres zonas. Zona I.- se presenta en forma de meseta, indicando que se ha llegado a la corriente límite. La j depende solo de la velocidad de transporte de masa y la corriente total es proporcional a $w^{1/2}$. Zona II.- de control mixto, la j corresponde al control cinético y al transporte de masa de tal manera que i varía en una forma no lineal con $w^{1/2}$. Zona III.- a muy bajas j , es controlada por la cinética de la transferencia electrónica y la velocidad de transporte de masa no tendrá ningún efecto en i (i es independiente de w). Sentido del barrido de potencial indicado por la flecha naranja [81].

$$i_l = 0.62 nFAD_o^{2/3} w^{1/2} \nu^{-1/6} C_o^* \quad \text{Ecuación 6}$$

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_l} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{0.62 nFAD_o^{2/3} w^{1/2} \nu^{-1/6} C_o^*} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$i_K = F A k_f C_o^*$$

Donde: n es el número de electrones, F es la constante de Faraday (96485 C/mol), A es el área del electrodo (cm^2), D_o es el coeficiente de difusión de oxígeno (cm^2/s), ν es la viscosidad cinemática de la solución (cm^2/s), w es la velocidad de barrido (rad/s) y C_o es la concentración de la especie (mol/cm^3).

- La segunda forma es medir la eficiencia de producción de H₂O₂ que se forma durante el proceso RRO usando un electrodo de disco anillo rotatorio (RRDE) [3,34,77–79,82]. En la Figura 7 se aprecian curvas de polarización de nanotubos modificados (CNTs y O-CNTs), analizadas en un electrodo de disco anillo rotatorio. La línea continua corresponde a la respuesta del electrodo de disco mientras se realiza una voltamperometría lineal y en la línea punteada muestra la corriente proveniente del anillo como respuesta al aplicar un potencial constante que permite oxidar o reducir la especie que se produce en el disco, llegando al disco por medio de la rotación del electrodo [83].

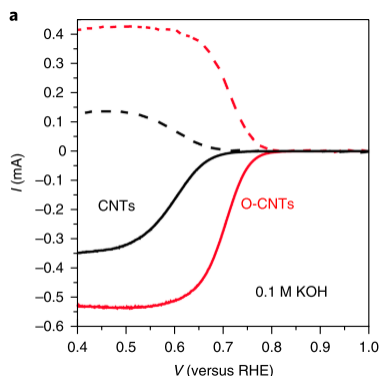


Figura 7.- Reducción de oxígeno en CNTs y O-CNTs. Curva de polarización del disco (línea sólida) y corriente proveniente del anillo por la oxidación simultánea de H₂O₂, en (línea punteada) 0.1 M KOH a 1600 r.p.m. [83].

El no. de electrones se determina a partir de la Ecuación 8 [84].

$$n = \frac{4xi_d}{i_d + \frac{i_r}{N}} \quad \text{Ecuación 8}$$

La eficiencia de producción de H₂O₂ se encuentra relacionada con la corriente del disco y la corriente del anillo por medio de la Ecuación 9

$$\% \text{ de eficiencia de } H_2O_2 = 200 + \left(\frac{\frac{i_r}{N_c}}{i_d + \frac{i_r}{N_c}} \right) \quad \text{Ecuación 9}$$

donde el coeficiente de recolección (N_c) de RRDE es la fracción de producto que llega al anillo y es necesario determinarla para poder obtener la eficiencia de reacción. Este

valor se obtiene a partir de la Ecuación 10. Se reporta que el coeficiente de colección para RRDE tiene un valor de 0.37 cuando el electrodo de disco tiene un diámetro de 4 mm y se encuentra separado del anillo por 0.5 mm, y a su vez el anillo presenta un espesor de 1 mm alrededor del disco [32]. La calibración N_c es en función de la transferencia de 1 electrón a través de un par redox.

$$N_c = \frac{i_r - i_{ro}}{i_d} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

i_r : corriente en el anillo

i_d : corriente en el disco

i_{ro} : corriente anódica que no corresponde al $Fe(CN)_6^{-4}$

Las reacciones involucradas en el proceso para la obtención de N_c son la Ecuación 11 y la Ecuación 12:



--La tercera forma es calcular la densidad de la corriente de intercambio a través de la ecuación Butler-Volmer.

-La cuarta es determinar la permeabilidad al oxígeno en un electrodo de difusión de gas (GDE) mediante el uso de la fórmula de Cottrell [32,85].

- La quinta consiste en cuantificar el peróxido de hidrógeno al aplicar un potencial sobre el electrodo, y reaccionar el compuesto con sulfato oxido de titanio [86] o cerio [41].

3.3.- REACTIVO FENTON

El reactivo de Fenton (llamado así por su descubridor en 1894, H. J. H. Fenton) consiste en una mezcla de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y el ion ferroso (Fe^{2+}) para producir el radical hidroxilo ($\cdot OH$) que es una especie altamente oxidante con un potencial de oxidación de 2.8 V [87,88].

3.3.1.- PROCESO ELECTRO-FENTON

El proceso electro-Fenton, es una variante electroquímica para la producción del reactivo de Fenton. La reducción electroquímica de oxígeno disuelto vía 2 electrones se emplea para producir peróxido de hidrógeno Ecuación 13 [85,89];



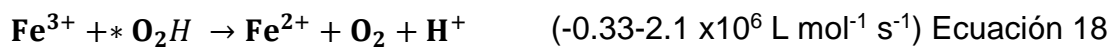
mismo que al entrar en contacto con iones Fe^{2+} , administrados al sistema por otro mecanismo, da como resultado la generación del radical hidroxilo como se describe en la Ecuación 14 [20,88].



En la Ecuación 15, se describe un proceso en el cual el radical hidroxilo está formando radicales de compuestos orgánicos presentes. A su vez los compuestos orgánicos reducen el ion Férrico (Fe^{3+}) pasándolo a ion Ferroso (Fe^{2+}), es decir, regenerando el promotor de la reacción (Ecuación 16). Otro mecanismo se muestra en la Ecuación 24 donde adquiere un electrón [90].



El segundo reactivo importante de la reacción es el hierro. Como se observa en las ecuaciones anteriores, para la producción del radical hidroxilo es necesario que se encuentre como ion Fe^{2+} (Ecuación 14) ya que presenta una velocidad de reacción $-40-80 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, pero al utilizar el Fe^{3+} en presencia de H_2O_2 para regenerarlo la velocidad de la reacción es menor ($-9.1 \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) Ecuación 18. A su vez los productos de esta reacción llegan a actuar como regeneradores ($-0.33-2.1 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) Ecuación 18) a una velocidad superior, por lo que no es una alternativa para una producción constante del radical. Así mismo existen otras reacciones que regeneran el hierro durante este proceso como la Ecuación 16 que es a partir de la interacción del ion férrico en presencia de radicales de subproductos de reacción [91].



Otra manera de regenerarlo es a partir de la electroadsorción (deionización capacitiva), que consiste en la aplicación de un potencial controlado para separar los iones electrostáticamente en la solución que mejora la capacidad de adsorción del material [92,93]. Al aplicar un potencial en el electrodo durante el proceso electro-Fenton el ion ferroso puede regenerarse por la reducción del ion férrico (Ecuación 19) de manera que maximice la reacción de producción de radiales.



3.4.- CINÉTICAS DE REACCIÓN.

Consiste en realizar un análisis de los datos experimentales para determinar a qué orden de reacción corresponde la interacción que se está llevando a cabo entre los reactivos. En estos casos, se tienen cinéticas de primer, segundo, tercer y orden cero, para evaluar la degradación de colorantes en solución. El orden cero indica que la velocidad de las reacciones químicas no depende de la concentración del reactivo. Es decir, la concentración de reactivos no afecta la velocidad de reacción, mientras la temperatura sea constante, la velocidad será constante con una cinética de orden cero. En el caso de las cinéticas de primer orden la velocidad las reacciones químicas depende de la concentración molar de un reactivo. Por lo tanto la velocidad de la reacción es proporcional a la concentración de un reactivo.

De acuerdo con la Tabla 4, a partir de los datos de la concentración y tiempo se determina el orden, pero también es posible que, la degradación observada no se deba únicamente a la reacción entre al radical hidroxilo y el colorante, si no a la suma de la reacción con la interacción que ocurre entre el colorante y el material del electrodo. Para esto, se consideró el modelo de Langmuir-Hinshelwood que contempla que existen sitios activos de adsorción sobre los cuales los reactantes (colorantes o radicales) interactúan y se transforman en productos; es decir, ocurren dos procesos simultáneamente.

Tabla 4.- Ecuaciones de las cinéticas de reacción [94,95].

Orden	Ley de velocidad	de Forma integrada	Graficar	K	Reacción
0	$v = \frac{-d[A]}{dt}$ $= k[A]^0$	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A]_t$ vs t	$\text{Mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$	$A \rightarrow \text{Productos}$
1	$v = \frac{-d[A]}{dt}$ $= k[A]$	$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$	$\ln[A]_t$ vs t	s^{-1}	$A \rightarrow \text{Productos}$
2	$v = \frac{-d[A]}{dt}$ $= k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$1/[A]_t$ vs t	$\text{Mol}^{-1} \text{dm}^3\text{s}^{-1}$	$2A \rightarrow \text{Productos}$
3	$v = \frac{-d[A]}{dt}$ $= k[A]^3$	$\frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 2kt$	$1/[A]_t^2$ vs t	$\text{Mol}^{-1} \text{dm}^6\text{s}^{-1}$	$A+B+C \rightarrow \text{Productos}$
Langmuir-Hinshelwood		$-\ln \frac{[C]}{[C]_0}$ $= -k_1 t$ $k_1 = k_f K$	$-\ln \frac{[C]}{[C]_0}$ vs t		

donde: $[A]_t$: concentración del reactivo en tiempo t , $[C]$ concentración al equilibrio, K es la constante de adsorción del compuesto sobre el sustrato, k_f constante de velocidad de la reacción.

3.5.- CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.

3.5.1.- ÁREA SUPERFICIAL POR ADSORCIÓN FÍSICA DE GAS

La determinación del área superficial de materiales por medio de la isoterma de adsorción-desorción de N según la ecuación de BET (también conocida como la isoterma BET) es un método común en la caracterización de sólidos porosos y materiales con superficies específicas. Esta técnica se basa en la adsorción de una sustancia gaseosa (generalmente nitrógeno) en la superficie del material y en los poros, y se rige por la teoría desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (BET) en 1938 [60,96].

La isoterma de BET se ajusta a la siguiente ecuación:

$$\frac{p}{(P_0 - p)V} = \frac{1}{cV_m} + \frac{P}{P_0} \frac{(c - 1)}{cV_m} \quad \text{Ecuación 20}$$

donde:

P: es presión al equilibrio.

P₀: presión de saturación de los adsorbatos a la temperatura de adsorción.

V: cantidad de gas adsorbido (mL).

V_m: cantidad del gas necesario para formar una monocapa.

N_a: número de Avogadro.

σ: área ocupada por unidad de moléculas a la temperatura de trabajo (0.162 nm²/molécula).

M: masa de la muestra (g).

El valor de C es una indicación de la magnitud de las interacciones adsorbente / adsorbato. C normalmente está entre 100 y 200, si es inferior a alrededor de 20 hay un adsorbente / adsorbato significativo y el método BET no es válido. Si es mayor a 200, la muestra puede contener una porosidad significativa.

Para determinar el área superficial se grafica la ecuación anterior para obtener la pendiente y la intercepción, posteriormente se determina el V_m (Ecuación 21) y se obtiene de acuerdo con la Ecuación 23 el área superficial de la muestra.

$$V_m = 1/(\text{pendiente} - \text{ordenada al origen}) \quad \text{Ecuación 21}$$

$$C = 1 + \left(\frac{\text{pendiente}}{\text{ordenada al origen}} \right) \quad \text{Ecuación 22}$$

$$\text{Área superficial} = (V_m * N_a * \sigma) / m \quad \text{Ecuación 23}$$

La isoterma de BET es particularmente útil para calcular el área superficial en función de la adsorción en una monocapa, lo que permite calcular la superficie específica del material [96].

3.5.2.- GRUPOS ACIDOS Y BASICOS POR EL METODO DE BOEHM

Es una técnica de caracterización que involucra la titulación ácido/ base, que permite identificar y cuantificar grupos funcionales oxigenados en la superficie de los materiales carbonosos modificados [66].

El fundamento de la técnica se basa en que los ácidos fuertes reaccionan con todas las formas de las bases, mientras que los ácidos débiles donaran protones solo a bases conjugadas de ácidos que tengan valores de pKa más altos. Por lo tanto, los grupos funcionales con diferente fuerza de acidez pueden valorarse frente a bases adecuadas de diferente fuerza. La técnica clasifica a los grupos ácidos en tres rangos de fuerza de pKa de 5.0 a 6.4, de 6.4 a 10.3 y de 10.3 a 13.0. Los grupos funcionales que pertenecen a esos rangos son grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos respectivamente. En la titulación de CA con tres bases diferentes (NaOH, Na₂CO₃ y NaHCO₃), cada categoría de grupo funcional reaccionará con la base que tiene un ácido conjugado con pKa más alto En la titulación de CA con tres bases diferentes (NaOH, Na₂CO₃ y NaHCO₃), cada categoría de grupo funcional reaccionará con la base que tiene un ácido conjugado con pKa más alto. Por lo tanto, se asumió que durante la titulación, el NaOH reacciona fácilmente con los grupos funcionales carboxílicos, fenólicos y lactónicos; el Na₂CO₃ reacciona con grupos carboxílicos y lactónicos y el NaHCO₃ reacciona solo con grupos carboxílicos Los grupos funcionales básicos se identifican y cuantifican por reacción [97] con ácido clorhídrico que se evalúa por la cantidad de HCl consumido en la titulación frente a una muestra de carbón activado.

3.5.3.- GRUPOS FUNCIONALES POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica ampliamente utilizada para identificar grupos funcionales en compuestos químicos. Esta técnica se basa en la interacción entre las moléculas y la radiación infrarroja, lo que permite obtener información sobre las vibraciones de enlace de los átomos en una molécula [60].

Cuando los enlaces químicos de una molécula vibran, absorben energía en forma de radiación infrarroja. Cada grupo funcional en una molécula tiene sus propias frecuencias características de vibración, lo que permite identificarlos mediante el análisis de los picos en el espectro infrarrojo [98].

3.5.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)

La técnica de SEM utiliza un microscopio electrónico que permite observar muestras en “bulk” por medio de un haz de electrones focalizado en un área rectangular. Las señales provienen de la interacción incidente entre los átomos de la muestra y electrones incidentes. Arroja información sobre la topografía, la composición y otras propiedades de la superficie en la muestra. Al incorporar diferentes detectores (EDS, WDS, etc), las mediciones pueden ser valores cuantificables [99].

3.5.5.- ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

El XPS es una técnica analítica de superficie que permite analizar la composición, de manera cualitativa y cuantitativa, así como el estado químico del elemento en la superficie de un material. Se utiliza para el estudio de superficies e interfases. La técnica de XPS utiliza un haz de rayos-X con la que excita los niveles internos de los átomos, para la emisión de fotoelectrones, y los cuales nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor [47,100].

3.5.6.- ESPECTROSCOPIA DE RAMAN

La espectroscopia de Raman implica la excitación de una muestra con luz que no se absorbe en la muestra. La mayor parte de esta luz pasa directamente a través del sistema o se dispersa elásticamente; es decir, se dispersa sin cambio en la energía del fotón. Algunos fotones intercambian energía con la muestra y se dispersan de manera inelástica, presentan un cambio en la longitud de onda que es el reflejo de la pérdida o ganancia de energía. Este proceso proporciona información cualitativa acerca de muestra a partir de cambios característicos de energía, presentada por fotones dispersos [72].

3.5.7.- pH PUNTO DE CARGA CERO (pH_{PCZ}).

El pH_{PCZ} es el pH donde las cargas positivas y negativas del material se encuentran balanceadas, es decir, la carga de la superficie es neutra [101]. Las concentraciones de H^+ y OH^- que se adsorben sobre la superficie son iguales en el pH_{PZC} y en este caso la carga es neutra. De esta manera la carga superficial del material es positiva cuando el valor de pH es menor al pH_{PZC} , lo que provoca la atracción de aniones. Caso contrario, cuando el pH es mayor al pH_{PZC} , la superficie presentara carga negativa y en este caso atraerá a los cationes [65,102].

CAPÍTULO 4.- JUSTIFICACIÓN

4.- JUSTIFICACIÓN

Actualmente existen muchos reportes sobre la modificación de materiales carbonosos, con el fin de mejorar su desempeño en la RRO y de este modo, maximizar la producción de peróxido de hidrógeno, y por ende mejorar el desempeño de sistemas electro-Fenton. De ahí que, diversos estudios se centran en caracterizar fisicoquímicamente los materiales, evidenciando la variación de estas propiedades cuando se realiza una modificación controlada (por ejemplo: oxidación con HNO_3 , control de temperatura, producción de H_2O_2 , KOH , oxidación con óxido de etileno ~~oxide~~, efecto de polarización). Como se aprecia en la Figura 8, donde se rescatan los efectos numéricos reportados a los materiales que son modificados por tipo de tratamiento, y que han sido o no caracterizados física, química y catalíticamente, es posible ver la relación existente en función de los tratamientos utilizados para modificar el material, sus características fisicoquímicas y sus características catalíticas que cada uno presenta. Sin embargo, pocos son los estudios que se interesan en correlacionar las características fisicoquímicas con las propiedades electrocatalíticas del material para la RRO vía dos electrones. Actualmente esos estudios se centran en la RRO vía 4 electrones debido a que utilizan para celdas de combustible.

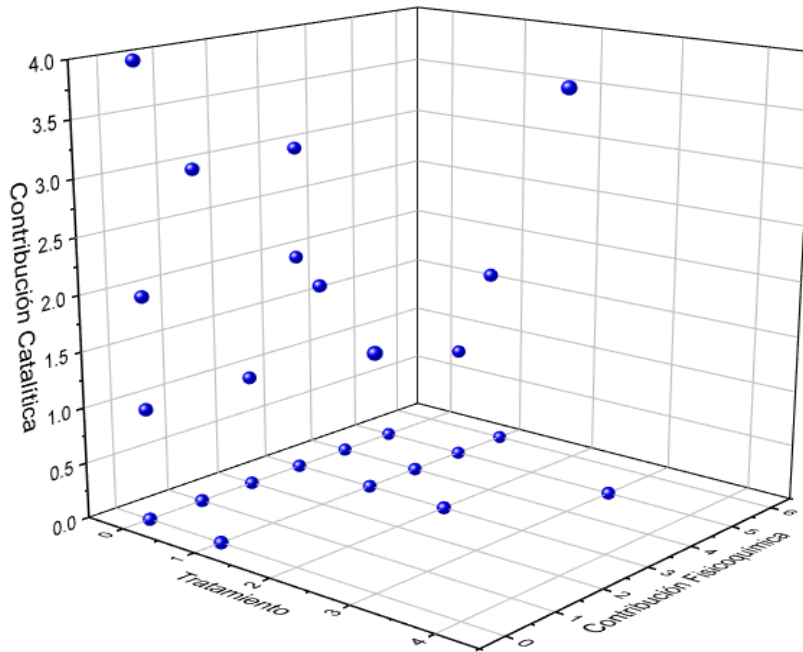


Figura 8.- Distribución cuantitativa respecto a la modificación de materiales de carbón [3,9,48,62,66,84,101,103–107,23,108–116,24,29,34,35,43,44,46].

De ahí que hay una gran oportunidad por entender los efectos electrocatalíticos en un sistema electro-Fenton asociados a la modificación fisicoquímica en cátodos carbonosos, por lo que el presente trabajo se enfoca en tres aspectos generales: 1) caracterizar fisicoquímica y electroquímicamente materiales de carbón con pretratamientos químicos de oxidación controlada, para observar su efecto en la reacción de reducción de oxígeno vía dos electrones. Asimismo, se busca elucidar cuál característica del material influye para que sea utilizado como cátodo en reactores electroquímicos para el proceso electro-Fenton. 2) Usar materiales carbonosos como electro-adsorbentes de iones ferrosos para administrarlos al sistema electro-Fenton; y 3) estudiar el efecto del suministro de hierro para un electro-Fenton homogéneo-heterogéneo. Para entender estos fenómenos electrocatalíticos se utilizó un sistema modelo con colorantes modelo aniónico-catiónico.

5.- HIPÓTESIS

El estudio electrocatalítico de materiales catódicos carbonosos permitirá desarrollar sistemas electro-Fenton más eficientes, particularmente se espera que la incorporación de materiales de carbón potenciará la producción de peróxido de hidrógeno y la electroadsorción de iones ferrosos, lo que contribuirá a mejorar la degradación de compuestos orgánicos en soluciones acuosas. Además, se espera que la oxidación química controlada de la superficie del carbón activado granular de origen vegetal, resulte en un incremento sustancial en la densidad de grupos oxigenados y una reducción de la hidrofobicidad del material, lo que provocará modificaciones significativas en su desempeño como cátodo. Esta mejora del carbón activado favorecerá la eficiencia de la reacción de reducción de oxígeno, aumentará la capacidad de adsorción de los colorantes y validará su desempeño en el proceso electro-Fenton, demostrando su efectividad en la decoloración de azul de metileno y naranja de metilo como compuestos modelo en solución acuosa.

6.- OBJETIVOS

6.1.- OBJETIVO GENERAL

Evaluar las propiedades electrocatalíticas de materiales modificados carbonosos en un sistema electro-Fenton con el fin de desarrollar materiales más eficientes que permitan evaluar la capacidad electro-adsorbente de iones ferrosos en la superficie de materiales de carbón, y por otro lado, estudiar el efecto de una oxidación química de manera controlada para entender la relación sinérgica entre la estructura-actividad catalítica con respecto a su utilización como adsorbente y cátodo en la reacción de reducción de oxígeno.

6.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Someter el carbón activado a un pretratamiento oxidante controlado para evaluar la hidrofobicidad y su efecto en la química superficial.
- Conocer la composición química y la estructura física de la superficie del carbón activado al ser oxidado con ácido nítrico mediante caracterización fisicoquímica para establecer una relación con su desempeño electrocatalítico.

- Evaluar la capacidad adsorbente del carbón activado oxidado para conocer el efecto adsorptivo del material.
- Estudiar el desempeño de los materiales oxidados en un electrodo de difusión de oxígeno para caracterizar la reacción de reducción de oxígeno y validar en un proceso electro-Fenton.
- Evaluar la capacidad electro-adsorbente y -desorbente de protones y hierro en los materiales de carbón mediante caracterización electrocatalítica.
- Degradar moléculas modelo por medio de electro-Fenton homogéneo variando la cantidad de hierro dentro del sistema.
- Determinar la eficiencia de decoloración de moléculas modelo al utilizar en el proceso electro-Fenton heterogéneo diferentes soportes de hierro.

ETAPAS DE LA TESIS

A partir de este punto, se presenta un resumen gráfico, la metodología utilizada, los resultados, las discusiones y las conclusiones parciales de las tres etapas para estudiar las propiedades electrocatalíticas de materiales carbonosos en un sistema electro-Fenton y evaluar la decoloración de moléculas modelo de origen aniónico y catiónico.

La primera etapa se describe en el capítulo número 7 y se titula **EVALUACIÓN DE MATERIALES DE CARBÓN PARA EL DESARROLLO DEL PROCESO DE ELECTRO-FENTON**, donde se presenta la evaluación de 5 materiales de carbón (Tela de Carbón (TC), Esponja de Carbón (EC), Filtro de Carbón (FC), un electrodo de carbón vítreo (CV) y Carbón activado (CA)) para la producción de peróxido de hidrógeno, así como la interacción del hierro con una superficie de carbón eléctricamente polarizada.

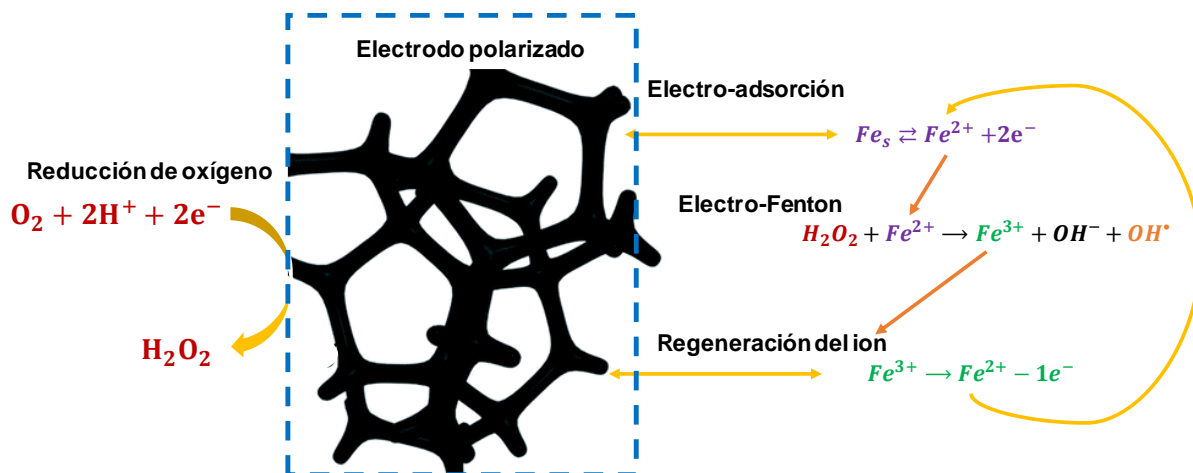
La segunda etapa se encuentra en el apartado 8 con el nombre: **MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL CA PARA SER UTILIZADOS COMO ELECTRODO DE DIFUSIÓN DE GAS**, donde se modificó con ácido nítrico el carbón activado durante diferentes tiempos. Los carbonos activados modificados se utilizaron para elaborar tintas catalíticas para evaluar la reacción de reducción de oxígeno mediante la técnica de RDE, para, posteriormente utilizar el CA modificado previamente caracterizado en un electrodo de difusión de gas y así utilizarlo en el sistema electro-Fenton.

Por último, se presenta el efecto del suministro de hierro en un sistema homogéneo/heterogéneo, en el Capítulo 9 titulado **PROCESO ELECTRO-FENTON HOMOGÉNEO Y HETEROGÉNEO EVALUADO POR MEDIO DE RRDE**.

En cada etapa se destaca el efecto estudiado respecto a la eficiencia de decoloración usando moléculas de origen opuesto, lo que permite entender el efecto de las propiedades electrocatalíticas.

7.- EVALUACIÓN DE MATERIALES PARA EL DESARROLLO DEL PROCESO DE ELECTRO-FENTON.

7.1.- RESUMEN GRAFICO.



En el presente capítulo se muestran los resultados de 5 materiales de carbón utilizados para la producción de peróxido de hidrógeno, la electro-adsorción de iones ferrosos y el efecto de estos al decolorar AM y NM.

7.2.- MATERIALES Y METODOS.

Se utilizó carbón activado granular (CA) de la marca Clarimex, de origen vegetal con una área superficial de $1091 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con un tamaño de poro 4.07 mm y un tamaño de partícula de 1.3 mm, del grupo ROE de utilizó Tela de Carbón (TC), Esponja de Carbón (EC), Filtro de Carbón (FC) y un electrodo de carbón vitreo con un área geométrica de 0.071 cm^2 , de la marca Baker se utilizó HNO_3 (70%), HCl (37%), $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30%, de la marca Hycel se utilizó Azul de metileno al 99% ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}_1\text{S}_1$) y Naranja de Metilo al 99% ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$), además de agua desionizada con una conductividad de (18.18 Mcm).

7.2.1.- PRETRATAMIENTO A LOS MATERIALES DE CARBÓN.

Carbón vitreo (CV). En cada experimento se realizó un pulido en forma de 8, primero con alúmina de 0.3 mm y posteriormente de 0.3 mm. El área geométrica del electrodo fue 0.07 cm^2 .

Tela de carbón (TC) y Filtro de Carbón (FC). Se cortó en rectángulos de $2.5 \times 6 \text{ cm}$, se colocó en ácido nítrico al 5 % durante 24 h, se lavó con agua desionizada, y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h. El pretratamiento con ácido nítrico se utiliza para reducir el comportamiento del recubrimiento hidrofóbico del material y oxidar la superficie del carbón [117].

Carbón activado (CA). El CA se colocó en HCl al 0.01 M y posteriormente se lavó con agua desionizada [19,118].

Esponja de carbón (EC). La esponja de carbón no lleva pretratamiento dado que no presenta las mismas condiciones de hidrofobicidad que la TC, FC y el CA.

7.2.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)

Las características morfológicas de CA, EC, TC y FC se analizaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y para conocer la composición química se empleó la espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Las magnificaciones de las imágenes fueron de 400x. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo Jeol JSM-6510LV acoplado a un detector Buker XFlash6110.

7.2.3.- DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL RRO, OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN DE HIERRO.

La identificación del potencial de reducción de oxígeno se realizó mediante VC en una celda electroquímica, donde se utilizó como electrolito soporte 100 mL de Na_2SO_4 para la RRO y para las reacciones de hierro $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ambos a 0.05 M a pH 3, saturado con oxígeno o nitrógeno. El RE fue Ag|AgCl, el CE Platino, y el WE fueron los diferentes materiales de carbón. La VC se realizó en un potenciostato marca Autolab Metrohm, modelo PGSTAT128N controlado con el software Nova versión 2.14. La ventana de potencial para examinar la RRO fue 0.1 a -1.2 V vs Ag|AgCl y para las reacciones del hierro se evaluaron de 1.5 a -1.5 V vs Ag|AgCl; ambos se realizaron a una velocidad de 50 mV/s [92,119–122].

7.2.4.- PRODUCCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H_2O_2) CON LOS DIFERENTES MATERIALES DE CARBÓN.

Los materiales de carbón (CA, CV, TC, FC y EC) se utilizaron como WE para evaluar la producción de H_2O_2 en la celda electroquímica anteriormente descrita. A partir de las voltamperometrías se determinó el potencial a aplicar. Para esto, se aplicó -0.6 V vs Ag|AgCl durante 30 min usando un potenciostato Autolab Metrohm modelo (PGSTAT128N) controlado con el software Nova 2.1.4. El sistema se saturó con oxígeno.

Para cuantificar el H_2O_2 se tomó una alícuota de 2 mL cada 5 min durante 30 min y se adicionaron 0.4 mL de sulfato oxido de titanio. Se determinó la absorbancia presentada a 408 nm en un espectrofotómetro marca Agilent [86].

7.2.5.- EVALUACIÓN DE ELECTRO-ADSORCIÓN DEL HIERRO EN LOS MATERIALES DE CARBÓN

Los materiales que presentaron señales de oxidación y reducción de hierro se utilizaron para electro-adsorber el hierro en la solución. Para este proceso se utilizaron 100 ml de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ al 0.001M a pH 3. Los electrodos de trabajo fueron los materiales de carbón que presentaron señal electroquímica en presencia de hierro, el contraelectrodo fue de platino y el electrodo de referencia fue de Ag|AgCl. El potencial se aplicó durante 30 minutos y el sistema se mantuvo con burbujeo de nitrógeno para eliminar o minimizar las reacciones de reducción de oxígeno.

Los potenciales utilizados fueron considerados de la siguiente manera:

- 1.- Un potencial donde no ocurren reacciones electroquímicas, el cual se denomina como OCP, y además se puede observar el efecto de adsorción.
- 2.- Un potencial correspondiente a la reacción de reducción de hierro.
- 3.- El potencial que corresponde a la oxidación del hierro.
- 4.- El potencial de la reacción de reducción de oxígeno ya que al examinar las voltamperometrías los potenciales 2 y 3 se encuentran a los costados del PRO.

Los potenciales se aplicaron durante 30 minutos y se tomó un alícuota 2 mL para cuantificar el hierro total restante en la solución por medio de la técnica de fenantrolina [123] para poder observar la electro-absorción del hierro.

7.2.6.- DECOLORACIÓN DEL AM Y NM.

-Adsorción.

Se colocaron 0.1 g de FC, TC, EC en 25 ml de una solución de sulfato de sodio al 0.05 M con 0.02 mM de colorante AM o NM. Se mantuvo en agitación constante durante 30 minutos y se tomaron alícuotas cada 5 minutos. Se midió la absorbancia del colorante AM a 664 nm [124] y del NM a 506 nm [125] en el espectrofotómetro marca Agilent.

-Fenton químico.

La decoloración de AM y NM por medio del proceso de Fenton químico se realizó en 25 ml de Na_2SO_4 al 0.05 M con 0.02 mM de colorante en agitación constante. EL primer paso consistió en evaluar la decoloración del colorante por diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, las concentraciones utilizadas fueron: 0.059, 0.078, 0.098 y 0.118 M. Se tomaron alícuotas a partir del tiempo cero, cada 5 min hasta los 30 minutos.

Se fijó la concentración óptima de peróxido de hidrógeno y se adicionaron diferentes concentraciones de hierro (0.05, 0.1, 0.5 y 1 mM); nuevamente el sistema contenía 25 mL de sulfato de sodio al 0.05 M y 0.02 mM de colorante a pH 3, en agitación constante. De la misma manera cada 5 minutos se tomaron alícuotas para observar la decoloración de los dos colorantes.

-Electro-Fenton.

Una vez obtenidas las condiciones óptimas de H_2O_2 y la mínima de hierro, se utilizaron para maximizar la decoloración por medio del proceso electro-Fenton aplicando el potencial donde se electro-adsorbe el hierro. Se armó la celda electroquímica utilizando el 25 mL de electrolito soporte, con 0.02 mM de colorante y 0.05 mM de hierro, al aplicar el potencial se colocaron 250 μL de H_2O_2 al 31.8 % (concentración final de H_2O_2 en el sistema 0.098 M). La absorbancia se determinó cada 5 min hasta completar 30 min, a la longitud de onda correspondiente. El sistema se mantuvo en presencia de nitrógeno. Para que la degradación observada corresponda solamente al proceso de regeneración de ion ferroso se colocó un exceso de H_2O_2 .

7.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.3.1.- CARACTERIZACIÓN POR SEM Y EDS DE LOS MATERIALES DE CARBÓN

En las micrografías a 400x se observa la superficie de FC, EC, TC y CA. Como se aprecia en la Figura 9, la estructura física del FC presenta filamentos de carbón entrelazados los cuales se conectan entre sí por el contacto. Por lo tanto, en un tramo de FC se encuentran muchas hebras que conforman una estructura física de mayor volumen, una estructura firme, rígida y abierta, La TC presenta una estructura flexible; de igual manera son hebras de carbón que se entrelazan manteniéndose conectadas entre sí para generar una superficie plana dimensional [126]. La esponja de EC no es una superficie plana, ni flexible, es un sólido que mantiene conectada toda la superficie entre sí, además, de mostrar una estructura tridimensional frágil al tacto, muy parecida al CA. Sin embargo, a pesar de sus similitudes este último presenta una mayor cantidad de poros. Su tamaño se encuentra limitado por el gránulo adquirido y a su vez es frágil al tacto. En este último caso, lo que se usa como electrodo no es un granulo, sino cierta cantidad de CA que se compacta.

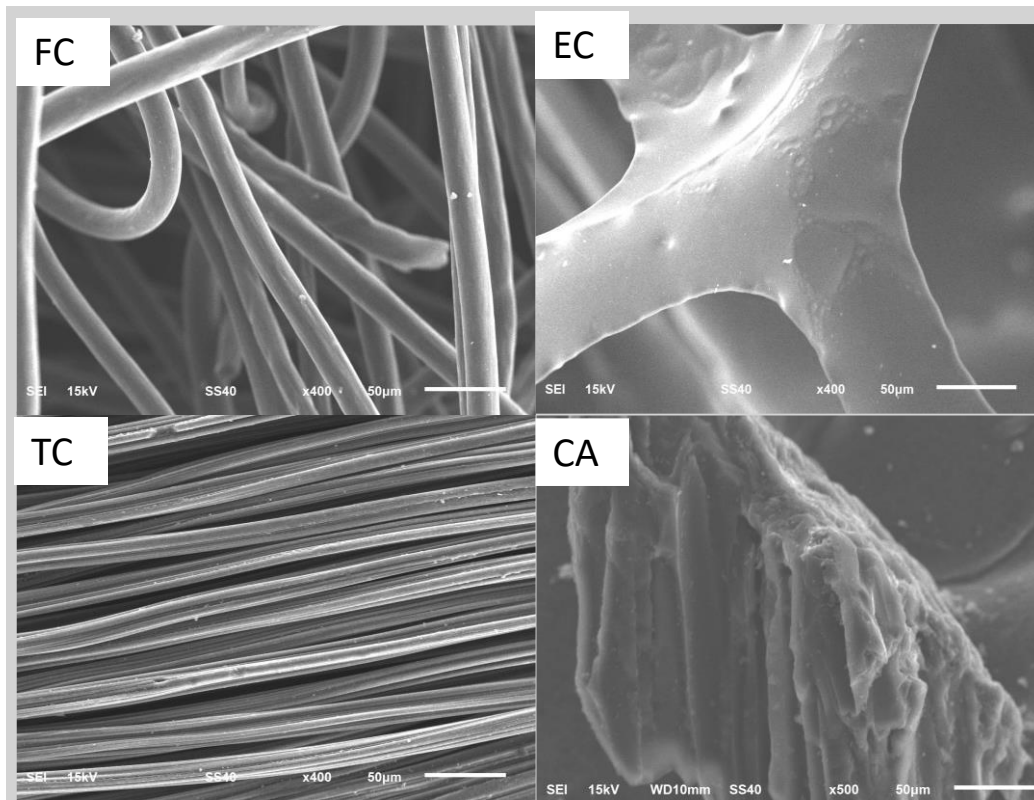


Figura 9.- Micrografías de los Fieltro de carbón (FC), Esponja de carbón (EC), Tela de carbón (TC) y Carbón Activado (CA) a 400 x.

Adicional a la parte física de los MC el estudio se complementó con el EDS, donde se cuantificó la cantidad atómica de los componentes en la superficie, dando como resultado que el material con mayor relación entre el oxígeno y el carbono fue la EC seguido por el CA posteriormente por el FC y la TC en la superficie (Figura 10). Cabe mencionar que a la EC no se le realizó un pretratamiento para maximizar esta relación a diferencia del FC y de la TC, resultando conveniente el uso de la EC ya que minimizaría el uso de reactivos al no llevar pretratamiento y contando con un mayor contenido de oxígeno en la superficie. El incremento del oxígeno favorece la RRO [34] y, en algunos casos, la absorción de colorantes dependiendo del tipo de grupo funcional en el cual se encuentra distribuido del oxígeno en la superficie. Así como lo reportó Li *et al*, la modificación de esferas de carbón gráfico con el dodecil sulfato de sodio y el persulfato de amonio favorece la adsorción de AM desde 295.5 a 681.4 mg/g respectivamente, en donde el grupo superficial que favorece la adsorción es $-COOH$ y el $-C-OH$ [124]. En cuanto a la conductividad eléctrica se encuentra reportado que el FC y la EC presentan una mayor

conductividad eléctrica (con 2805 S/m [69] y 2790 S/m [127] respectivamente), seguido por la TC con 251 S/m [128], y por último el CA con 0.8 S/m [129] por lo que se esperaría que los materiales más eficientes para la producción de H₂O₂ fueran el FC y EC. Para utilizar los MC como electrodos es necesario considerar la conductividad eléctrica, el contenido de oxígeno, la resistencia física del material y el área superficial, ya que son sitios electroactivos para las reacciones, en algunos casos se encontraran dentro de un reactor con flujo de agua y presión [130].

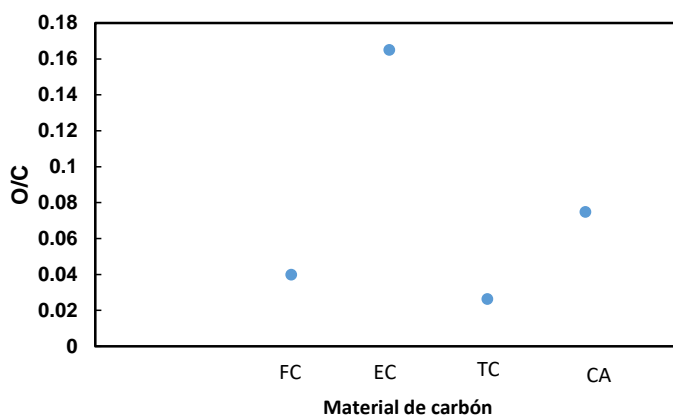


Figura 10.- Correlación de O/C en la superficie de Filtro de carbón (FC), Esponja de carbón (EC), Tela de carbón (TC) y Carbón Activado (CA).

7.3.2.- POTENCIAL DE LA RRO, OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN DE HIERRO.

Los materiales de carbón se utilizaron para la identificar la señal de la RRO utilizando los materiales de carbón como electrodos. Además, se adiciona la evaluación de la reacción sobre el electrodo de CV que nos permite observar las reacciones [131]. En la Figura 11 a) para CV se observa una señal a -0.6 V vs Ag|AgCl asociada a la RRO [85] cuando el sistema se encuentra saturado con oxígeno y cuando se satura con nitrógeno esta señal disminuye casi en su totalidad. De igual manera el FC y EC presentan una señal al mismo potencial [9,40,69,132]. Sin embargo, cuando se utilizó el electrodo de CA en un sistema saturado con y sin oxígeno, la señal no se aprecia como en las voltamperometrías anteriores. Esto se asocia a la compactación del material y a la conductividad entre partículas que conforman el electrodo [133] lo cual no significa que no se esté llevando a cabo la reacción sino que existe la posibilidad de que se esté llevando en diferentes partes de CA al mismo tiempo y por lo tanto no se ve a una señal definida [28]. En cuanto

a la TC no se presenta una señal semejante a los demás materiales. Sin embargo, las corrientes difieren cuando el sistema se encuentra saturado con oxígeno a partir del -0.5 V vs Ag|AgCl, indicando que inicia la reacción. A partir de lo anterior, se utilizó el potencial de -0.6 V vs Ag|AgCl para producir H₂O₂ a pesar de que no todos los materiales mostraran señal de la RRO.

En cuanto a las reacciones de oxidación y reducción del hierro en la superficie de los materiales de carbón, en 4 de los 5 materiales se observan señales características a la electro-desorción correspondiente a la Ecuación 24:



indicada con una flecha roja en la Figura 11 b) para cada uno de los materiales que lo presentan y se observa entre -0.6 y -0.1 V vs Ag|AgCl. La electro-adsorción se observa en potenciales más negativos para los diferentes materiales. Las señales difieren en el ancho de su base y en su forma debido al material, manteniéndose en el mismo rango de potencial. Las diferencias presentadas están correlacionadas con la difusión de la especie (ion ferroso) sobre la superficie del material ya que todos son tridimensionales a excepción del CV. A partir de las voltamperometrías se consideró examinar los potenciales enlistados en la Tabla 5 con el objetivo de adsorber, electro-adsorber, electro-desorber o mantener al hierro como ion ferroso, para ser aprovechado en el proceso de electro-Fenton.

Tabla 5.- Potenciales utilizados para la electro-adsorción de hierro sobre materiales de carbón.

Material de carbón	Potencial aplicado (V vs Ag AgCl)			
	Electro-adsorción (D)	PRO (C)	Electro-desorción (B)	Adsorber (A)
CV	-1.2	-0.6	-0.35	OCP
FC	-0.77	-0.6	-0.29	OCP
TC	-1.09	-0.6	-0.18	OCP
EC	-0.86	-0.6	-0.31	OCP
CA	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica

Adicional a las señales correspondientes al hierro en una atmosfera de nitrógeno, el sistema se satura con oxígeno (voltamperometrías color verde en la Figura 11.- Voltamperometría cíclica de a) RRO y b) reacciones de oxidación y reducción de hierro, utilizando los MC, donde: CV es Carbón Vitreo, FC es Filtro de carbón, TC es Tela de carbón, EC es Esponja de carbón, y CA es Carbón Activado, en 0.05 M de Na₂SO₄ para a) y para b) 0.05 M de FeSO₄ a pH 3, 50 mV/s a Tamb. Donde N es un sistema saturado con nitrógeno y O sistema saturado con Oxígeno para a) y b), y B solución sin hierro saturada con nitrógeno. Figura 11b) y en los materiales tridimensionales mostraron un incremento en la corriente de las señales, asociado con las reacciones de oxígeno y hierro.

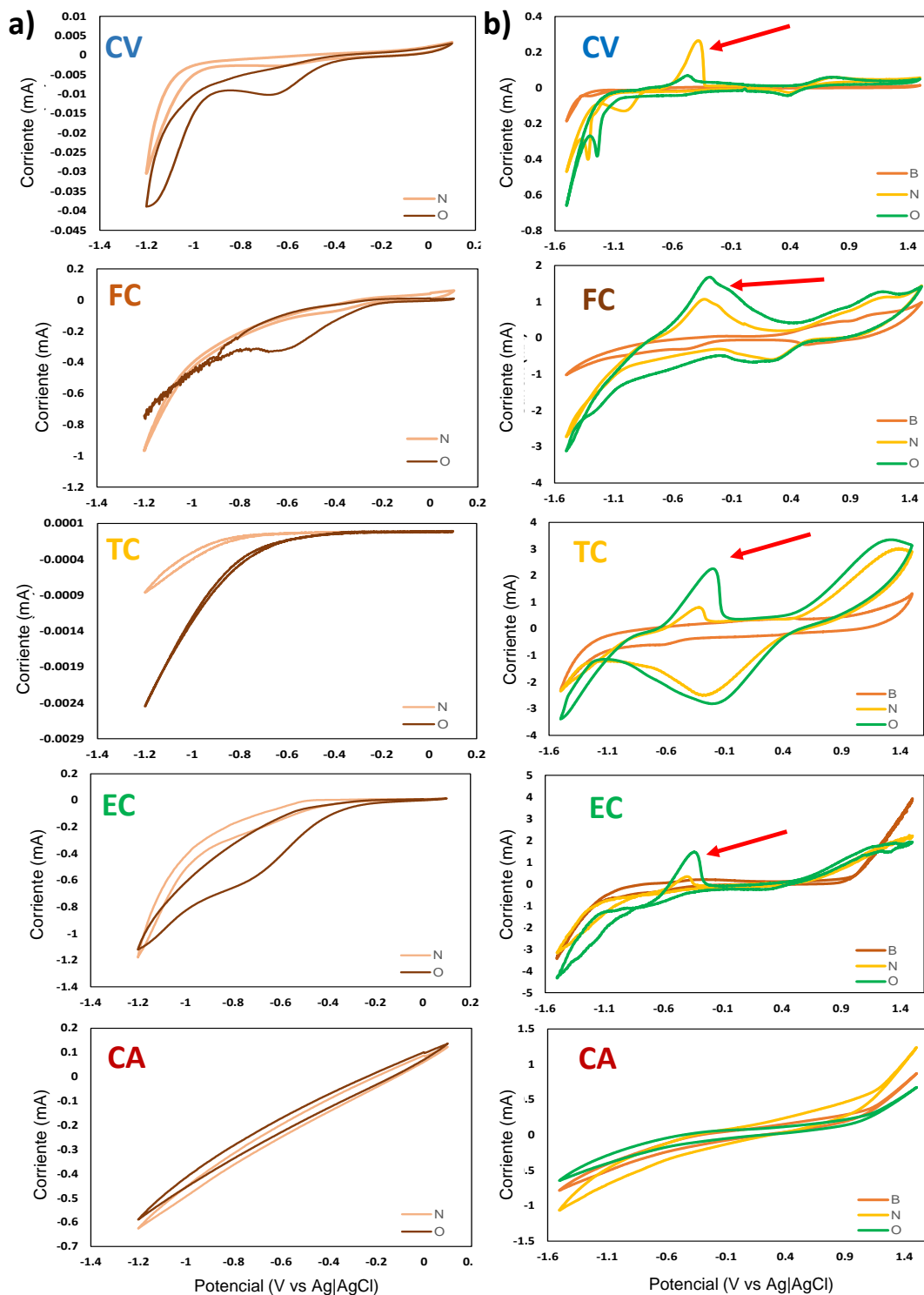


Figura 11.- Voltamperometría cíclica de a) RRO y b) reacciones de oxidación y reducción de hierro, utilizando los MC, donde: CV es Carbón Vitreo, FC es Filtro de carbón, TC es Tela de carbón, EC es Esponja de carbón, y CA es Carbón Activado, en 0.05 M de Na_2SO_4 para a) y para b) 0.05 M de FeSO_4 a pH 3, 50 mV/s a T_{amb} . Donde N es un sistema saturado con nitrógeno y O sistema saturado con Oxígeno para a) y b), y B solución sin hierro saturada con nitrógeno.

Adicionalmente, se obtuvo la capacitancia de los materiales en la zona capacitiva de las voltamperometrías cíclicas para evaluar la RRO, donde el material con menor capacitancia fue el CV con 0.0119 F, seguido por la EC con 0.0901 F, evidenciando que ambos materiales permitan una transferencia de carga mayor a diferencia del fieltro de carbón y la tela de carbón con 0.193 F y 1.252 F respectivamente.

Ambas reacciones se llevan a cabo en la interfase electrodo-solución específicamente en el plano interno de Helmholtz de acuerdo con la Figura 1Figura 12. El primer paso para la RRO es la adsorción del O_2 seguido por la transferencia de dos electrones, uno tras otro en medio ácido. El resultando es la liberación del H_2O_2 al seno de la solución, que si se encuentra en presencia de iones ferrosos llega a producir radicales hidroxilo. De esta manera, la electro adsorción de iones ferroso permite colocar en la misma zona iones ferrosos por la interacciones electrostáticas de estos con la superficie del electrodo o por la electro-deposición de hierro [22,134,135].

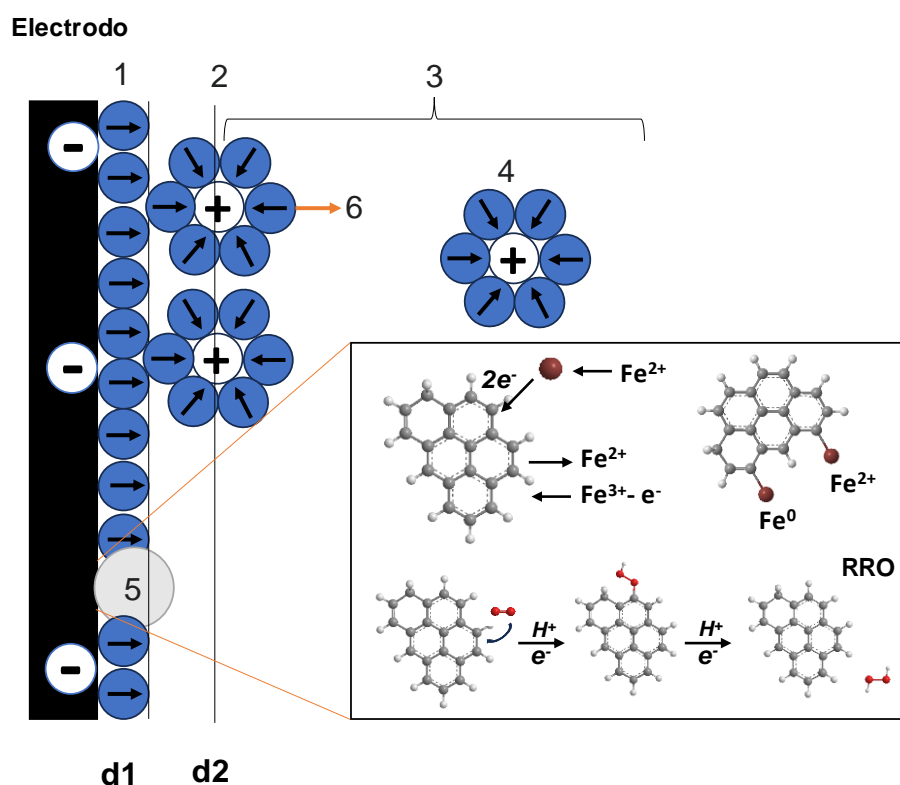


Figura 12.- Esquema del modelo de doble capa en la interfase electrodo-solución. Donde 1.- Corresponde al plano interno de Helmholtz (PIH), 2.- Al plano externo de Helmholtz (PEH), 3.- capa difusa, 4.- iones solvatados (cationes), 5.- Iones adsorbidos específicamente, 6.- Moléculas del solvente electrolítico.

7.3.3.- PRODUCCIÓN DE H₂O₂ EN MC.

Al aplicar el potencial de -0.6 V vs Ag|AgCl en cada material, se observó en la Figura 13 a) la producción de H₂O₂, donde se observa la producción de H₂O₂ en el CV y en la parte b), el material que presenta mayor producción fue la EC, seguido por la TC, el FC y CA en mM/g. La comparativa se realizó entre los 4 materiales en función del peso, ya que no se cuenta con el área electroactiva de los materiales tridimensionales. En cuanto a la constante cinética de la producción de H₂O₂, fue de orden cero para el EC, TC y FC, de mayor a menor, donde la producción de peróxido de hidrógeno no está definida por la concentración de los reactivos si no del material que se utiliza como electrodo. Sin embargo, el CA presenta una correlación menor a 0.5 para los orden de reacción examinados.

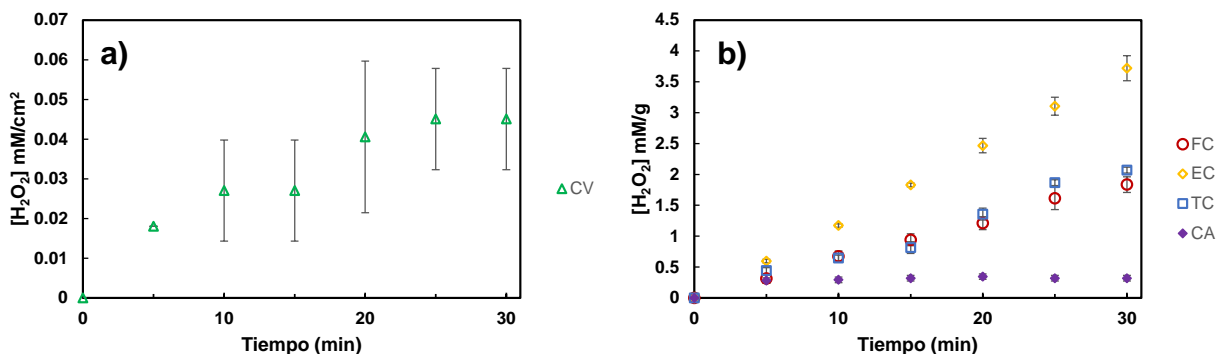


Figura 13.- Producción de H₂O₂ con diferentes materiales durante 1 h, al aplicar -0.6 V vs Ag|AgCl, en 0.05 M de Na₂SO₄ a pH 3.

7.3.4.- ELECTRO-ABSORCIÓN DE HIERRO.

La segunda parte de la evaluación de los MC consiste en aplicar un potencial para a) adsorber (OCP), b) electro-desorber, c) RRO y d) electro-adsorber el hierro, solamente en 4 de los 5 materiales, ya que el CA no presentó estas señales. Al revisar el contenido del hierro al finalizar la prueba se observa en la Figura 14, en el proceso A) durante 30 min el ion ferroso no se adsorbe en los materiales de carbón por lo que no desaparece de la solución, pero al aplicar el potencial para electro adsorber (D) en todos los materiales se presenta una disminución de la cantidad de hierro pasando de Fe²⁺ a Fe⁰ en la superficie del electrodo. Al aplicar el potencial B) el contenido de Fe²⁺ se mantiene constante indicando que a esa polarización mantenemos al hierro en solución y no en la

superficie del carbón. En cambio, al aplicar el potencial C) se presenta una disminución del contenido del ion, asociado a 1.- el ion ferroso se encuentra reaccionando con el H_2O_2 que se forma a ese potencial y 2.- se podría estar electro-adsorbiendo en ese potencial.

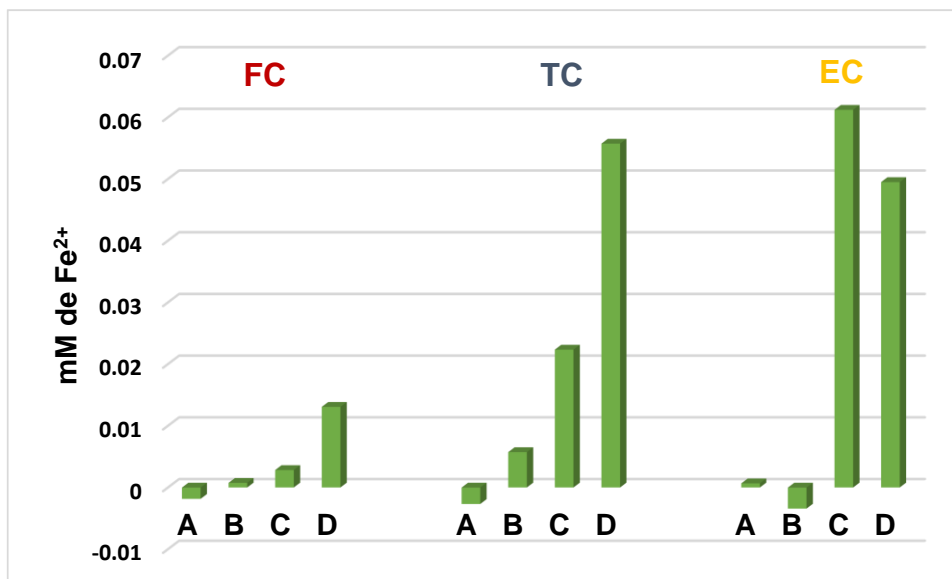


Figura 14.- Disminución de la concentración de Fe^{2+} en solución al aplicar los diferentes potenciales con diferentes materiales de carbón en $FeSO_4$ al 0.05 M a pH 3, donde A) adsorber (OCP), B) electro-desorber, C) RRO y D) electro-adsorber el hierro.

7.3.5.- DECOLORACIÓN DEL AM Y NM

7.3.5.1- -Adsorción

Al utilizar materiales de carbón se debe de examinar la adsorción de colorante sobre el material, ya que presentan una alta área superficial además de poros. El proceso de adsorción depende de la carga de la molécula a utilizar y la carga superficial del MC que se forma al estar inmerso en la solución. En este caso, al tener una solución de pH 3 la carga superficial del material se mantendría positiva atrayendo moléculas negativas como el NM. Como se aprecia en la Figura 15b, el material que presenta una mayor adsorción de fue la TC con 16% segundo con el 8% correspondiente a la FC y por último con 3% la EC. En el caso de AM la molécula en solución se encuentra cargada positivamente y presenta repulsión con la carga del material por lo tanto no se adsorbe (Figura 15a) [136].

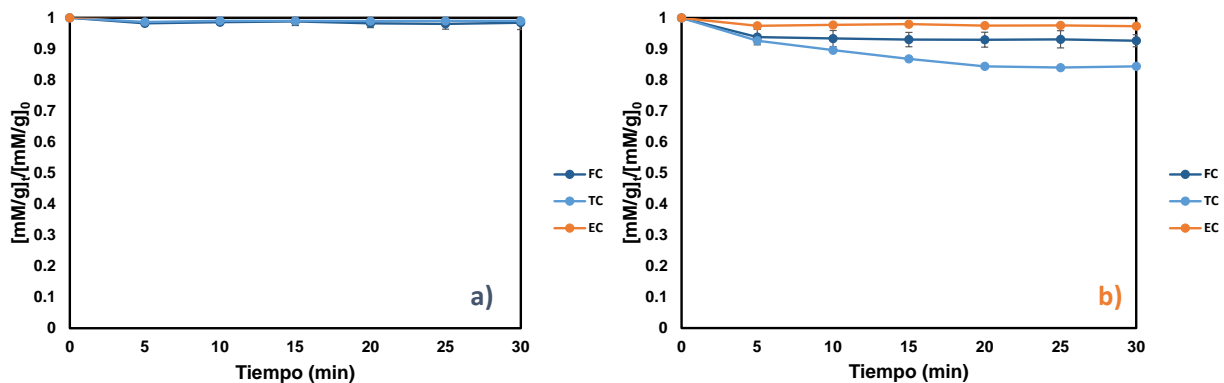


Figura 15.- Curvas de adsorción de a) AM y b) NM, con Filtro de carbón (FC) Tela de carbón (TC) y Esponja de carbón (EC) con 0.02 mM de NM o AM, en 25 mL de Na₂SO₄ al 0.05M.

7.3.5.2. -Fenton químico

El proceso de Fenton químico consiste en mezclar H₂O₂ y Fe²⁺ a pH para producir radicales hidroxilos de acuerdo con la Ecuación 25 [25,26]:



Para obtener las condiciones óptimas de ambos reactivos primero se observó la decoloración del AM y NM al emplear 0.06, 0.08, 0.1 y 0.12 M. Para ambos colorantes la disminución de color en cualquiera de las concentraciones de H₂O₂ fue menor al 5% (Figura 16 a y b) y se encuentra reportado que la oxidación por H₂O₂ solo es efectiva en sistemas homogéneos para baja concentración de contaminantes inorgánicos y orgánicos, pero no para concentraciones altas [139]. Se optó por utilizar la concentración máxima agregada para tener en exceso este reactivo y que no sea un limitante. Posteriormente se prepararon soluciones con diferentes concentraciones de Fe²⁺ en presencia del colorante, y se adicionó el H₂O₂. A altas concentraciones de Fe²⁺ la concentración del colorante disminuye en los primeros 5 min de la reacción como se observa en Figura 16 c y d. En cambio, a concentraciones bajas de hierro (0.05 y 0.1 mM) éste es un limitante; es decir, se lleva a cabo la Ecuación 25, donde el ion Fe³⁺ no favorece la producción de radicales hidroxilos y es necesario regenerarlo. Por lo tanto, la concentración de hierro que limite el proceso es la que se empleó para observar que

material favorece el proceso de electro-adsorción y se encuentra señalada en ambas imágenes, para el AM decoloro un 46% y para el NM un 27%.

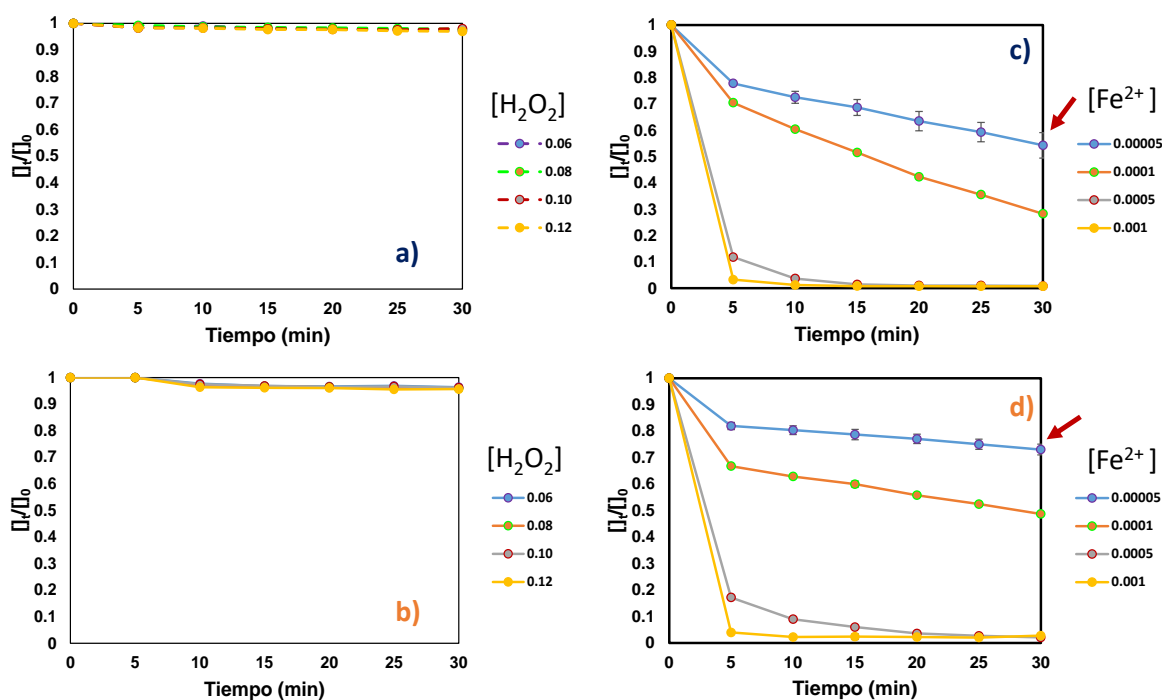


Figura 16.- Curvas de decoloración con H₂O₂ para a) AM y b) NM, y con Fenton c) AM y d) NM, con 0.06, 0.08, 0.1, 0.12 M de H₂O₂ y 0.05, 0.1, 0.5 y 1 mM de Fe²⁺, con 0.02 mM de NM o AM, en 25 mL de Na₂SO₄ al 0.05M.

7.3.5.1.-Electro-Fenton.

El proceso electro-Fenton tiene como objetivo electro generar uno de los reactivos involucrados en el proceso de Fenton. Puede ser a partir de la reducción de oxígeno vía dos electrones para obtener el H₂O₂, o la generación de Fe²⁺ a partir de ánodos de sacrificio [140]. En este caso, esta parte del proyecto se enfocó en regenerarlo a partir del ion Fe³⁺ (Ecuación 26 y Ecuación 27) [141], por medio de la electro-adsorción en la superficie del MC, para aumentar la producción de radicales hidroxilo que decoloren al NM y AM.



Para observar el efecto de regeneración de hierro, se colocó H₂O₂ en exceso y el hierro como reactivo limitante donde después de 30 min para el AM decoloró un 46% y para el

NM un 27% (experimentos descritos en el apartado anterior). Al aplicar los potenciales B, C, D descritos en la Tabla 5, en todos los casos aumentaron la decoloración como se observa en las curvas de decoloración de la Figura 17.

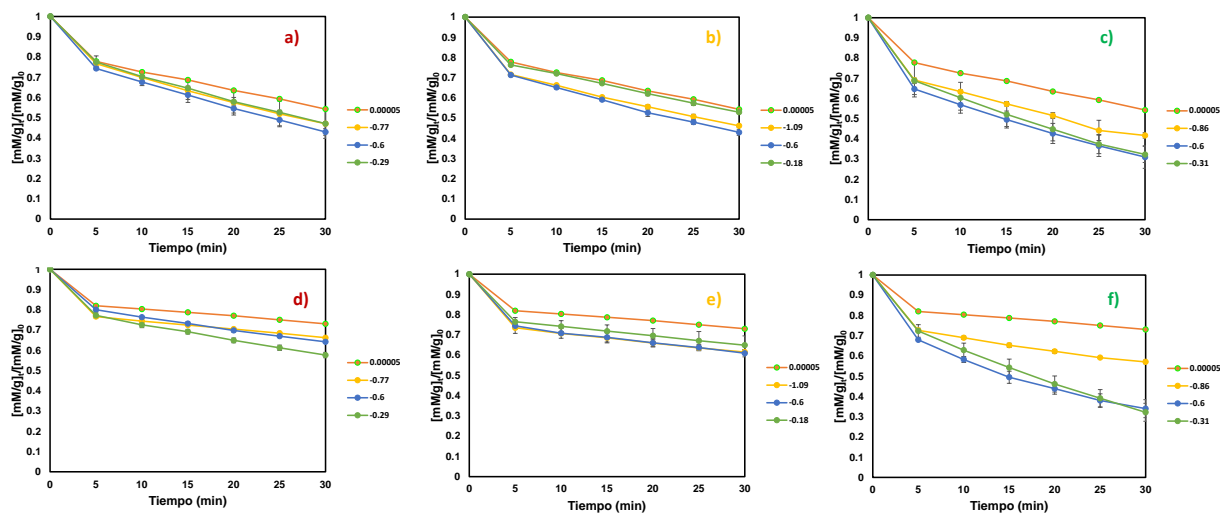


Figura 17.- Curvas de decoloración del AM utilizando el WE de a) FC, b) TC y c) EC, decoloración de NM con WE de d) FC, e) TC y f) EC. Condiciones: 0.12 mM de H_2O_2 , 0.05 mM de Fe^{2+} , 0.02 mM de colorante, en 25 mL de Na_2SO_4 al 0.05M pH 3, t_{amb} .

El incremento en la decoloración se aprecia en la Tabla 6, donde para ambos colorantes el material que favoreció la regeneración de hierro fue la EC ya que aumentó la decoloración máxima producida por los reactivos en un proceso de Fenton. En cuanto a los potenciales aplicados los que permiten una mayor regeneración son el a y b, siendo menores al potencial donde ocurre la reacción descrita en la Ecuación 27 para dicho material. El FC a los diferentes potenciales no disminuye la concentración de hierro en solución de acuerdo con Figura 14 y por lo tanto el incremento de la decoloración es menor que la EC.

Tabla 6.- Incremento en el % de decoloración del AM y NM al aplicar el potencial B, C y

D

Potencial aplicado	Material de carbón		
	FC	TC	EC
Azul de metileno (46%)			
B	6.9	1.1	21.7
C	11	11	22.9
D	6.9	7.8	12.3
Naranja de metilo (27%)			
B	15.3	8	40.8
C	8.8	12	39
D	6.8	11.4	15.9

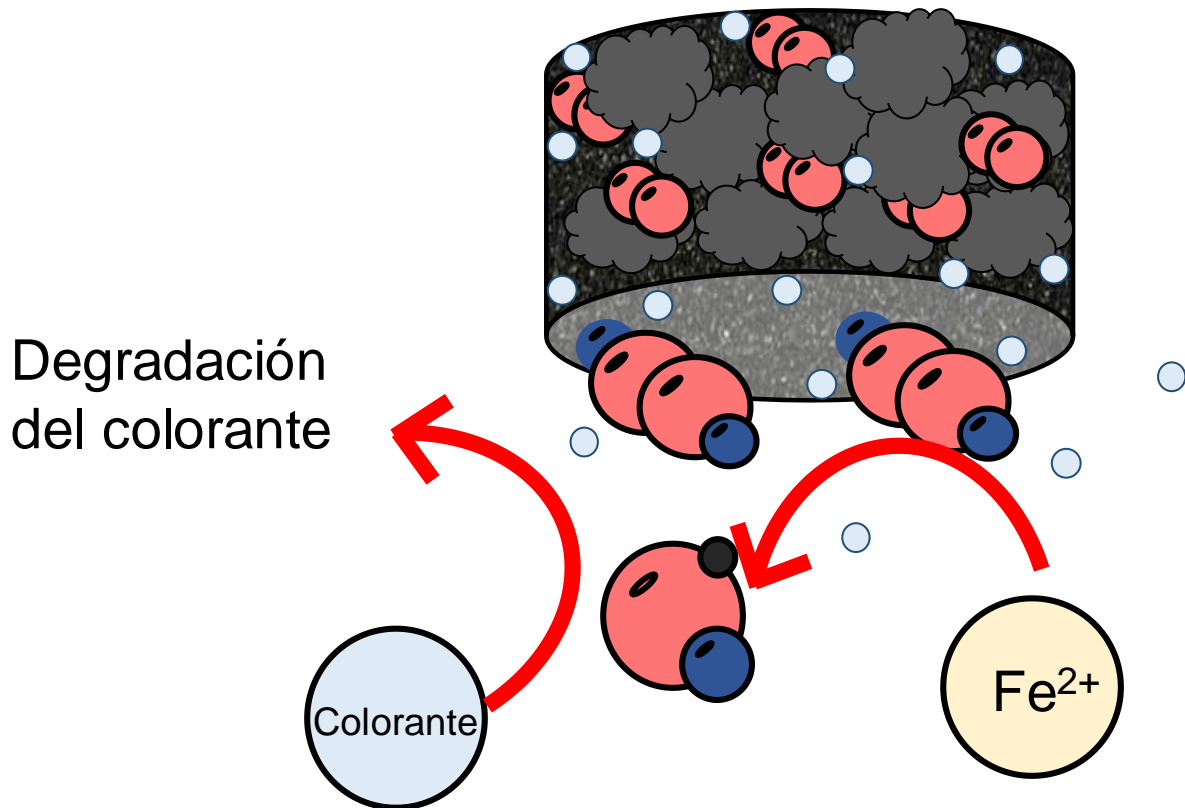
7.4.- CONCLUSIONES PARCIALES.

- El FC y la TC presentaron una estructura firme y tridimensional al igual que la EC. Esta última no muestra la misma firmeza que los 2 anteriores; sin embargo, presenta un mayor contenido de oxígeno en la superficie lo cual se encuentra relacionado con la alta producción de H_2O_2 al ser utilizado como electrodo.
- Cuatro de los cinco materiales presentaron señales para RRO y la oxidación y reducción de hierro. En el caso de CA no presentó estas señales y esto se asoció con la baja compactación del material, ya que presenta baja conductividad eléctrica entre partículas, provocando una caída óhmica y el potencial aplicado no alcanza el potencial de reducción y producción de H_2O_2 .
- Al examinar los potenciales eléctricos donde se llevan a cabo las reacciones de hierro, dos de los tres potenciales (Potencial C (RRO= 0.6 V vs Ag|AgCl) y potencial B (electro-desorción)) permiten mantener el hierro en solución en forma Fe^{2+} y en consecuencia aumentar la decoloración del NM y AM durante el proceso electro-Fenton.
- Finalmente, para mantener los iones ferrosos electro-adsorbidos en la superficie del carbón es necesario mantener la polarización del electrodo durante el experimento, puesto que al eliminarla el hierro pasa a la solución.

- Por último, la EC es un material prometedor ya que permite producir mayor cantidad de H_2O_2 y a su vez utilizarla para regenerar el ion Fe^{2+} . De esta manera se optimiza el proceso, así como se reducen los reactivos utilizados al simplificar el sistema.
- La decoloración del AM y NM se vio favorecida con el electrodo de EC, al aplicar el potencial a $-0.6 \text{ V Vs Ag|AgCl}$, se incrementó un 22.9% y un 39% la eficiencia del proceso respectivamente.
- El uso de colorantes de origen opuesto permitió entender que la afinidad predominante de los materiales es hacia el colorante NM en el potencial A, lo que implica una carga superficial positiva para los materiales EC, TC y FC, atrayendo a la molécula aniónica.

8.- MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL CA PARA SER UTILIZADOS COMO ELECTRODO DE DIFUSIÓN DE GAS

8.1.- RESUMEN GRÁFICO.



En este capítulo se muestran resultados de la caracterización física y química del CA modificado con ácido nítrico a 0, 6, 12, 24 y 48 h, así como la evaluación electroquímica de la RRO a través de la técnica de RDE, la producción de H_2O_2 y la degradación del NM y AM al utilizar el CA como material catalizador en un electrodo de difusión de gas, además de evidenciar la correlación entre la degradación de los colorantes y la química superficial de CA es decir los grupos superficiales.

8.2- METODOLOGÍA.

8.2.1.- MATERIALES Y REACTIVOS UTILIZADOS.

Se utilizó carbón activado granular (CA) de la marca Clarimex, de origen vegetal con una área superficial de $1091 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con un tamaño de poro 4.07 mm y un tamaño de partícula de 1.3 mm, de la marca Baker se utilizaron HNO_3 (70%), HCl (37%), Na_2SO_4 (99%), $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (99%), NaHCO_3 (99%), Na_2CO_3 , NaCl (99.5%) y $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, de la marca Karal se utilizó fenolftaleína (1% en solución alcohólica), de la marca Hycel se utilizó azul de metileno al 99% ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}_1\text{S}_1$) y Naranja de Metilo al 99% ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$), y de sigma Aldrich Nafion[®]117 (5%), KBr (99%), NaOH (98%), isopropanol y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$, además de agua desionizada con una resistividad de $18.18 \text{ M}\Omega\text{cm}$

8.2.2.- OXIDACIÓN DE LOS MATERIALES DE CARBÓN.

Se pesaron 30 g de CA de origen vegetal y se lavó con 125 mL de ácido clorhídrico al 0.01 M [142]. Se colocó en un agitador orbital durante 30 min a 150 rpm, a 25°C . Se drenó el sobrenadante y se lavó con agua desionizada.

Se adicionó ácido nítrico al 10% v/v [133], en una relación de (1:5) gramos de carbón por mL de ácido, se agitó orbitalmente durante 0 (blanco), 6, 12, 24 y 48 h, a 120 rpm. Se drenó el sobrenadante y se lavó con agua desionizada hasta llegar a un pH 3 ± 0.1 . Posteriormente se secó en horno de temperatura Marca Felisa, a 120°C por 24 h.

8.2.3.- EVALUACIÓN DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO POR RDE

8.2.3.1.- *Elaboración de tintas de CA.*

Con la finalidad de obtener la relación Nafion/CA para la elaboración de la tinta que se debe de depositar en el electrodo para su análisis electroquímico, se utilizó el CA-0h previamente triturado en un mortero durante 10 minutos, posteriormente se tamizó y se tomaron partículas menores a 1 mm.

Para obtener la tinta se pesaron 0.004 g del material, se le adicionaron 20 μL de isopropanol y se sonificó durante 20 minutos en un baño ultrasónico marca Branson modelo 2800, posteriormente se agregó Nafion en diferentes proporciones de 17.9 al 68.6% en relación peso/volumen, y se sonificó nuevamente durante 60 minutos.

Nota: Adicionalmente se prepararon mezclas de Nafion e isopropanol al 35 y 52 % sin CA.

Se tomaron 4 uL de las tintas y mezclas, se colocaron en un electrodo de carbón vitreo (CV), y se secó durante 10 minutos en una atmosfera inerte.

8.2.3.2.- Estudio electroquímico de la mezcla y de la tinta de CA0h con Nafion.

Con el objetivo de identificar qué proporciones de Nafion no inhiben la señal del CA, se colocaron en el electrodo de carbón vitreo las tintas de CA0h y mezclas de Nafion. Se realizaron voltamperometrías cíclicas en una celda electroquímica compuesta por: electrolito soporte sulfato de sodio (Na_2SO_4) al 0.05 M, ferrocianuro de potasio $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ al 0.005 M como molécula sonda, el electrodo de referencia (RE) de $\text{Ag}|\text{AgCl}$ y como contra electrodo (CE) platino. Se utilizó un potenciostato marca Autolab Metrohm modelo PGSTAT128N con el software Nova versión 2.1.4, la ventana de potencial fue -0.1 a 0.6 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$, donde se varió velocidad de barrido de 10 a 100 mV/s [41,104].

8.2.3.3.- Determinación del área electroactiva de tintas de CA modificado.

Se prepararon tintas con 0.004 g de CA a 0, 6, 12, 24 y 48 h, con 20 μL de isopropanol y 17.9 % de nafion (w/V), se colocaron 4 μL sobre electrodo de carbón vitreo.

Se determino el área electroactiva mediante la metodología reportada por Jingkun An *et al* [104,143] para cada material, a partir de una serie de voltamperometrías cíclicas desde 10 hasta 100 mV/s en una celda electroquímica conformada de la misma manera que en el procedimiento anterior

A partir de las voltamperometrías y considerando un sistema reversible se grafica el i_p contra $v^{1/2}$ de la ecuación de Randles-Sevcik (Ecuación 28) a 25 °C, se determina el coeficiente de difusión de la especie mediante los datos obtenidos para el electrodo de CV, posteriormente se utiliza para conocer el área electroactiva de cada material [60].

$$i_p = 0.4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 28}$$

donde: i_p intensidad de pico, n: los moles de los electrones requeridos por mol de reactivo (1 eq/mol), A: área superficial (cm^2), F constante de Faraday (96485 C/mol), D: coeficiente de difusión del reactivo ($5.80 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), C: concentración del reactivo en el

seno de la solución (0.005 mol/L), (ν) la velocidad de barrido (mV/s), R : Constante de los gases 8.31 J/molK y T : temperatura (K).

8.2.3.4.- Estudio electroquímico de la reacción de reducción de oxígeno por RDE.

De las tintas elaboradas se tomaron 4 μ L y se colocaron en el disco de la superficie de un electrodo de disco anillo rotatorio con un área de 0.1256 cm².

Con la finalidad de identificar el potencial de reducción de oxígeno se realizó una voltamperometría cíclica en una celda electroquímica conformada por: electrolito soporte Na₂SO₄ al 0.05 M saturado con oxígeno, el electrodo de referencia de Ag|AgCl y platino como contra electrodo. Se utilizó un potenciostato marca Autolab Metrohm modelo PGSTAT128N con el software Nova versión 2.14, la ventana de potencial fue 0.35 a -1.7 V vs Ag|AgCl, a 50 mV/s.

Se realizó el acoplamiento del instrumento de RRDE-3^a de la marca ALS Co., Ltd para controlar la rotación del electrodo y conectarlo con el potenciostato Autolab.

Se realizaron voltamperometría lineal hidrodinámica en una ventana de potencial de 0.1 a -1.15 V vs Ag|AgCl a una velocidad de 10 mV/s, el electrodo se rotó en múltiplos de 1600 rpm, por lo tanto, además se utilizaron 800, 2400, 3200 y 4000 rpm [77,79,84,131,144]. Actualmente se ha considerado que la velocidad de 1600 rpm proporciona una corriente constante en un electrodo de CV, y se encuentra muy reportado, por lo que se utiliza como una base. Se utilizó electrolito soporte de Na₂SO₄ al 0.05 M saturado con oxígeno.

8.2.4.- CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.

8.2.4.1.- Determinación del área superficial.

Se determinó el área superficial del CA modificado, por medio de la isoterma de adsorción de N₂ a 77K denominada Brunauer–Emmett–Teller (BET), empleando el equipo Autosorb 1C Quantachrome NovaWin [101,145].

8.2.4.2.- Determinación de grupos funcionales por FTIR.

Los grupos funcionales se identificaron por Espectroscopia Infrarroja de la Transformada de Fourier (FTIR), la muestra se mezcló con Bromuro de Potasio y se sometió a 2 toneladas de presión en el molde de la prensa Specac durante 5 minutos. El molde se

colocó en el Espectrómetro SHIMADZU modelo IRAffinity-1S y se analizó en el rango espectral de 4500 - 450 cm^{-1} [60].

8.2.4.3.- Espectroscopia Foto electrónica de rayos X (XPS).

Para conocer la estructura electrónica que existe en el material de carbón se utilizó la técnica de espectroscopia fotoelectronica de rayos X (XPS). Empleando el equipo marca Thermo Scientific™ K-Alpha™ + Spectrometer, a una presión de operación de 10^{-9} mbar, con una fuente de rayos X de Al K_{α} ($h\nu = 1486.6\text{eV}$) monocromatizada.

8.2.4.4.- Determinación de grupos ácidos y básicos por el método de Boehm.

La determinación de los grupos ácidos y básicos del CA se realizó por el método de Boehm. Consistió en pesar 0.2 g de CA y se colocó con 50 mL de NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , EtOH y HCl, al 0.05 M, de acuerdo a lo reportado por Maldonado *et al* 2011 [49,107,129,146,147]. Las muestras se mantuvieron en agitación a 160 rpm y a 25°C durante 5 días. Se tomaron alícuotas de 10 mL y se titularon con el ácido o base correspondiente (NaOH o HCl), se utilizó fenolftaleína como indicador [49].

8.2.4.5.- Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

Las características morfológicas de la superficie CA de las muestras de 0, 24 y 48 h y se analizaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y para conocer la composición química se empleó la espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Las magnificaciones de las imágenes fueron de 500 y 2500x. Utilizando un microscopio electrónico de barrido modelo Jeol JSM-6510LV acoplado a un detector Buker XFlash6110.

8.2.4.6.- Espectroscopia Raman.

Para la cristalinidad y los defectos de la superficie fueron examinados por Espectroscopia Raman usando el Thermo Scientific DRX, con un objetivo de 10X/0.25 BD, un láser de 780 nm, con una fuente de alimentación de 14 mW, con 200 barridos por espectro y un tiempo de fotoblanqueo de 1 min [3,43,45,148].

8.2.4.7.- Determinación del pH punto de carga cero (pH_{Pcz}).

La determinación de pH_{Pcz} se realizó con 0.05 g de CA en contacto con 50 mL de NaCl a 0.1 M, en agitación cte. a 25 °C durante 24 horas, se midió el pH [49,96] y se adicionó 0.5 mL de NaOH a 0.05 M, se agitó durante 2.5 h, y se midió el pH. Posteriormente se adicionaron 0.5 mL de ácido clorhídrico (HCl) al 0.01 M, se agitó durante 10 min y se midió el pH. Esta parte del procedimiento se realizó hasta disminuir el pH de la solución a 1[101].

8.2.4.8.- Determinación de la capacidad de adsorción del CA.

La capacidad de adsorción de CA se realizó con azul de metileno (AM) y naranja de metileno (NM), utilizando 10.0 ± 1.1 mg de CA con 50 mL de solución del colorante a una concentración de 2500 mg/L [64]. Las muestras se mantienen en agitación a 160 rpm y una temperatura constante de 25 °C, durante 24 h. Posteriormente se determinaron las concentraciones de las soluciones en un espectrofotómetro marca Agilent Technologies UV-Vis (modelo 8454) a 664 nm y 505 nm respectivamente. Las determinaciones de pH se realizaron en un potenciómetro marca Orion modelo VersaSTAT-90.

8.2.5.- EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL MATERIAL CA.

8.2.5.1.- Construcción del electrodo de difusión de gas (EDG).

Se utilizó 1 g del CA modificado a 0, 6, 12, 24 y 48 h, como electrodo de difusión de gas (EDG) en un tubo de 15 mm de 50 mm de largo, teniendo un factor de compactación de 0.38 g/cm^3 el electrodo se armó de acuerdo con la Figura 18, el flujo utilizado de oxígeno fue de 1L/min

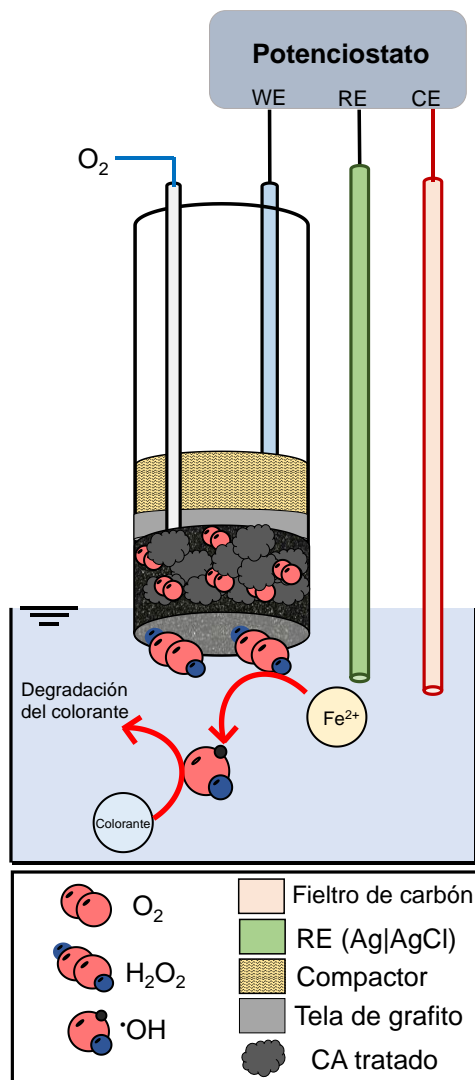


Figura 18.-Diagrama del electrodo de difusión de gas (EDG).

8.2.5.2.- Cuantificación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

Los electrodos de 0 y 48 h de tratamiento se utilizaron para la evaluar la producción de H_2O_2 a partir de la reacción de reducción de oxígeno. Para esto, se aplicó al EDG 10, 15, 30 y 45 mA durante 2 h usando un potenciostato Autolab Metrohm modelo (PGSTAT128N) controlado con el software Nova 2.14. El EDG se utilizó como electrodo de trabajo (WE) en una celda electroquímica de tres electrodos; como electrodo de referencia (RE) Ag|AgCl 3M y fieltro de carbón como contraelectrodo (CE), 110 mL de sulfato de sodio (Na_2SO_4) al 0.5 M a pH 3 como electrolito soporte, con un flujo de oxígeno en el EDG fue de 1 L/min.

Para cuantificar el H₂O₂ se tomó una alícuota de 2 mL cada 15 min durante 2 h y se adicionaron 0.4 mL de sulfato oxido de titanio. Se determino la absorbancia presentada a 408 nm en un espectrofotómetro marca Agilent [86].

8.2.5.3.- Degradación de Naranja de metilo (NM) y azul de metileno (AM).

Se comparó el proceso electro-Fenton, para la decoloración de NM y AM, utilizando los electrodos con un material de 0, 6, 12, 24 y 48 h de tratamiento. Para esto, se aplicó al EDG 30 mA durante 1 h usando un potencióstato Autolab Metrohm modelo (PGSTAT128N) controlado con el software Nova 2.14. El EDG se utilizó como electrodo de trabajo (WE) en una celda electroquímica de tres electrodos; como electrodo de referencia (RE) Ag|AgCl 3M y fieltro de carbón como contraelectrodo (CE), 40 mL de sulfato de sodio (Na₂SO₄) al 0.5 M a pH 3 como electrolito soporte además de 0.018 mM del colorante a tratar y 0.002 M de sulfato de ferroso, con un flujo de oxígeno en el EDG fue de 1 L/min.

8.2.6.- MODELADO CON LA TEORÍA DE DENSIDAD DE LOS FUNCIONALES (DFT).

Se utilizó la DFT para modelar las interacciones moleculares entre una superficie de carbono con un grupo funcional y los colorantes naranja de metilo (NM) o azul de metileno (AM). Cuatro distintos grupos funcionales fueron analizados: ácido carboxílico, lactona, fenol y carbonilo, todos protonados. Los cálculos se realizaron utilizando el código Gaussian 16 rev A3 [149]. Las geometrías optimizadas se obtuvieron utilizando el funcional híbrido B3LYP [150] con corrección de dispersión D3JB [151] y las bases 6-31g(d,p) [152,153], tal cual están implementadas en el código. Se incluyó agua como solvente usando el modelo de solvatación universal basado en el soluto y densidad electrónica en un modelo continuo del solvente y la constante dieléctrica [154] predeterminados en el código. Finalmente, se hicieron estudios vibracionales para determinar que las estructuras se encuentran en el estado mínimo de energía y para calcular las correcciones de energía libre de Gibbs. Las ΔG corresponden al cambio de energía libre de Gibbs de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta G = G_{\text{complejo}} - (G_{\text{carbón}} + G_{\text{colorante}}) \quad \text{Ecuación 29}$$

Por otra parte, se calcularon mapas de potencial electrostático de una superficie de carbono con 32 átomos de carbono y grupos funcionales, de acuerdo el grado de

oxidación. Como estudio cualitativo, se utilizó el funcional híbrido B3LYP y las bases 3-21g.

8.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

8.3.1.- EVALUACIÓN DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO

8.3.1.1- *Evaluación electroquímica de las tintas de CA y películas de Nafion.*

Se elaboraron y evaluaron las tintas como se describen en la sección de metodología, y se comparó el desempeño respecto a la proporción de cada elemento. Se encontró en la Figura 19 que al colocar una mezcla del 35 (M2) y 50 (M3) % de Nafion con isopropanol en el electrodo de CV, no se presenta la señal electroquímica de oxidación-reducción del Ferrocianuro (Ecuación 30); indicando que la superficie del CV ha sido cubierta.



Al incluir el CA en estas determinaciones aparece en la voltamperometría los picos característicos de la reacción e incrementan su intensidad de corriente.

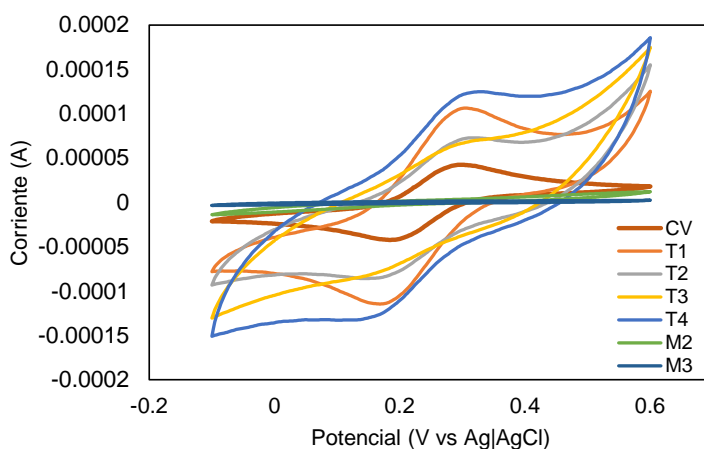


Figura 19. Voltamperometría cíclica obtenida de 0.005 M $K_3Fe(CN)_6$ en Na_2SO_4 , a 50 mV/s a T_{amb} , CV (carbón vitreo), T₁ (tinta con 17.9% de Nafion), T₂ (Tinta con 35.32% de Nafion), T₃ (Tinta con 52.21% de Nafion), T₄ (Tinta con 68.60% de Nafion), M₂ y M₃ mezcla de isopropanol al 35.32 y 52.21% de Nafion.

Al observar la respuesta electroquímica de cada tinta se determinó la capacitancia, siendo un valor que nos permite conocer el almacenamiento de carga del material, obteniendo la menor capacitancia la T₁ (0.4331 F/g), seguida de T₂ con 0.7171 F/g, posteriormente T₃ y T₄ con 1.4843 y 2.475 F/g respectivamente, mostrando hasta el

momento que nos conviene tener una tinta que permita el paso de electrones y no su almacenamiento, donde la mayor cantidad de CA se encuentra disponible para interactuar con el O₂ para favorecer la RRO como se observa en la Figura 20.

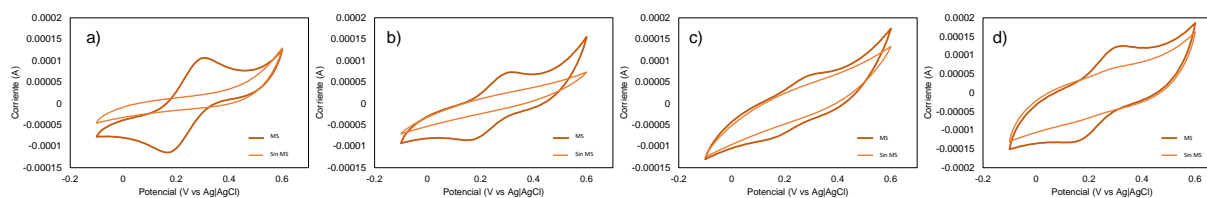


Figura 20.- Voltamperometría cíclica obtenida de 0.005 M K₃Fe(CN)₆ en Na₂SO₄, a 50 mV/s y T_{amb}, de a) T₁ (tinta con 17.9% de Nafion), b) T₂ (Tinta con 35.32% de Nafion), c) T₃ (Tinta con 52.21% de Nafion) y d) T₄ (Tinta con 68.60% de Nafion), donde MS es molécula sonda.

A su vez se determinó el área electroquímica de cada tinta (observar cálculos en el anexo A8-1). Para corroborar que la señal corresponde al CA, se tomó como base el área geométrica del electrodo de CV (0.071 cm²), y como podemos observar en Tabla 7, las tintas que presentan mayor área electroactiva corresponden al 1 y 4. Sin embargo, al comparar en la capacitancia se observa que la tinta 4 es la que almacena mayor cantidad de carga, debido a que contiene el mayor % de Nafion siendo esta una membrana iónica no conductora de electrones. De igual manera el factor de rugosidad es mayor en la T₁ y T₄ indicando que se tienen una mayor área expuesta. A partir de lo anterior se optó por utilizar la composición de la T₁, por tener señal electroquímica para la molécula sonda, baja capacitancia y mostrar mayor área electroactiva que la geometría. La cantidad de Nafion es importante para tener una película estable, además de unir las partículas del CA[104],

Tabla 7.- Características de las tintas de CA

Tinta	Área electroactiva (cm ²)	Capacitancia (F/g)	Factor de rugosidad
1	0.1231	0.4331	1.7348
2	0.0923	0.7172	1.3011
3	0.0923	1.4844	1.3019
4	0.1847	2.475	2.6022

8.3.1.2.- Evaluación electroquímica de CA modificado.

-Determinación del área electroactiva

Se realizaron las tintas con el CA modificado a diferentes tiempos y la composición de la T₁ (contenido de Nafion e isopropanol). Esta tinta se denominó por el tiempo de tratamiento que recibió el CA (0, 6, 12, 24 y 48 h), posteriormente se colocó en el electrodo. Se realizaron voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido, como se describe en el apartado de metodología. Se analizaron las voltamperometrías obteniendo la altura del pico (corriente anódica y catódica), se graficó contra la velocidad de barrido a la $\frac{1}{2}$ ($v^{1/2}$) en V/s, de acuerdo con la ecuación de Randles-Sevcik Ecuación 31; donde se muestra la correlación entre la intensidad de pico es directamente proporcional a la $v^{1/2}$.

$$i_p = 0.4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 31}$$

A partir de los cálculos anteriores, se determinó el área electroactiva de cada CA modificado, donde se observa en la Figura 21, todos los materiales presentaron un área electroactiva mayor al electrodo desnudo siendo esta de 0.071 cm². No hay diferencia significativa entre los valores del área electroactiva respecto al tiempo de tratamiento, por lo que resulta ser una variable independiente al tratamiento. Por lo tanto, será conveniente preparar el CA con el procedimiento que sea de menor tiempo y costo

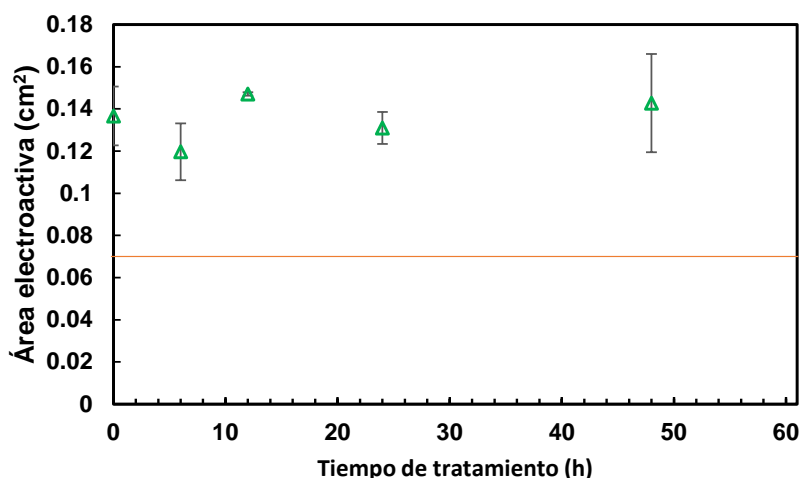


Figura 21.- Área electroactiva de CA modificado con ácido nítrico a 0, 6, 12, 24 y 48 h.

-Determinación del potencial de reducción de oxígeno

Para la identificar el potencial de reducción de oxígeno se utilizó el electrodo de carbón vitreo desnudo en un sistema saturado con oxígeno y nitrógeno (Figura 22 a) donde se observan dos señales (línea amarilla), una en un potencial de -0.79 V vs Ag|AgCl asociado a la reducción de oxígeno vía 2 electrones, y otra en -1.4 V vs Ag|AgCl correspondiente a la reducción de oxígeno vía 4 electrones. Sin embargo, en la línea azul aún se observan las dos señales indicando que el oxígeno no se ha desplazado en su totalidad, por lo que se tendría que aumentar el tiempo de burbujeo.

En la parte b) de la Figura 22 se muestran las voltamperometrías cíclicas de CA modificado, donde no se aprecia una señal definida en comparación con el CV debido a que se tiene una superficie porosa y no equipotencial, sin embargo, esta señal comienza desde -0.4 a -1.4 V en los diferentes materiales, además se muestra la relación entre la corriente faradaica con el tiempo de tratamiento obteniendo la máxima en el CA-6 h.

Por lo tanto, para conocer la constante de transferencia de carga y el número de electrones transferidos es necesario evaluar por medio de la técnica RDE los CA en dicha ventana de potencial.

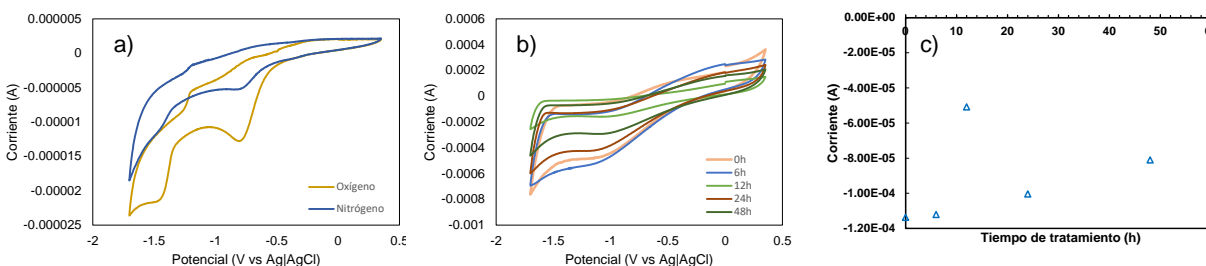


Figura 22.- voltamperometría cíclica de a) carbón vitreo y b) CA modificado en Na_2SO_4 a $[0.05]$ a 50 mV/s y T_{amb} ,

-Evaluación de la cinética de la reacción de reducción de oxígeno.

El RDE desnudo se utilizó para evaluar la RRO. En la Figura 23 se muestran voltamperometrías lineales hidrodinámicas, donde se aprecian 3 zonas I: Zona controlada por el transporte de masa en donde se determina el número de electrones por medio de la ecuación de Levich, II: Zona de control mixto, y III: zona de control cinético donde se puede determinar la constante de transferencia de RRO (k). Sin embargo, se esperaba tener en esa ventana de potencial dos zonas II debido a la transferencia de 2

electrones y 4 electrones. Sin embargo, por la cercanía de los potenciales donde se realiza dicho intercambio se traslapan las zonas, recordando que, en la zona controlada por el transporte de masa, como predice la ecuación de Levich, la corriente límite aumenta linealmente con la raíz cuadrada de la tasa de rotación ($\omega^{1/2}$), por lo que la correlación entre los datos debe ser igual a 1. A demás para estar en esta zona, la ordenada al origen debe de ser cero.

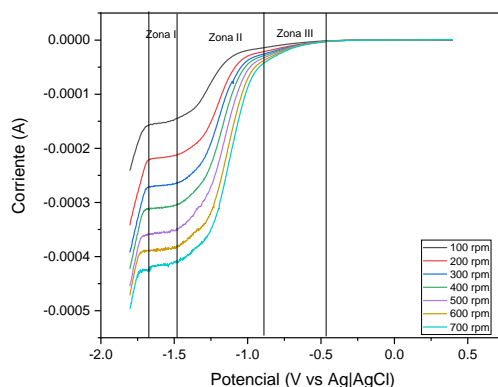


Figura 23.- Curva de corriente potencial a diferentes velocidades de rotación, en un disco de CV (0.12 cm^2) saturado con O_2 en 0.05 M de Na_2SO_4 , velocidad de barrido: 10 mV/s , a t_{amb} .

En la Figura 24 se muestra el coeficiente de correlación (R^2) y la ordenada al origen obtenida para la ecuación de Levich encontrando dos ventanas de potencial donde el coeficiente de correlación es cercano 1 y la ordenada al origen casi cero. Por lo tanto, en estas zonas se determinó el número de electrones transferidos y en la ventana de potencial marcada como Zona III se determinó la constante de velocidad de RRO por medio de la ecuación de Koutecky -Levich.

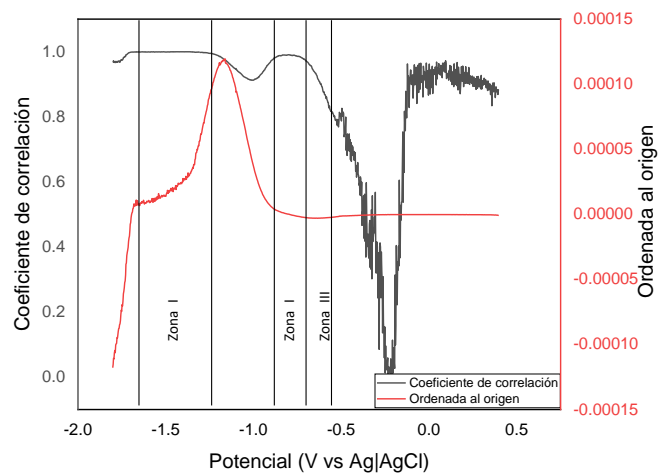


Figura 24.- Coeficiente de correlación y ordenada al origen de acuerdo con la ecuación de Levich.

Se calcularon los valores teóricos de corriente para la transferencia de 2 y 4 electrones para la RRO, con el objetivo de comparar con los valores experimentales. Los resultados se muestran en la gráfica a) de la Figura 25. Al igual, se determinó el número de electrones transferidos en la zona I marcada en la figura anterior. Se transfieren 0.167 y 3.58 electrones respectivamente, lo que significa que a un potencial de -1.5 V se estará reduciendo el oxígeno vía $2e^-$ y en la zona III se calculó la constante cinética de la RRO parte b) Figura 25 obteniendo $k_0=0.01507$ cm/s sobre CV.

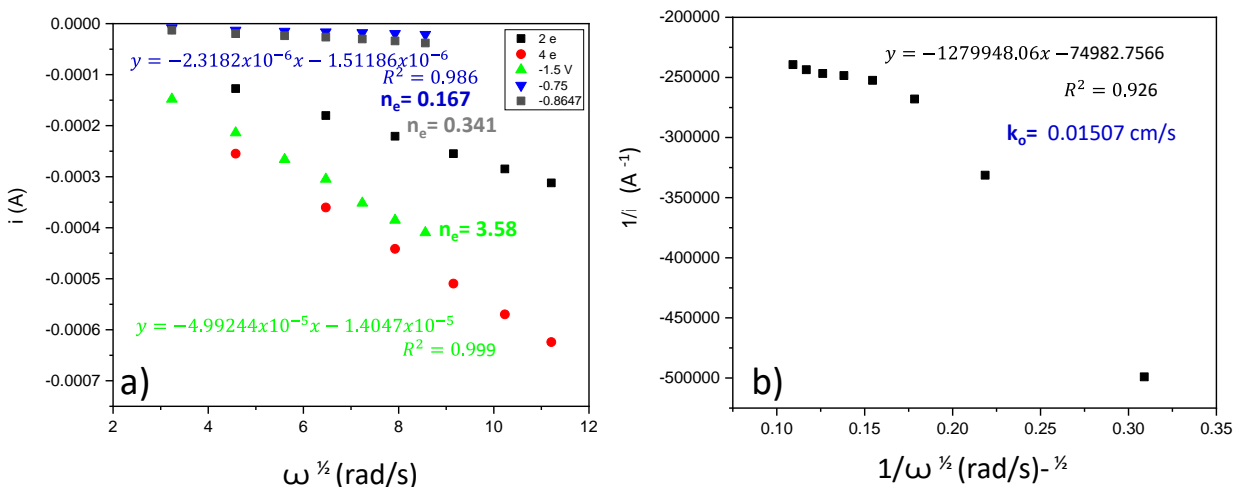


Figura 25.- a) Grafica de Levich a -0.75 y -1.5 V vs Ag|AgCl y b) grafica de Koutecky Levich a -0.5 V vs Ag|AgCl, para el electrodo de CV

Posteriormente, al evaluar los materiales de CA oxidados mediante la técnica de RDE, se determinó el número de electrones en las mesetas presentadas en las voltamperometrías lineales hidrodinámicas del anexo A8-2. La transferencia de electrones en la mayoría de los materiales se encuentra aproximadamente en 2, en un intervalo de potencial entre -0.56 a -1.1 V en la mayoría de los materiales (Tabla 8), Por lo tanto, el CA modificado favorece la reacción de reducción de oxígeno vía dos electrones. Sin embargo, no existe una correlación con el tiempo de tratamiento del CA.

Tabla 8.- No. de electrones transferidos para el CA.

Material	No. de electrones	Ventana de potencial (V vs Ag AgCl)
CV	2	-0.65 a -1.1 V
CA-0h	1.16 a 2.0	-0.7 a -1.1 V
CA-6h	2.9 a 2.3	-0.8 a -1.1 V
CA-12h	2.6 a 1.7	-0.6 a -1.0 V
CA-24h	1.65 a 2.3	-0.56 a -1.1 V
CA-48h	2.0	-0.8 V

8.3.2.- CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL CA

Los materiales modificados con ácido nítrico al 10% durante 0, 24 y 48 horas se caracterizaron fisicoquímicamente. Se observó por medio de la técnica de adsorción de nitrógeno y la isoterma de BET una disminución del área superficial en función del tiempo del tratamiento 0, 24 y 48 h con 1223.36, 1122.71 y 1103.12 m²/g respectivamente. Esto es debido a que el carbón activado, al entrar en contacto con el oxidante se va consumiendo de manera homogénea toda la superficie expuesta del material, incluyendo los poros, ya que aumenta su radio 16.942, 16.947 y 17.045 Å [155]. El área superficial disminuye tan solo el 10% del valor original por lo que se considera que el tratamiento químico no altera el área superficial del material.

Por otro lado, la superficie de los materiales de CA no muestra cambios en morfológicos, como se observa en las Figura 26a, donde en función del tiempo la superficie del carbón activado vista desde 500 y 2500 aumentos no se ve afectada.

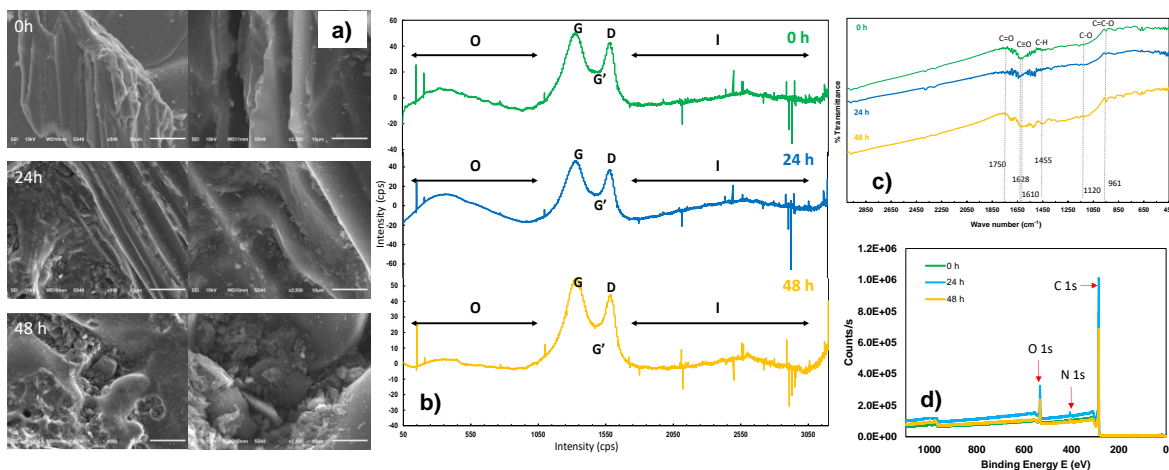


Figura 26 .- Caracterización fisicoquímica del CA a 0, 24 y 48 h. a) Micrografías a 500X y 2500 x, b) Espectros RAMAN, c) Espectros FTIR, d) Espectro general de XPS para muestra de carbón activado.

Sin embargo, los resultados de EDS (Figura 27) muestran un incremento en el contenido atómico del oxígeno y una disminución del carbono, por lo que la relación de O/C va de 0.0789 hasta 0.2043 de 0 a 48 h de tratamiento, indicando la formación de grupos oxigenados en la superficie del material. Esta relación (O/C) se utiliza como rendimiento

de diferentes procesos de transformación del carbón y se encuentra reportado que al aumentar esta relación, la capacidad de adsorción disminuye[156].

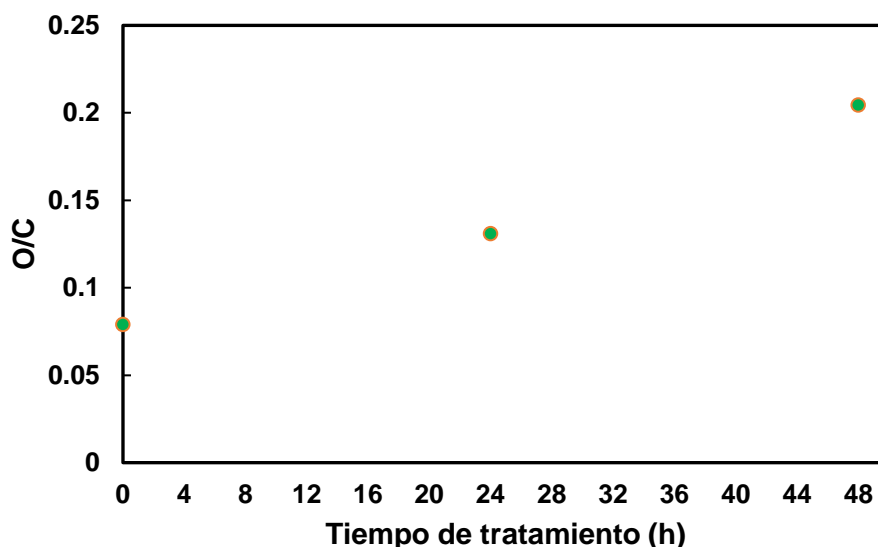


Figura 27.- Relación de O/C en la superficie del carbón activado modificado durante 0, 24 y 48 h.

Por medio de espectroscopia Raman se examinó la cristalinidad de carbón (propiedad que permite evidenciar el nivel de organización estructural), tomando como referencia el carbono grafitico, teniendo una señal característica a $\sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ llamada banda G, característica del carbono cristalino. Adicionalmente se presenta la banda D en $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ característica del carbono con defectos en el borde del plano del átomo de carbono. Si el carbono presenta defectos en el plano del átomo de carbono se mostrará la banda G' (hombro). El CA modificado a 0, 24 y 48 h mostraron las señales correspondientes a las bandas G y D. Sin embargo, se presentó una disminución en la banda G', que significa una disminución de los defectos en el plano del átomo de carbono que se encuentra relacionado con el tiempo de tratamiento. Además, se observa una disminución significativa de las impurezas debidas a sales o compuestos inorgánicos en las muestras en la misma dirección (bandas I superpuestas y ancha) lo que indica que las impurezas se encuentran en el plano de los átomos de carbono. La presencia de grupos C-N y C-O (bandas O superpuesta y señal ancha) es relativamente baja y poco definida, indicando que estos grupos se ubican preferentemente en los bordes del plano [148]. En cuanto al contenido de carbono total, se encontró que la proporción promedio del carbono grafitico (cristalino) es mayor que el carbono con defecto o amorfo (IG/ID para 0 h fue de 0.83)

Figura 26 b). Por lo tanto, el tamaño del cristalito para el carbono aumenta de 74.35 a 77.62 nm. El aumento de esta señal refleja la proporción de grafito cristalino amorfo (IG/ID) teniendo como consecuencia que el tamaño del carbono cristalino aumenta en función del tiempo de tratamiento [148].

En cuanto a los grupos superficiales observados en los espectros FTIR, se presentan en la Figura 26 c) señales a 1727-1733 cm^{-1} características de las vibraciones de los grupos C=O de cetonas y de grupos carboxílicos. Estas señales aumentan en función del tiempo de pretratamiento, confirmando que el proceso de oxidación de la superficie es promovido por el tiempo de exposición al ácido nítrico. Corroborando esto, se aprecian las señales entre 1120-1200 cm^{-1} y 1665-1760 cm^{-1} características de ácidos carboxílicos. Las bandas de baja intensidad presentes en 1750 cm^{-1} se asocian a vibraciones del C=O característica de grupos carbonilos, aldehídos y cetonas. Las señales fuertes a 1120 cm^{-1} se atribuyen a la presencia del enlace simple entre el C-O del ácido carboxílico. Es importante mencionar que la señal correspondiente a los grupos fenólicos se observa entre 1160 a 1200 cm^{-1} ; de la misma manera a 961 cm^{-1} se aprecia la señal de vibración de C=C-O [111,145,157].

Por medio de espectroscopía foto electrónica de rayos X (espectroscopía XPS) se observó el efecto de la oxidación química con HNO_3 sobre la superficie del CA. De acuerdo con Figura 26d, se presentan señales correspondientes a la presencia del C, N y O en la superficie del CA tratado a 0, 24 y 48 h. En cuanto al contenido de los elementos, el C presenta una disminución de 94.72% a 90.68% y 90.03 %, respectivamente, y por lo tanto el contenido de oxígeno se incrementa de 5.28 a 7.81 y 8.46%, debido al proceso de oxidación inducida por agente ácido. Dado que la exposición del HNO_3 al CA promueve la oxidación de la superficie, también se presentaron señales asociadas al N que va desde 0% a 1.48% y 1.52%, que incrementa en función del tiempo. El contenido de N se encuentra asociado con los grupos N-piridínicos, reflejados por la señal a 398.8 eV con 18.6% y 29.5%, así como grupos óxidos N-piridina a 405 eV con un 81.4 y 70.5%, para las muestras 24 y 48 h presentados en el anexo A8-6.

Otra parte importante durante el análisis de los espectros es el correspondiente a las señales del O 1s, donde se identifican las proporciones de los enlaces químicos presentes en la superficie de la muestra, como fueron el C-COO a 535 eV, C-O se localizó en 532.8 eV y a 530.8 eV se encontró C=O [3,35,100,158,159]. La deconvolución

de los espectros XPS para O 1s se encuentra en el anexo A8-7. Las muestras analizadas cuentan en mayor proporción con enlaces de C-O. También presentan enlaces C=O, pero estos alcanzan un máximo a las 24 h y por lo tanto una cantidad mínima para los grupos C-COO los cuales aumentan a las 48 h. Como se puede observar en la Figura 28a, la presencia de los enlaces de O en la superficie del CA se encuentran relacionados con grupos funcionales de los que pueden ser parte.

Para esto, se utilizó la titulación de Boehm para determinar la naturaleza de los grupos funcionales (los cálculos se encuentran en el anexo A8-4), en la Figura 28b se aprecia la fracción de los grupos fenólicos, carbonílicos, carboxílicos y lactónicos presentes en la superficie del CA tratado con el ácido nítrico, y respecto al tiempo. En la Figura 28b se aprecia que a 0 horas el material cuenta con grupos carbonilos y lactónicos, pero al pasar 6 horas incrementa los carbonilos disminuyendo los lactónicos. Al proporcionar 6 horas más de tratamiento al CA se comienza a observar la presencia de grupos carboxílicos y por lo tanto disminución de los otros. Al darle un tratamiento por 24 horas aparecen los grupos fenólicos, manteniendo la presencia de los grupos carboxílicos y carbonilos. Pero, al darle un tratamiento prolongado (48h) en la superficie del material, se cuantificaron 2 grupos funcionales. El grupo carbonilos presenta un 75% y el fenólico un 25 % de presencia en la superficie del material a 48 h.

Al observar la secuencia de oxidación presentada experimentalmente, se propone un esquema para la oxidación progresiva de la superficie de las muestras del CA [159,160], presentado en la Figura 28c, donde: la presencia y proporciones de los diferentes grupos funcionales en la superficie del material cambian las propiedades ácido/base de la superficie. Por lo tanto, la carga superficial del material en solución acuosa, a un valor de pH específico también se modifica y, a su vez, la capacidad de adsorber moléculas catiónicas y aniónicas presentes en la solución, además del rendimiento electrocatalítico del material al ser utilizado como electrodo.

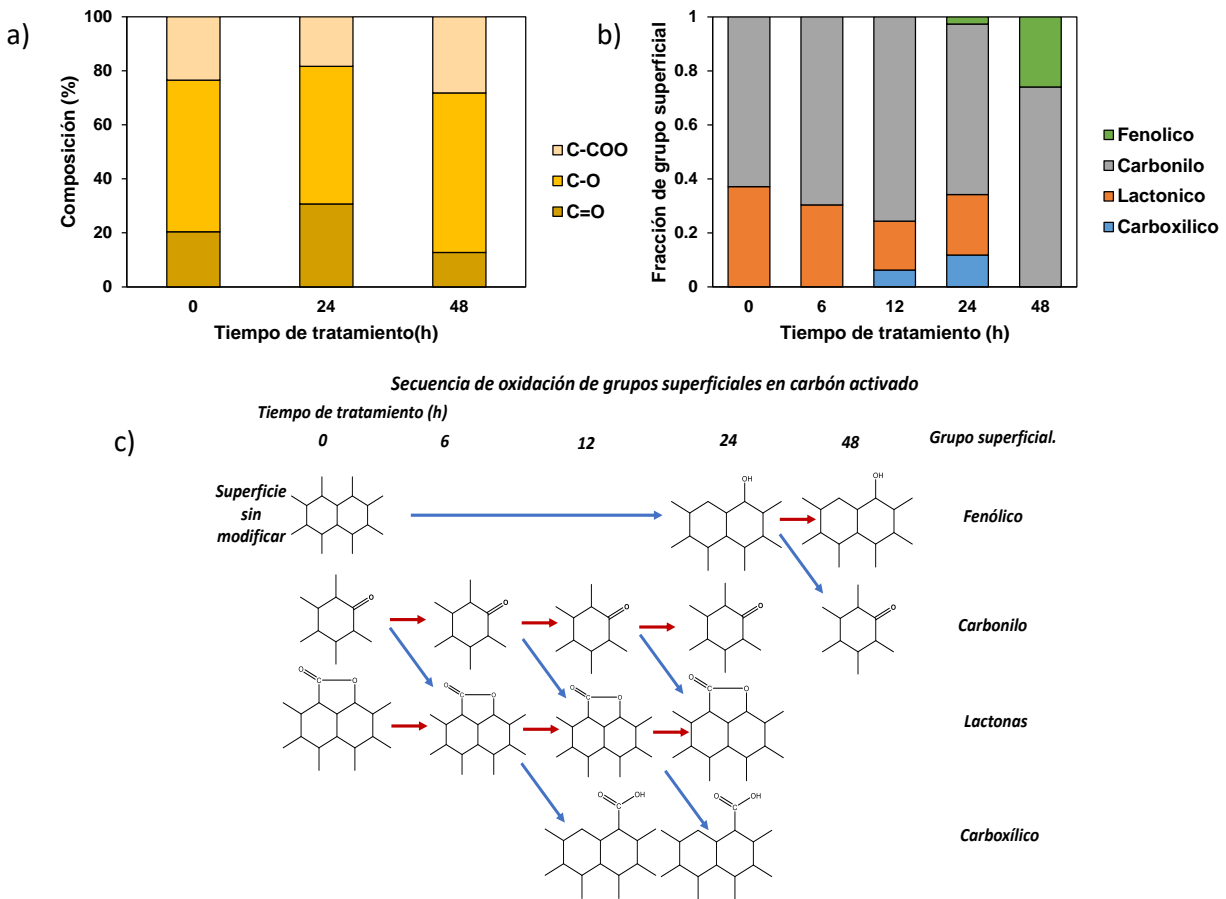


Figura 28.- a) Porcentaje de C=O, C-O y C-COO a partir de la deconvolución del espectro XPS de O 1s del CA tratado a 0, 24 y 48, b) Contenido de grupos ácidos y básicos en la superficie del CA tratado a 0, 6, 12, 24 y 48 h, c) propuesta del proceso de oxidación de la superficie del CA.

Al determinar el pH en el punto de carga cero (pH_{PZC}) de CA modificado, se observó que en el CA sin modificar con ácido nítrico (0h) el valor del pH_{PZC} es mayor al de los materiales que recibieron cualquier tiempo de tratamiento con ácido (Figura 29). El pH_{PZC} disminuye en función del tiempo de oxidación, lo que se asocia con el proceso de oxidación progresivo que se está llevando en la superficie del material. Además, está relacionado con los valores del pKa de los grupos funcionales oxigenados que se encuentran en la superficie, ya que este valor muestra que tan débil o fuerte es el ácido que conforma el grupo funcional, es decir con cuanta facilidad dona o gana protones. Por ejemplo para los grupos carboxílicos el valor de pKa se encuentra entre 3-6, para los grupos lactónicos entre 7-9, y para los fenólicos entre 8-11 [161–163].

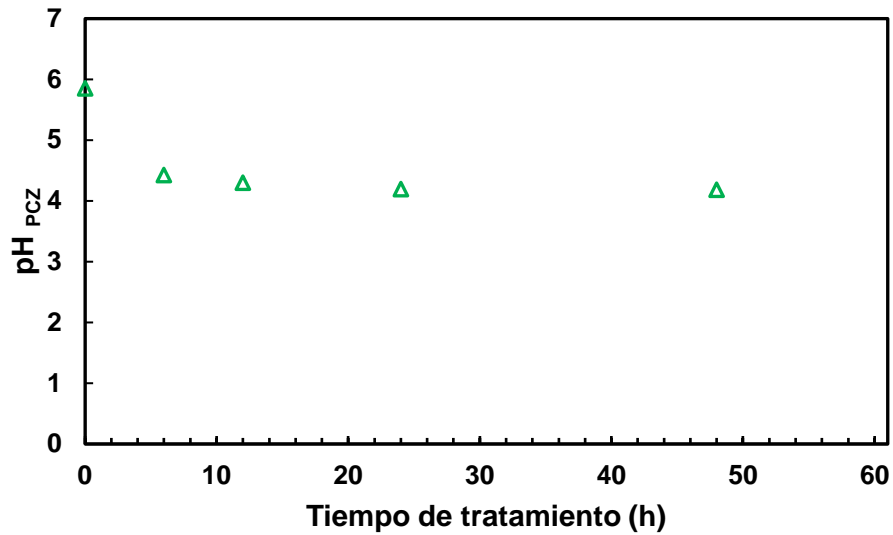


Figura 29.- pH PZC para las muestras del CA modificado por 0, 6, 12, 24, 48 h.

A partir de lo anterior se ha evidenciado que la superficie de los materiales de CA modificado como se aprecia en la Figura 30, al sumergirse en solución acuosa con un pH inferior al pH_{pzc} estará cargada positivamente, y por lo tanto adsorberá moléculas de carga negativas preferentemente y al contrario si el pH es superior al pH_{pzc} se tendrá carga negativa y adsorberá moléculas cargadas positivamente.

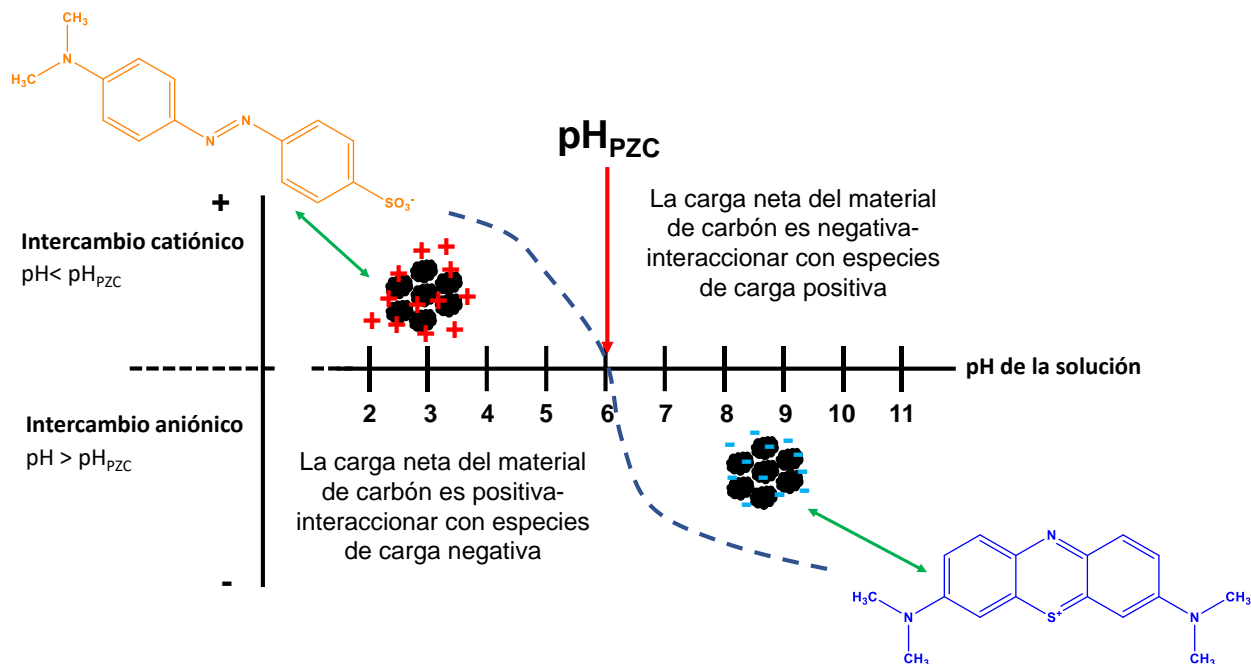


Figura 30.- Efecto del pH_{PZC} de la superficie de CA al estar inmerso en solución a diferentes pH. Donde partícula negra es CA, + Carga positiva, - carga negativa, molécula naranja (NM) y molécula azul (AM), Flecha verde, indica atracción de la superficie por dicha molécula.

Para corroborar lo anterior, en los experimentos de adsorción, se optó por utilizar una molécula catiónica (AM) con un pK_a menos de 0 y una aniónica NM con un pK_a de 4.3, disueltos en soluciones a pH 3 y 7. Mientras el AM permanece protonado a diferentes valores del pH (indicando que el efecto de adsorción que se presentó se controló por la carga de la superficie), en cambio para el NM se tiene reportado que se protona a pH 3 y des-protona a valores de pH 7 [164,165]. Los resultados de la capacidad de adsorción del CA se pueden observar en Figura 31 a y b, la capacidad de adsorción de ambos colorantes es relativamente similar. De esta manera, aunque los valores observados se encuentran entre un rango de 3 a 9 mmol/g de CA, las diferencias de adsorción de ambas moléculas de colorante son consistentes con las características estructurales de la oxidación progresiva del CA. Por lo tanto, el colorante catiónico (AM) se adsorbe mejor a pH 7 ya que la superficie del CA se considera negativa puesto que se encuentra sumergida en solución a un pH mayor al pH_{PZC} y la molécula modelo es positiva. En cambio, cuando se tiene una molécula aniónica se favorecerá una adsorción a pH 3 en lugar de pH 7. A manera de resumen en Figura 31 parte c, se esquematiza el proceso antes mencionado. Por ejemplo, los colorantes AM y NM existen como moléculas

catiónicas y aniónicas y, por lo tanto, se presentó una mayor capacidad de adsorción para moléculas que presentan una carga opuesta a la de la superficie del adsorbente. De igual manera, la capacidad de adsorción menor para ambos tintes se presentó cuando el pH se encuentra favoreciendo al colorante y no a la carga superficial del CA. Esto indica que, podemos favorecer la adsorción de moléculas al modificar el pH_{PZC} de la superficie de adsorbente.

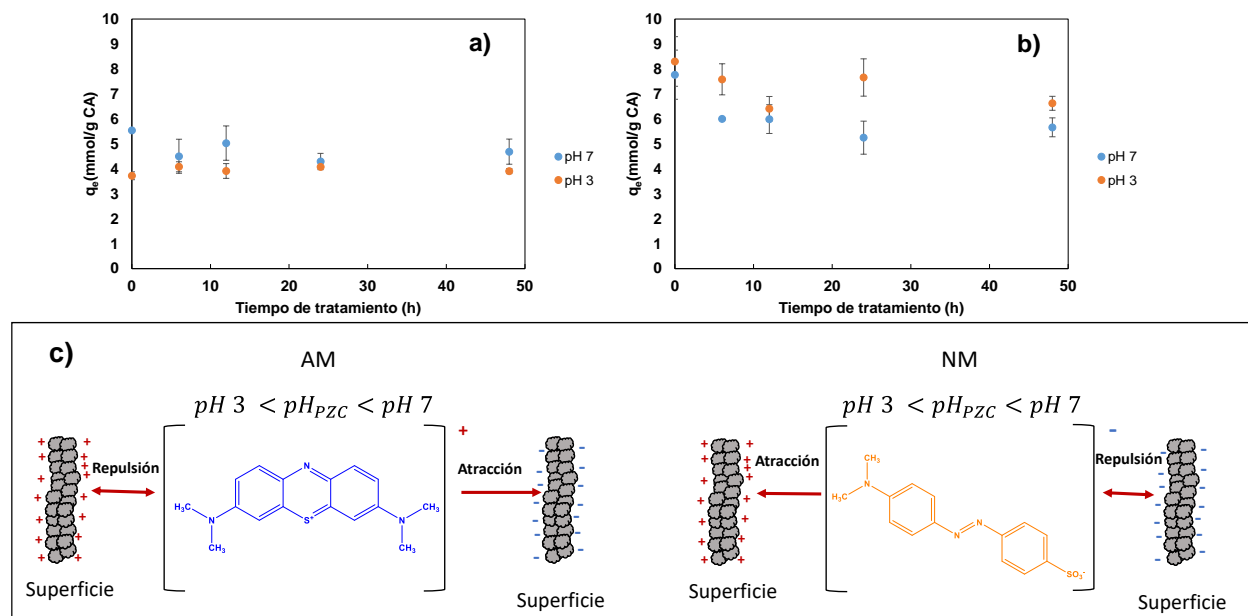


Figura 31.- Capacidad de adsorción del a) AM y b) NM sobre el CA tratado. Concentración inicial de los colorantes 2500 mg/L a pH 3 y pH 7. c) Propuesta de la interacción de repulsión-atracción de AM y NM a pH 3 y pH 7 sobre la superficie del CA.

8.3.3.- PRODUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE H_2O_2 .

La producción electroquímica de H_2O_2 fue evaluada utilizando un electrodo de difusión de gas en el que se suministró oxígeno. El EDG contenía CA modificado a 0 y 48 h, y se aplicaron -10, -15, -30, -45 mA. Los resultados se muestran la Figura 32, donde se aprecia un mayor el rendimiento electrocatalítico para la producción de H_2O_2 del material sin tratamiento (0h) al aplicar corrientes bajas, a diferencia del electrodo que contienen el material tratado a 48h. Se observó una mayor producción de H_2O_2 en el material de 0 h al aplicar -30 o -45 mA. En cambio, el material a 48 h no produjo la misma concentración de H_2O_2 que la muestra de 0 h. De acuerdo con lo reportado por Lu et al., un efecto similar se observó cuando la modificación de nanotubos de carbono (CNT) con ácido

nítrico durante 6, 12, 24 y 48 horas, aumenta la cantidad de oxígeno en la superficie de los CNT así como la selectividad hacia la RRO del 57 al 89% [41]. De la misma manera, Ding et al. modificaron CNT durante 7 horas y nuevamente la selectividad incrementó de 80 a 85% con una producción de 300 mM/g de catalizador en 1 hora [166]. Al revisar la producción de H_2O_2 es el 10% menor entre los materiales analizados al aplicar -45 mA. Sin embargo, cuando se aplicaron -30 mA, la diferencia entre el material de 0 h y 48 h fue del 40%, y aun mayor al aplicar -10 o -15 mA. Dado que al aplicar -30 mA se presentó una diferencia del 40% en la producción de H_2O_2 entre las muestras y el CA a 0 h presenta el mismo rendimiento electrocatalítico al aplicar -45 mA o -30 mA, se optó por aplicar 30 mA ya que se busca tener las condiciones de mayor producción de H_2O_2 con el menor consumo energético.

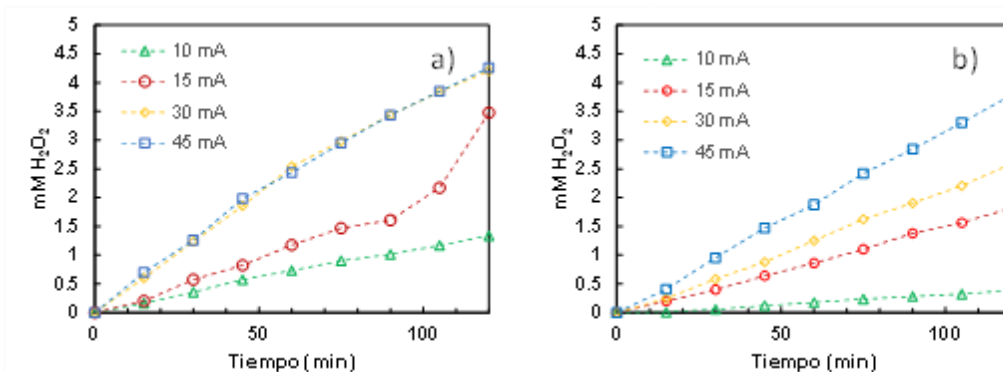


Figura 32.-Producción de H_2O_2 por electrodos de difusión de gas con muestras de CA a) sin tratamiento (0h) y b) tratado a 48 h, en Na_2SO_4 [0.5M] a pH 3, usando un flujo de oxígeno de 1L/min

8.3.4.- ESTUDIO DE LA DECOLORACIÓN DE AM Y NM UTILIZANDO EL EDG CON EL CA MODIFICADO.

Se aplicó -30 mA al EDG con CA modificado como cátodo y se evaluó la decoloración de AM y NM en solución a pH 3. En la Figura 33 a y b se presentan las curvas de la decoloración del AM y NM. Se observa una mayor decoloración para MB favorecida por el material modificado a las 6 h seguidas de 12 h. Además, en la figura el material influye directamente en la decoloración asociada a la distribución de los grupos superficiales presentes en cada material. Con respecto al colorante NM, no se decolora en su totalidad cuando se utilizan los diferentes materiales además de requerir un mayor tiempo. Dado que la diferencia observada en la cinética de decoloración no se está relacionado con el

rendimiento electrocatalítico para la reacción de reducción de oxígeno del material, se asume que está relacionado con las propiedades de adsorción de la superficie del CA.

El colorante AM es una molécula catiónica a pH 3. Cuando fue colocado el electrodo eléctricamente polarizado, la molécula tiende a adsorberse en la superficie del material al igual que los iones Fe(II), debido a la densidad de carga superficial negativa provocada por la polarización del electrodo. Una decoloración más rápida de NM podría estar ocurriendo en la solución debida a la repulsión electrostática del colorante a la superficie, donde los radicales hidroxilo generados por la mezcla de los reactivos Fenton (iones Fe(II) y H₂O₂ producido electroquímicamente), debe difundirse y reaccionar con el colorante en el seno de la solución. Los resultados cinéticos de decoloración comprobaron que el NM sigue una cinética de primer orden, dependiendo de la concentración de colorante y por la producción de H₂O₂, el NM no se adsorben al estar polarizado el CA por lo que el proceso se lleva en el seno de la solución cuando se produce el radical hidroxilo (*OH). Además, se observó que el EDG con el material de 24 h presenta una mayor decoloración, favorecido por la presencia de C-O-C en las lactonas y por la presencia de grupos carboxílicos [34]. En cuanto a la decoloración del AM, la cinética corresponde al modelo de primer orden de Langmuir-Hinshelwood [94], según la Ecuación 32, definido por un proceso de adsorción del colorante en la superficie del CA y posteriormente la decoloración [82] por *OH, además del que se lleva en la solución,. Los materiales presentan diferente K₁ (K*kr), el material de 6 h presenta la mayor velocidad seguido del material de 12 h como se muestra en la Figura 34. Esta constante engloba la cinética de adsorción (K) y de decoloración del colorante (kr) y está relacionado con la capacidad de adsorción de los grupos superficiales del material.

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K_1 t$$

Ecuación 32

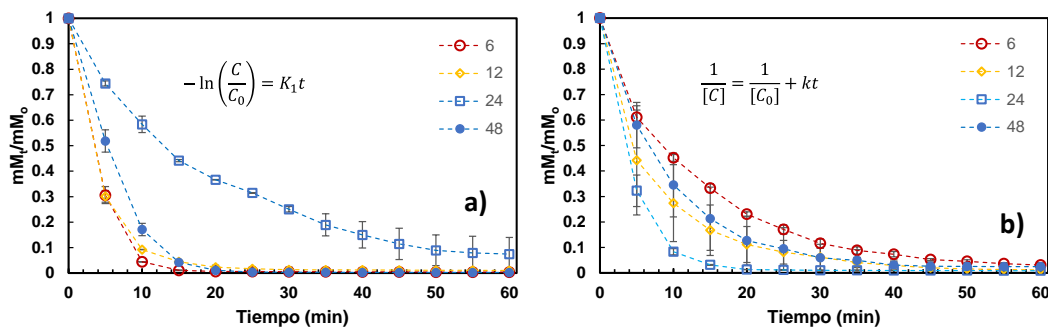


Figura 33.- Curva de degradación de a) AM y b) NM usando CA modificado a diferentes tiempos de oxidación en Na_2SO_4 [0.5M] a pH 3, utilizando un flujo de oxígeno de 1/min.

Los ajustes para la decoloración se comportaron como pseudo primer orden ($R^2=0.99$) para NM y la decoloración de AM se describió mejor por el modelo de Langmuir-Hinshelwood ($R^2= 0.997$). Al observar la constante cinética presentadas en la Figura 34a es interesante ver que existe un comportamiento en forma de U para AM para los diferentes pretratamientos, mientras que se presenta una curva tipo volcán para describir los valores de las constantes cinéticas de la remoción del colorante NM, correlacionado con la cantidad de grupos superficiales del CA y su interacción con el colorante [40,109–111,164,167,168].

Además, se observa que el material de tratamiento de 6 h, contiene grupos carbonilo y lactona (información obtenida por Boehm), que favorecen la adsorción del colorante MB. Esta reacción implica un ΔG negativo, lo que refleja la espontaneidad del proceso. Además, los sitios activos de la RRO provienen no solo del grupo carboxílico en los bordes de la estructura del grafeno sino también de otros grupos funcionales del anillo hexatómico de carbono que lleva un estructura de zigzag [169]. Los coeficientes de correlación y constantes cinéticas (K) para cero, primero, segundo y tercer orden, y para el modelo de Langmuir- Hinshelwood se encuentran en el anexo A8-8

8.3.5.- ANÁLISIS DFT

Usando DFT, se calcularon los valores de energía libre de Gibbs (ΔG_{DFT}) para la interacción de un modelo entre el carbón activado (considerando a los cuatro grupos funcionales determinados por titulación de Boehm, ver Figura 28b) con una molécula aniónica (NM) y una catiónica (AM) en ausencia de un campo eléctrico. Los valores de ΔG_{DFT} se pueden consultar en el anexo A8-9. Para AM, los valores de ΔG_{DFT} fueron negativos, siendo la interacción con CA-ácido carboxílico la más negativa, seguida de

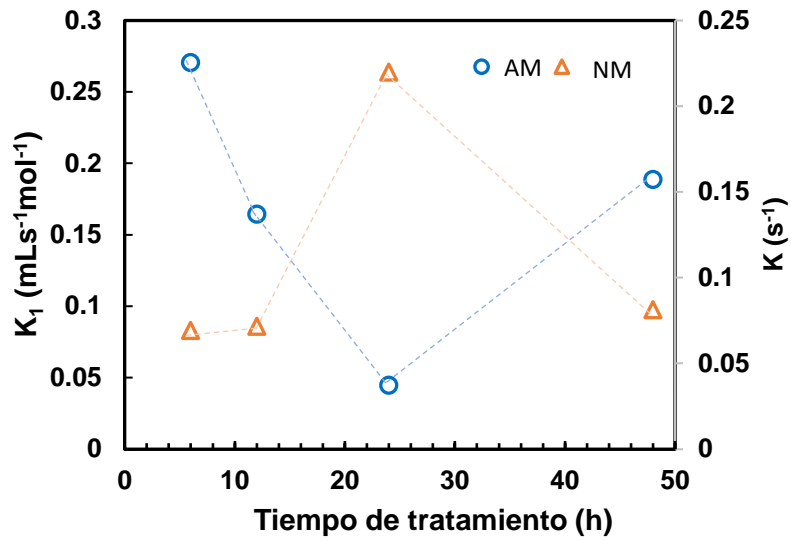
carbonilo, lactona y fenol. Esto indica que la adsorción del colorante tiene lugar espontáneamente. En el caso de NM, los valores de ΔG_{DFT} fueron ligeramente positivos, lo que indica que el proceso de adsorción no es espontáneo o que existen factores que pueden afectar la reacción [170].

Partiendo de los valores de ΔG_{DFT} y el contenido de grupos funcionales en CA en cada tiempo de oxidación, se determinó el ΔG (teórico*experimental) mediante la Ecuación 33. La Figura 34b muestra los valores de ΔG (teórico*experimental) en función del tiempo de oxidación; el ΔG (teórico*experimental) para todos los carbonos modificados muestra que el proceso de adsorción es espontáneo para AM mientras que para el NM se observa un efecto contrario. Es importante mencionar que los valores calculados de ΔG (teórico-experimental) siguen la misma tendencia que las constantes de velocidad experimentales (K1) que se muestran en la Figura 34b. Corroborando que durante el proceso de decoloración para el AM influye el proceso de adsorción a diferencia del NM [87,171].

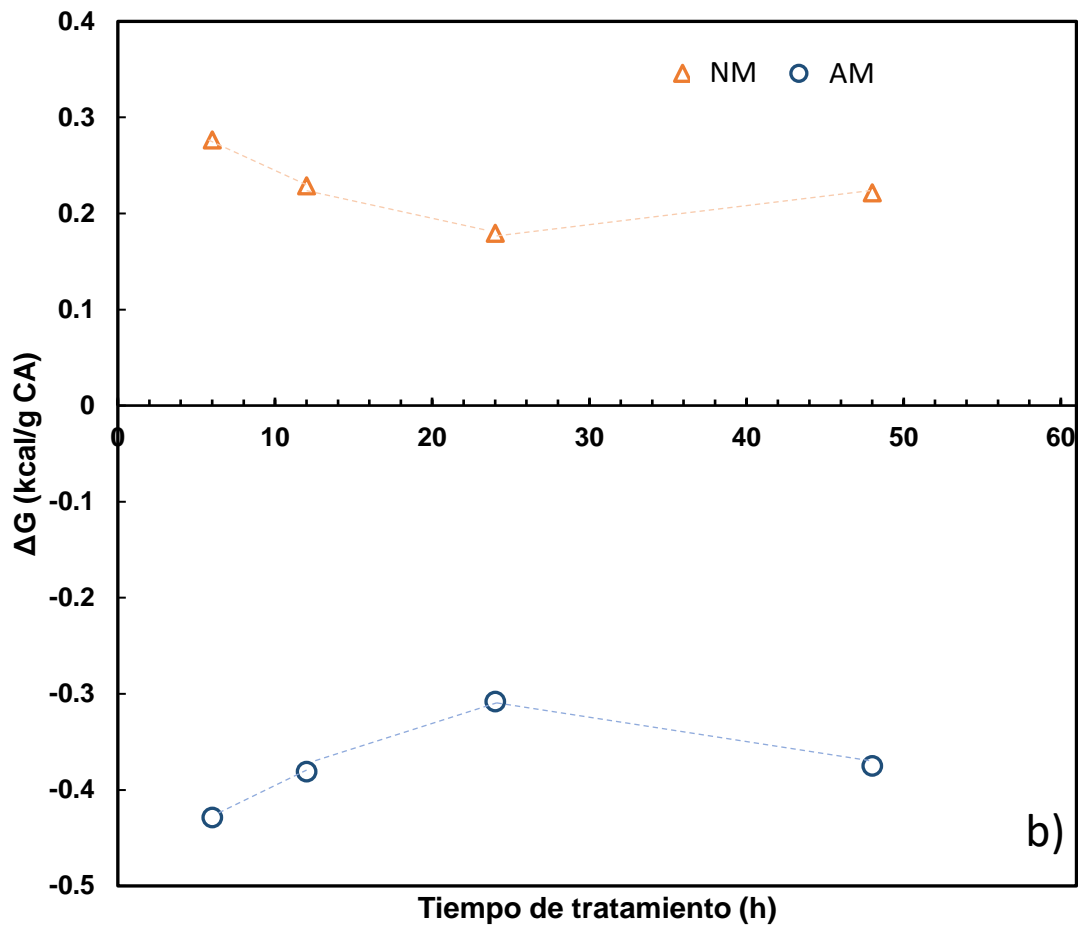
$$\Delta G_{(teorico*experimental)}$$

Ecuación 33

$$= \sum \text{Contenido de grupos funcionales} \left(\frac{\text{mol}}{\text{g CA}} \right) * \Delta G \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right)$$



a)



b)

Figura 34.- a) Constante de velocidad de Langmuir-Hinshelwood y de primer orden para AM y NM respectivamente y b) ΔG (experimental*teórico), como función por el tiempo de oxidación del CA.

La Figura 35 muestra representaciones de la superficie de carbón activado. Los modelos se realizaron mediante cálculos DFT considerando el contenido atómico de carbono y oxígeno obtenido por EDS (**A8-10**) donde se correlacionó con los diferentes grupos funcionales (los cálculos se encuentran en el **anexo A8-5**). Los mapas del potencial electrostático fueron generados para el CA modificado a 0, 24 y 48 h, Figura 35 a, b y c, respectivamente, donde se observan zonas de mayor densidad electrónica (en color rojo), densidad intermedia (en color verde) y baja densidad (en color azul). Las zonas de mayor densidad se pueden asociar con sitios donde puede tener lugar la transferencia de electrones además de una mayor polarizabilidad y/o estar cargados negativamente. Esta coloración roja se produce en las zonas donde los átomos de oxígeno se han unido a la superficie o, lo que es lo mismo, las zonas con mayor grado de oxidación. En general, a mayor grado de oxidación, la superficie del CA se polariza (mayor presencia de zonas rojas) debido a la presencia de grupos oxigenados que atraen electrones y reducen la densidad electrónica (azul) sobre los átomos de carbono conjugados. Esto corrobora que, a un tiempo de tratamiento de 24 y 48 horas la superficie cuenta con sitios activos donde se favorece el proceso de adsorción del AM y la repulsión del NM.

En la Figura 35 d y e se muestran las geometrías optimizadas obtenidas mediante DFT de la interacción entre AM o NM con el ácido carboxílico en la superficie del CA. Se observó que la molécula MB está posicionada en un plano paralelo al grupo funcional porque en el plano basal del carbono dona electrones, atrayendo a la molécula AM deficiente en electrones (al ser una molécula catiónica) e interactúa con sus orbitales p de antienlace (π^*) [49]. En caso contrario, se ha observado que existe una mayor repulsión electrostática entre el NM y el grupo funcional, lo que obliga a la molécula a flexionar su estructura, reduciendo la capacidad de adsorción del material (Figura 35e). Esto puede estar relacionado con la disminución de la capacidad de adsorción en función del tiempo (Figura 31). El AM puede interactuar con los orbitales π conjugados y los grupos funcionales diferenciales de NM. Por ejemplo, cuanto mayor sea la presencia de grupos oxigenados, el NM tendrá menos lugares donde acomodarse debido a la repulsión electrostática (Figura 35e).

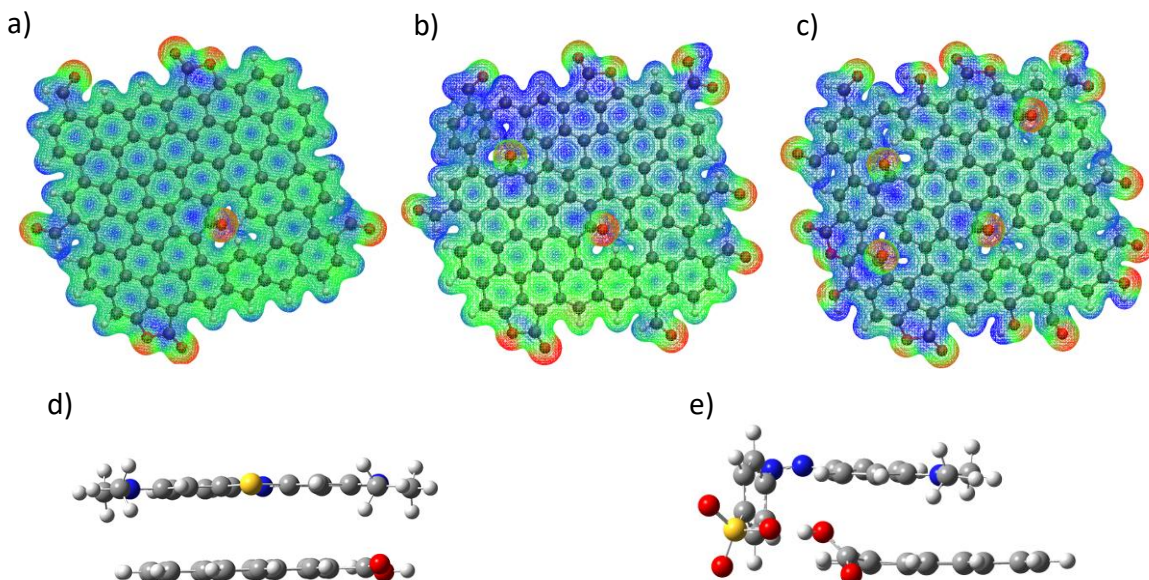


Figura 35.- Representación cualitativa de DFT al modificar el CA a a) 0 h, b) 24 h, c) 48h, interacción entre el ácido carboxílico de la superficie del CA y la molécula del d) AM y e) NM. Átomos que representan al carbono son color gris, las esferas rojas corresponden a átomos de oxígeno y las blancas corresponden a átomos de hidrogeno. La densidad electrostática se representa por el área roja, verde y azul que va de mayor a menor respectivamente.

Las interacciones entre el azul de metileno y el naranja de metilo con otros grupos funcionales se muestran en el anexo A8-11

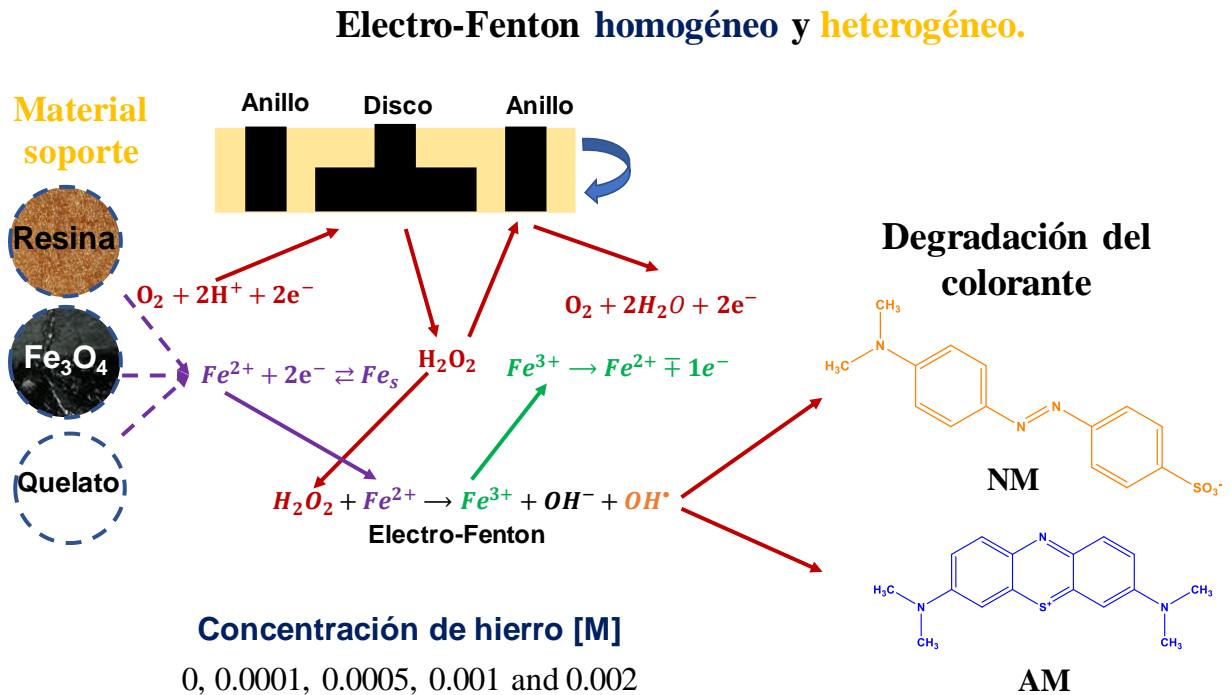
8.4.- CONCLUSIONES PARCIALES.

- El tratamiento de oxidación del CA no influye en el área electroactiva del material. Por esta razón se podría suprimir dicho tratamiento si solo se busca el incremento del área.
- La ventana de potencial donde se observa la reducción de oxígeno en los materiales de carbón va de -0.4 a -1.4 V vs Ag|AgCl, donde el número de electrones transferidos fue aproximadamente de 2 en todos los CA, favoreciendo la reacción de reducción de oxígeno para la producción de H₂O₂, pero no se observó una correlación con el tiempo de tratamiento de oxidación.
- Los resultados indicaron que no existen alteraciones significativas en la superficie del material al aumentar el tiempo de tratamiento ácido sobre carbón activado, lo que permite mantener una estructura firme, un área superficial alta y mantener la conductividad del material.

- Se observó un cambio directamente proporcional en la relación O/C, con respecto al tiempo, siendo el tratamiento a las 48 horas el que presentó una relación mayor a 0.2, lo que significa que el tratamiento ácido ataca la superficie del material y libera grupos carbonilo y fenoles en las proporciones de 0.74 y 0.26, en 48 h a partir de la oxidación de lactona y grupos carbonilo (fracción de grupo superficial: 0.62 y 0.37) en 0 h, lo cual fue confirmado por análisis FTIR, y titulación Boehm. Se presentó una aproximación en el esquema de oxidación (Figura 28c).
- Esto se validó estudiando la capacidad de adsorción de una molécula aniónica (naranja de metilo) y otra catiónica (azul de metileno), donde se observó que la adsorción de NM se ve favorecida por la afinidad a las moléculas aniónicas.
- Una vez evaluada la química superficial de los materiales, se estudió la factibilidad de producir H₂O₂ acoplando el material en un EDG, donde se validó que al aplicar -30 mA se produce la mayor cantidad de peróxido de hidrógeno con un material modificado a las 0 h. Esto permitió una cinética de primer orden para la decoloración de NM con una constante de 0.33 s⁻¹, y para AM se rige por Langmuir-Hinshelwood favorecida a las 6 h (Figura 34a), lo que permitió conocer los valores de la constante K₁, que indica que el proceso está gobernado por la adsorción del colorante y su posterior decoloración por •OH. Esta tendencia experimental es corroborada por estudios teóricos de los grupos funcionales que interactúan con los colorantes, mostrando valores de ΔG negativos para AM y positivos para NM.
- Por lo anterior, el tratamiento ácido favorece la oxidación de los grupos lactona para aumentar los grupos carbonilo y carboxílico. El material de 6 h presenta el mayor ΔG que favorece la adsorción de las moléculas, sin modificar la transferencia de electrones para realizar las reacciones electroquímicas, facilitando así la formación de peróxido de hidrógeno, que es un reactivo para el proceso electro-Fenton.
- De acuerdo con la caracterización fisicoquímica y el estudio DFT, se evidenció los grupos superficiales del CA modificado que favorecieron la afinidad del colorante AM con la superficie del material, permitiendo una mayor decoloración.

9.- PROCESO ELECTRO-FENTON HOMOGÉNEO Y HETEROGÉNEO EVALUADO POR MEDIO DE RRDE.

9.1.- RESUMEN GRÁFICO.



En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la evaluación del proceso homogéneo variando la concentración del hierro y el proceso heterogéneo al utilizar resina, magnetita y EDTA como soporte del hierro. Considerando la corriente eléctrica utilizada para la RRO en el disco del electrodo de disco-anillo rotatorio y la corriente eléctrica resultante en el anillo.

9.2- METODOLOGÍA

9.2.1.- MATERIALES

Los reactivos utilizados fueron de la marca Baker Na_2SO_4 , H_2SO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, de la marca J. B. Baker el H_2O_2 , de la marca Hycel se utilizó azul de metileno al 99% ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}_1\text{S}_1$) y naranja de metilo al 99% ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$), como material de soporte de hierro se utilizó magnetita sintetizada en el grupo de trabajo, resina de la marca Resin Tech cargada con hierro [19] y de sigma Aldrich EDTA para formar un quelato con el ion ferroso, el Ferricianuro de potasio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) de la marca Karal, un electrodo de disco anillo rotatorio y agua desionizada con una conductividad de 18.18 Mcm.

9.2.2.- DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE RRO Y OXIDACIÓN DE H_2O_2

Se armó una celda electroquímica utilizando como electrodo de trabajo el E_D y E_A del RRDE teniendo como material CV, como CE Pt y $\text{Ag}|\text{AgCl}$ como RE, además de contener 15 mL de electrolito soporte de Na_2SO_4 al 0.1 M a pH 3. Se realizó una voltamperometría cíclica, en una ventana de potencial de 2 a -2 V vs RE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s. Para identificar la señal de reducción de oxígeno, el sistema se saturó con O_2 y posteriormente con N_2 y para identificar la señal la oxidación de H_2O_2 se adicionó 5 μL de H_2O_2 al 31.8% al sistema. Para estos experimentos se utilizó el potencióstato Epsilon MT bi-potencióstato/galvanostato.

9.2.3.- DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL HIERRO EN LA CORRIENTE ASOCIADA A LA RRO

Al identificar el potencial para la reducción de oxígeno y oxidación de peróxido de hidrógeno se procedió a aplicar dichos potenciales en el RRDE, en el disco se aplicó un potencial de -1 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$ y en el anillo 1.6 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$ correspondiente al potencial de oxidación de peróxido de hidrógeno, el RRDE se colocó en la celda electroquímica como en el experimento anterior, y se agito a 1600 rpm. El primer paso fue determinar la eficiencia de la producción de peróxido de hidrógeno en presencia y ausencia del O_2 , a partir de la corriente en el disco y la corriente en el anillo de acuerdo con la Ecuación 34 [172], en cuanto al número de electrones se calcularon mediante la Ecuación 35. Para la cuantificación del efecto que causa el ion ferroso al sistema, se adiciono al electrolito 0.002 M y 0.02 M de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. El coeficiente de colección utilizado fue de 0.37 [84,172].

$$\%H_2O_2 = 100\left(\frac{2i_r}{i_dN_c + i_r}\right)$$

Ecuación 34

$$n = 4\left(\frac{i_d}{i_dN_c + i_r}\right)$$

Ecuación 35

9.2.4.- DECOLORACIÓN DE AM Y NM POR ELECTRO-FENTON HOMOGÉNEO.

Se utilizó azul de metileno y el naranja de metilo para decolorar, en la celda electroquímica descrita anteriormente, se determinó la eficiencia de producción de H₂O₂. La concentración del colorante en la solución se fue monitoreando cada 5 min, durante 30 min por medio de absorbancia. Para el AM se determinó la absorbancia a 664 nm y a 506 nm para el NM. Al evaluar el efecto de la concentración del hierro en solución se consideró su presencia y ausencia por lo que en la Tabla 9 se recopilaron las condiciones de trabajo. Donde el electrolito para todos los experimentos fue Na₂SO₄ a 0.1M.

Tabla 9.- Condiciones experimentales para evaluar el proceso Electro-Fenton homogéneo.

Nombre del experimento.	Potencial (V vs Ag AgCl)		Concentración de Hierro (M)	Concentración del Colorante (mM)	Electrolito	pH
	Disco (E _D)	Anillo (E _A)				
A	-1	1.6	-	0.02	Na ₂ SO ₄ 0.1 M	3
B	OCP	1.6	-	0.02		3
D	-1	1.6	0.001	0.02		3
C	-1	1.6	0.002	0.02		3
E	-1	1.6	0.0005	0.02		3
F	-1	1.6	0.0001	0.02		3

9.2.5.- DEGRADACIÓN DE AM Y NM POR ELECTRO-FENTON HETEROGÉNEO

La degradación del colorante se realizó de manera muy similar al experimento anterior pero ahora el hierro no se encontraba en solución, si no soportado en: resina, magnetita y acomplejado con EDTA en forma de quelato. Para poder observar cuál de los materiales suministro una cantidad apropiada de hierro al sistema se evaluó la

degradación de los colorantes, adicionalmente se realizaron experimentos donde no se aplicó el potencial para restar el efecto de la adsorción del colorante en el material donde se encuentra el hierro soportado. Los experimentos se compararon con el proceso electro-Fenton homogéneo por lo que se enlistan en la Tabla 10 las condiciones experimentales.

Tabla 10.- Condiciones experimentales para evaluar el proceso Electro-Fenton homogéneo

Número del experimento.	Potencial (V vs Ag AgCl)		Concentración de Hierro (M)	Concentración del Colorante (mM)	Electrolito	Material de soporte
	Disco (E _D)	Anillo (E _A)				
1	-1	1.6	0.002	0.02	Na ₂ SO ₄ 0.1 M	en solución
2	-1	1.6	0.0001	0.02		en solución
3	-1	1.6	0.002	0.02		Resina
4	-1	1.6	0.0001	0.02		Resina
5	-1	1.6	0.002	0.02		Magnetita
6	-1	1.6	0.0001	0.02		Magnetita
7	-1	1.6	0.002	0.02		Quelato
8	-1	1.6	0.0001	0.02		Quelato
9	0	0	0.002	0.02		Resina
10	0	0	0.0001	0.02		Resina
11	0	0	0.002	0.02		Magnetita
12	0	0	0.0001	0.02		Magnetita
13	0	0	0.002	0.02		Quelato
14	0	0	0.0001	0.02		Quelato

9.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por medio de voltamperometría cíclica del electrodo de carbón vitreo se observó una señal correspondiente a la reducción de oxígeno entre -0.5 a -0.6 V vs Ag|AgCl de acuerdo con la Figura 36a ya que, al eliminar el oxígeno presente, esta señal desapareció, además nos permitió identificar la ventana a explorar para la RRO, siendo

de 0.1 a -1.5 V vs Ag|AgCl. En la parte b de la Figura 36, se identificó el potencial de oxidación de H_2O_2 en 1.6 V vs Ag|AgCl, el cual será aplicado en el anillo del electrodo para cuantificar la producción de H_2O_2 .

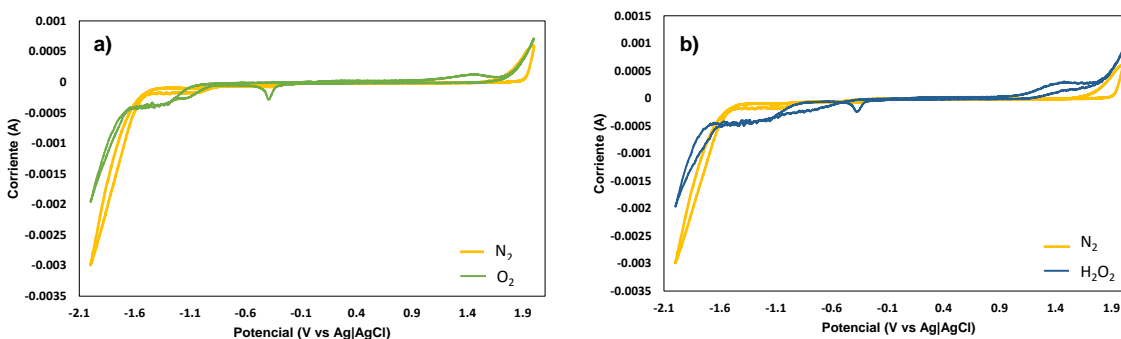


Figura 36.- Voltamperometría cíclica de a) sistema saturado con oxígeno o nitrógeno para identificar PRO, y b) sistema con H_2O_2 para evaluar su potencial de oxidación utilizando el electrodo de CV, en 0.1 M de Na_2SO_4 a pH 3, velocidad de barrido 50 mV/s a T_{amb} . Donde N_2 es un sistema saturado con nitrógeno y O_2 sistema saturado con Oxígeno y en b) se adiciono 5 ul de H_2O_2 al 31.8 %.

Al realizar la voltamperometría lineal hidrodinámica en la ventana previamente seleccionada en el E_D , y al aplicar el potencial fijo de oxidación de H_2O_2 en el E_A . Se aprecia dos mesetas en la corriente del disco, asociada a las reacciones de reducción de oxígeno, de igual manera se presenta una corriente en el anillo correspondiente a la oxidación del H_2O_2 que se ha formado en el disco Figura 37, el cálculo de los electrones transferidos en la ventana de potencial de -0.6 a -1 V vs Ag|AgCl en el E_D van de 1.5 a $3e^-$ siendo utilizados para la producción de H_2O_2 entre el 60 y 90%.

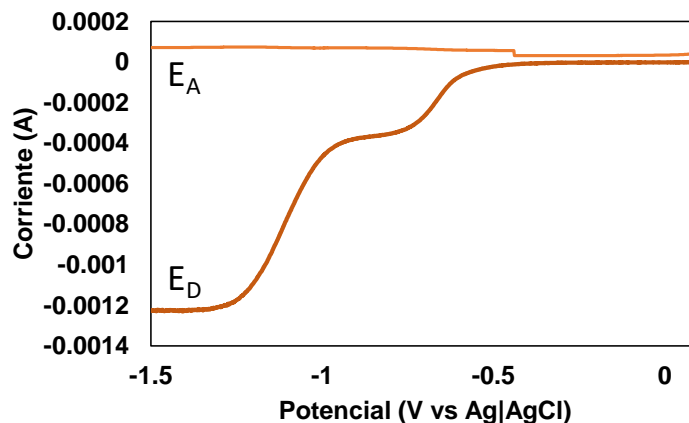


Figura 37.- a) Voltamperometría lineal hidrodinámica de la RRO, utilizando el electrodo de CV, en 0.1 M de Na₂SO₄ a pH 3, ventana de potencial de 0.1 a 1.5 V vs Ag|AgCl en el E_D y 1.6 V vs Ag|AgCl en el E_A, velocidad de barrido 10 mV/s a T_{amb}, sistema saturado con oxígeno.

Se optó por aplicar -1 V vs Ag|AgCl para la producción de H₂O₂, debido a que el número de electrones se mantiene entre 2 y 3 y se tiene buena eficiencia de producción.

Al aplicar -1 V vs Ag|AgCl en el disco (E_D) y 1.6 V vs Ag|AgCl en el E_A durante 30 min se calculó el área bajo la curva (denominada corriente) de los procesos con y sin hierro para estimar que cantidad de hierro no interfiere en el consumo de energía durante el proceso ya que, al tener un sistema saturado con oxígeno en presencia de hierro, la corriente puede utilizar para la producción de H₂O₂, la oxidación o reducción del hierro. En Tabla 11 se muestra que al ir incrementando el hierro en el sistema una parte de la corriente en el disco se utiliza para reacciones de reducción del hierro, de la misma manera en el anillo se muestra un incremento de corriente debido a la oxidación de esta especie, pero entre mayor cantidad de hierro se tendrá un consumo energético mayor.

Tabla 11.- Corriente utilizada en el electrodo de disco y anillo rotatorio en presencia y presencia de hierro

Electrodo	Contenido de hierro (M)			
	0	0.0001	0.002	0.02
Disco (E _D)	-0.7417 A	-0.7724 A	-0.9244 A	-1.3046 A
Anillo (E _A)	0.1209 A	0.0992 A	0.1274 A	2.3297 A

Visualmente se puede apreciar esta diferencia en la Figura 38a donde en ausencia de oxígeno, ambas corrientes son menores ($E_D N$ y $E_A N$) a las presentadas con el oxígeno en el medio, de la misma manera en la parte b de la figura, la corriente asociada al anillo en presencia de 0.02 M de hierro, presenta una mayor corriente referente a la oxidación del hierro por estar más disponible en la solución. A partir de lo anterior, se analizará el efecto de la cantidad y soporte del Fe en la decoloración de NM y AM, con los mismos potenciales.

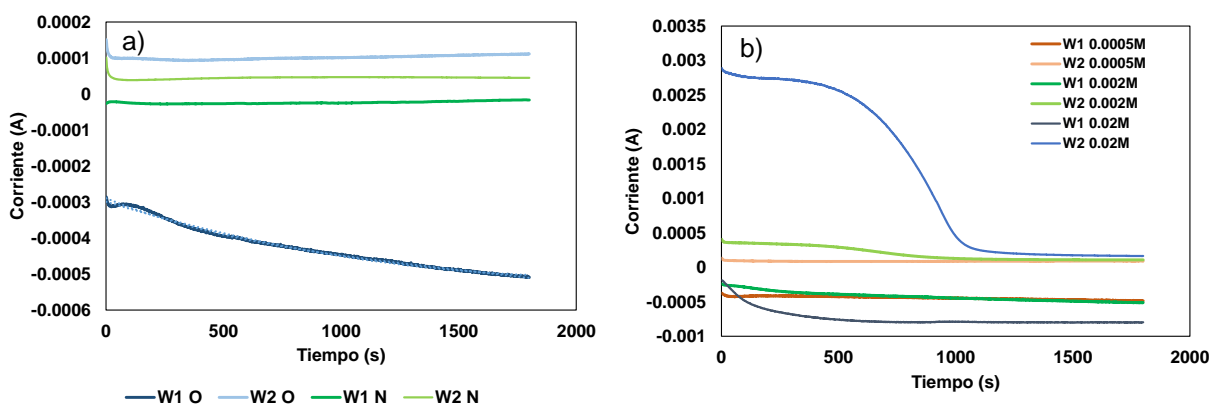


Figura 38.- Cronoamperometría hidrodinámica de los sistemas con a) sin hierro, b) 0.0005, 0.002 y 0.02 M Fe^{2+} , en 0.1 M Na_2SO_4 a pH 3, para a) saturado con O_2 o N_2 , el potencial aplicado en el disco (W1) fue de -1 V y en el anillo (W2) fue de 1.6 V vs $Ag|AgCl$.

9.3.1.- DECOLORACIÓN DE AM Y NM POR ELECTRO-FENTON HOMOGÉNEO.

Al evaluar la eficiencia para degradar AM y NM variando la cantidad de hierro, se observa Figura 39 c, que la cinética de degradación para el EF homogéneo es de primer orden con constantes de velocidad de $0.073 s^{-1}$ y $0.055 s^{-1}$ respectivamente al utilizar 0.0001 M de hierro, disminuyendo al incrementar la concentración de hierro. Además, al no utilizar hierro la constante cinética es de $0.0063 s^{-1}$ y $0.0126 s^{-1}$ para AM y NM respectivamente. Al agregar 0.0001 M de Fe se alcanzó un porcentaje de decoloración del 88,8% para AM y del 80,1% para NM en cambio a mayor cantidad de hierro el % de decoloración es menor lo que confirma que un exceso de hierro puede actuar como captador de radicales: reduciendo así la eficiencia del proceso, en la Tabla 12 se aprecia una pérdida de eficiencia del 34.2% cuando se cuenta con 0.002 m de Fe, sin embargo, es superior al

no tener hierro en el sistema.

Tabla 12.- % de decoloración del AM y NM al utilizar proceso electro-Fenton homogéneo.

Experimento	Contenido de hierro		% de decoloración	
	(M)	AM	NM	
A	-	18.6	32.5	
B	-	5.4	5.7	
C	0.002	34.6	57.3	
D	0.001	54.8	71.5	
E	0.0005	80.8	85.7	
F	0.0001	88.8	80.1	

Debido al aumento de corriente en experimentos sin colorante, sugiere que la RRO y la regeneración de hierro (Fe^{3+} a Fe^{2+}) ocurran simultáneamente en el disco, resultando que solamente una pequeña cantidad de H_2O_2 llega al anillo ya que ha reaccionado con Fe^{2+} .

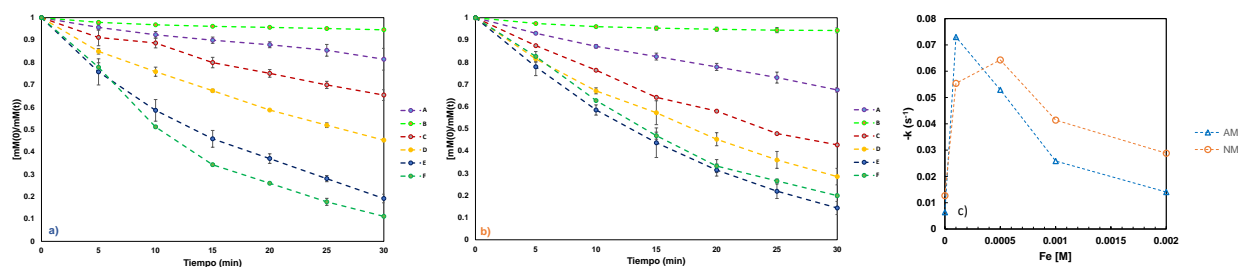


Figura 39.- Curvas de decoloración a) AM, b) NM utilizando el proceso electro-Fenton homogéneo con A) sin hierro, B) sin hierro aplicando el OCP en el disco, C) 0.001 M de Fe, D) 0.002 M de Fe, E) 0.0005 M de Fe y F) 0.0001M de Fe y c) constante cinéticas de primer orden de la degradación de AM y NM. Aplicando 1.6 V vs Ag|AgCl y en el disco -1 V vs Ag|AgCl. Concentración del colorante 0.02 M, en 0.1 M de Na_2SO_4 a pH

3.

9.3.2.- DEGRADACIÓN DE AM Y NM POR ELECTRO-FENTON HETEROGÉNEO

Por otro lado, cuando existe un proceso EF heterogéneo, la superficie donde se coloca el hierro puede actuar como adsorbente del colorante, en este caso el material que presenta una mayor adsorción para el AM y NM es la resina, siendo una resina catiónica por lo que el AM se adsorbe preferentemente.

Al evaluar la decoloración utilizando Fe_3O_4 , resina con hierro y EDTA, para el NM la adsorción fue del 5.3 % para la resina cuando se tiene 0.002 M de hierro, aumentando al 76.1 % al ser utilizado en el proceso electro-Fenton como material soporte, por lo que el 71.8 % se asocia al proceso. Referente a la Magnetita y al quelato no presentan adsorción, por lo que la decoloración corresponde a la disponibilidad del hierro proporcionada por la superficie. El material que presenta mayor % de decoloración fue la Resina, seguida por el quelato y por último la Magnetita, de la misma manera la constante cinética de degradación disminuye y se aprecian en la siguiente tabla.

Tabla 13.- % de decoloración del AM y NM utilizando el proceso electro-Fenton heterogéneo, así como la constante cinética de primer orden de la degradación de los colorantes.

No. de experimento	Concentración de hierro (M)	Material soporte	% de decoloración		Constante cinética de degradación -k (s ⁻¹)	
			AM	NM	AM	NM
1	0.002	NA	34.60	57.25	0.0141	0.0288
2	0.0001	NA	88.84	80.12	0.0730	0.0554
3	0.002	Magnetita	43.49	24.97	0.0192	0.0490
4	0.0001	Magnetita	25.72	32.60	0.0100	0.0498
5	0.002	Resina	94.09	76.18	0.0702	0.0095
6	0.0001	Resina	86.85	77.90	0.0802	0.0128
7	0.002	Quelato	28.76	35.07	0.0110	0.0150
8	0.0001	Quelato	63.05	60.34	0.0338	0.0322
9	0.002	Resina	49.09	5.33	-	-
10	0.0001	Resina	3.95	0.59	-	-
11	0.002	Magnetita	0.71	0.13	-	-
12	0.0001	Magnetita	0.18	-	-	-
13	0.002	Quelato	-	-	-	-
14	0.0001	Quelato	-	-	-	-

El mayor inconveniente al utilizar la resina como material soporte es que al intercambiar el hierro en la solución este no regresa a la estructura de la resina, por lo que se considera queda en la solución como Fe²⁺ y después de estar en contacto con la el H₂O₂ queda como Fe³⁺, durante el proceso, la resina ha intercambiado el ion Fe²⁺ pero también adsorbe el colorante ocupando los sitios activos del material.

9.4.- CONCLUSIONES PARCIALES.

- El potencial de reducción de oxígeno en el sistema hidrodinámico se determinó en -1 V vs Ag|AgCl en el E_D y el potencial de oxidación del H₂O₂ se identificó en el E_A (material CV) a 1.6 V vs Ag|AgCl, por lo tanto, el número de electrones transferidos para la RRO fue de 1.5 a 3 en una ventana de potencial de -0.6 a -1 V vs Ag|AgCl.

- El E_D presenta un incremento de la corriente al agregar hierro al sistema, asociada a la regeneración del ion ferroso, lo que significa que en la superficie del electrodo se llevan a cabo ambas reacciones.
- Para el proceso electro-Fenton homogéneo las constantes cinéticas fueron de primer orden con respecto a concentración de hierro y el % de decoloración se incrementó al tener menores cantidades de hierro en el sistema, en consecuencia, el consumo energético es menor al obtener una mayor eficiencia en el proceso.
- En cuanto el proceso electro-Fenton heterogéneo se vio favorecido cuando se utilizó resina como soporte de hierro, sin embargo, los iones ferrosos se intercambian con los sodios y colorantes en solución, lo que hace que se encuentren disponibles para la reacción. Sin embargo, al pasar a iones férricos estos se quedan en la solución y no se intercambia nuevamente con la resina ya que los sitios activos donde se encontraban inicialmente se encuentran ocupados.
- Durante los experimentos se observó una mayor decoloración de AM derivando de la polarización del electrodo con carga contraria a la molécula, afirmando los resultados del capítulo 8.

10.- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS GENERALES.

10.1- CONCLUSIONES.

- En relación con las implicaciones que conlleva el proceso electro-Fenton, los materiales como TC, EC y FC son una excelente alternativa para ser utilizados como cátodos en reactores electroquímicos para el tratamiento de agua. De eso se desprende la finalidad del electrodo ya que presentan buena producción de H_2O_2 y capacidad para electro-adsorber el hierro, de esta manera se podría maximizar la eficiencia de la producción de radicales hidroxilos.
- Actualmente la búsqueda para mejorar procesos ya eficientes en el tratamiento de agua ha permitido evaluar el proceso electro-Fenton desde su optimización cuando es un proceso homogéneo, buscando la disminución del consumo energético y el uso reactivos. Del mismo modo en los procesos heterogéneos se buscan obtener un material eficiente que proporcione el ion ferroso sin la producción de lodos. Y en virtud de los resultados, a menores concentraciones de hierro en solución se maximiza la decoloración del AM y NM. Además, el proceso electro-Fenton heterogéneo, teniendo como electro-adsorbente del hierro a la esponja de carbón, es una alternativa favorable para evitar la producción de lodos durante el proceso.
- Aunado a esto, el CA sigue siendo una alternativa muy rentable para ser utilizado en reactores empacados, debido a su alta área superficial que permite adsorber compuestos, y a su fácil manejo como empaque de carbón polarizado. Sin embargo, se encontró que, al modificarlo cambiamos la química superficial y favorecemos la formación de grupos oxigenados. Por ello el CA modificado con ácido nítrico durante 6 horas favoreció la degradación del AM al proporcionar sitios activos para la adsorción del colorante. Así como para la producción de radicales ya que también se presentó una alta eficiencia de decoloración durante el uso de ese electrodo. Sin embargo, no es el mejor material para la degradación del NM debido a que el colorante no se adsorbe y solo se degrada por la producción de radicales hidroxilos en el seno de la solución.
- Fue posible entender que la carga superficial derivada de la polarización eléctrica o los grupos superficiales del material influye directamente en el proceso de decoloración del colorante debido a la atracción o repulsión de este con la superficie. Además de la atracción o repulsión del colorante, en la superficie eléctricamente polarizada se llevaron a cabo la RRO y electro-adsorción de iones ferrosos, lo que dio como resultado un incremento en la decoloración de los colorantes.

10.2.- PERSPECTIVAS

- Atendiendo estas consideraciones, es necesario seguir estudiando con mayor profundidad la interacción de los materiales de carbón con los iones de hierro para determinar qué características de la EC favorece la electroadsorción de iones ferrosos.
- Falta cuantificar la producción de radicales hidroxilos en los procesos de electroadsorción de iones ferrosos al aplicar el potencial de la RRO, la cual se puede hacer utilizando la cumarina.
- Es necesario revisar alternativas para insertar en la superficie de la EC hierro en su estado de oxidación 2+, para que al momento de ser utilizado en los procesos de electroadsorción el hierro suministre el hierro necesario para la reacción de Fenton y no se tenga que agregar en la solución.
- Es necesario utilizar una molécula con carga neutra en los siguientes experimentos de RRDE para eliminar el efecto de atracción con la superficie, donde se pretende observar la energía necesaria para que se lleven a cabo las reacciones de RRO y la electroadsorción del hierro.
- Durante los experimentos de RRDE para la degradación de colorantes modelo solo se utilizó una velocidad de barrido (1600 rpm), sin embargo, tener las constantes cinéticas de degradación a diferentes velocidades, sentara las bases para posibles reactores giratorios.

11.- REFERENCIAS.

- [1] J. de. Legube, B, Karpel Vel Leitner, N, & Laat, (2002) 13–21.
- [2] Y. Zhang, M.M. Gao, X.H. Wang, S.G. Wang, R.T. Liu, *Electrochim. Acta* 182 (2015) 73–80.
- [3] Y. Ma, H. Wang, S. Ji, J. Goh, H. Feng, R. Wang, *Electrochim. Acta* 133 (2014) 391–398.
- [4] K. Kakaei, M.D. Esrafil, A. Ehsani, *Interface Sci. Technol.* 27 (2019) 203–252.
- [5] M.I. Awad, M.M. Saleh, T. Ohsaka, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 251–258.
- [6] X. Chu, K. Kinoshita, *Mater. Sci. Eng. B* 49 (1997) 53–60.
- [7] V. V. Strelko, S.S. Stavitskaya, N.N. Tsyba, A.A. Lysenko, S. V. Zhuravskii, V.E. Goba, *Russ. J. Appl. Chem.* 80 (2007) 389–396.
- [8] K. Horita, Y. Nishibori, T. Ohshima, *Carbon N. Y.* 34 (1996) 217–222.
- [9] Y. Wang, S. Zuo, Y. Liu, *Electrochim. Acta* 263 (2018) 465–473.
- [10] O. Sufiani, J. Elisadiki, R.L. Machunda, Y.A.C. Jande, *J. Electroanal. Chem.* 848 (2019).
- [11] M.A. Oturan, J.-J. Aaron, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 2577–2641.
- [12] C. Zuo, L. Li, W. Chen, Z. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 554 (2021) 149546.
- [13] Y. Zhu, R. Zhu, Y. Xi, J. Zhu, G. Zhu, H. He, *Appl. Catal. B Environ.* 255 (2019) 117739.
- [14] L.Z. Huang, M. Zhu, Z. Liu, Z. Wang, H.C.B. Hansen, *J. Hazard. Mater.* 364 (2019) 39–47.
- [15] P. V Nidheesh, N. Oturan, M.A. Oturan, (2017) 85–110.
- [16] M. Sun, X.R. Ru, L.F. Zhai, *Appl. Catal. B Environ.* 165 (2015) 103–110.
- [17] E. Brillas, *Sci. Total Environ.* 819 (2022) 153102.
- [18] S. Xavier, R. Gandhimathi, P.V. Nidheesh, S.T. Ramesh, *Desalin. Water Treat.* 53 (2015) 109–118.

- [19] M.L. Salazar-López, Desarrollo de Una Tecnología Electro-Fenton de Tratamiento de Agua Superficial Mediante Un Dispositivo Móvil Alimentado Por Energía Solar, de Centro de investigación y desarrollo tecnologico en electroquimica, 2019.
- [20] J. Ramírez, L.A. Godínez, M. Méndez, Y. Meas, F.J. Rodríguez, J. Appl. Electrochem. 40 (2010) 1729–1736.
- [21] V.K. Nguyen, Y. Ahn, J. Environ. Manage. 211 (2018) 36–41.
- [22] Y. Xu, Z. Zhong, X. Zeng, Y. Zhao, W. Deng, Y. Chen, Appl. Sci. 13 (2023).
- [23] L.G.A.M. Josué Manuel Perea Jiménez, Geomimet 339 (2019).
- [24] L.G.A.M. Diana A. Medina Gonzalez, Geomimet 339 (2019).
- [25] A.M. Gholizadeh, M. Zarei, M. Ebratkhahan, A. Hasanzadeh, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 104999.
- [26] Y.J. Choe, J. Kim, J.Y. Byun, S.H. Kim, Catal. Today 359 (2021) 16–22.
- [27] K. Liu, J.C.C. Yu, H. Dong, J.C.S. Wu, M.R. Hoffmann, Environ. Sci. Technol. 52 (2018) 12667–12674.
- [28] I. Robles, E. Becerra, J.A. Barrios, C. Maya, B. Jiménez, F.J. Rodríguez-Valadez, F. Rivera, J.D. García-Espinoza, L.A. Godínez, Chemosphere 250 (2020) 1–10.
- [29] W. Zhou, X. Meng, J. Gao, A.N. Alshwabkeh, Chemosphere 225 (2019) 588–607.
- [30] A.R. Silva Olaya, (2012) 86.
- [31] D. Antipin, M. Risch, Electrochem. Sci. Adv. (2022).
- [32] J. Liang, M. Hassan, D. Zhu, L. Guo, X. Bo, J. Colloid Interface Sci. 490 (2017) 576–586.
- [33] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, Nat. Mater. 10 (2011) 780–786.
- [34] Z. Lu, G. Chen, S. Siahrostami, Z. Chen, K. Liu, J. Xie, L. Liao, T. Wu, Di. Lin, Y. Liu, T.F. Jaramillo, J.K. Nørskov, Y. Cui, Nat. Catal. 1 (2018) 156–162.
- [35] M.H.M.T. Assumpção, R.F.B. De Souza, D.C. Rascio, J.C.M. Silva, M.L. Calegaro, I. Gaubeur, T.R.L.C. Paixão, P. Hammer, M.R.V. Lanza, M.C. Santos, Carbon N.

- Y. 49 (2011) 2842–2851.
- [36] J. Maruyama, K.I. Sumino, M. Kawaguchi, I. Abe, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 3115–3121.
- [37] H. Zhang, K. Lv, B. Fang, M.C. Forster, R. Dervişoğlu, L.B. Andreas, K. Zhang, S. Chen, *Electrochim. Acta* 292 (2018) 942–950.
- [38] J.F. Pérez, C. Sáez, J. Llanos, P. Cañizares, C. López, M.A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 12588–12595.
- [39] J.F. Pérez, J. Llanos, C. Sáez, C. López, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, *J. Clean. Prod.* 211 (2019) 1259–1267.
- [40] F. Yu, M. Zhou, X. Yu, *Electrochim. Acta* 163 (2015) 182–189.
- [41] Z. Lu, G. Chen, S. Siahrostami, Z. Chen, K. Liu, J. Xie, L. Liao, T. Wu, D. Lin, Y. Liu, T.F. Jaramillo, J.K. Nørskov, Y. Cui, *Nat. Catal.* 1 (2018) 156–162.
- [42] A. Rana, N. Baig, T.A. Saleh, *J. Electroanal. Chem.* 833 (2019) 313–332.
- [43] L. Zhou, M. Zhou, Z. Hu, Z. Bi, K.G. Serrano, *Electrochim. Acta* 140 (2014) 376–383.
- [44] A.L. Ahmad, M.M. Loh, J.A. Aziz, *Dye. Pigment.* 75 (2007) 263–272.
- [45] J. Miao, H. Zhu, Y. Tang, Y. Chen, P. Wan, *Chem. Eng. J.* 250 (2014) 312–318.
- [46] L. Zhou, Z. Hu, C. Zhang, Z. Bi, T. Jin, M. Zhou, *Sep. Purif. Technol.* 111 (2013) 131–136.
- [47] C. Gao, N. Wang, S. Peng, S. Liu, Y. Lei, X. Liang, S. Zeng, H. Zi, *Electrochim. Acta* 88 (2013) 193–202.
- [48] G. Xia, Y. Lu, H. Xu, *Electrochim. Acta* 158 (2015) 390–396.
- [49] J.C. Moreno-Piraján, L.F. Navarrete, L. Giraldo, V. García, *Inf. Tecnol.* 18 (2007) 71–80.
- [50] A. Hassani, A.R. Khataee, *Activated Carbon Fiber for Environmental Protection*, Elsevier Ltd., 2016.
- [51] J.A. Bañuelos, F.J. Rodríguez, J. Manríquez Rocha, E. Bustos, A. Rodríguez, J.C.

- Cruz, L.G. Arriaga, L.A. Godínez, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 7927–7933.
- [52] J.A. Bañuelos, O. García-Rodríguez, F.J. Rodríguez-Valadez, J. Manríquez, E. Bustos, A. Rodríguez, L.A. Godínez, *J. Appl. Electrochem.* 45 (2015) 523–531.
- [53] J.M. Peralta-Hernández, L.A. Godínez, *Chem. Soc. J. Mex. Chem. Soc* 58 (2014) 348–355.
- [54] A.I.Z. Guzmán, *Uso de Catalizadores Carbón-Fe En Un Proceso Acoplado Con Electrogenación de H₂O₂ in Situ Como Estrategia de Tratamiento de Aguas Contaminadas Con Compuestos Orgánicos*, Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, S. C., 2018.
- [55] J.I. Colades, M.D.G. de Luna, M.F.N. Secondes, C.-P. Huang, *Process Saf. Environ. Prot.* (2018).
- [56] M. Hernández, A. Otero, J. Falcón, Y. Yperman III, *Rev. Cuba. Quím* 29 (2017) 2224–5421.
- [57] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 937–950.
- [58] Antonio Doménech-Carbó, *Electrochemistry of Porous Materials*, 2010.
- [59] F.M. Martín, *El Carbón Vegetal Propiedades y Obtención.*, Agroguías mundi-prensa., España, 1989.
- [60] P.R. Estupiñan, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, *Afinidad* 71 (2014) 49–56.
- [61] A. Ahmadpour, D.D. Do, *Carbon N. Y.* 34 (1996) 471–479.
- [62] R. Santoyo-Cisneros, J.R. Rangel-Mendez, J.L. Nava, E.R. Larios-Durán, L.F. Chazaro-Ruiz, *J. Hazard. Mater.* 392 (2020).
- [63] F.J.M.H. M. Á. Álvarez Merino, F. Carasco Marin, *Desarrollo y Aplicaciones de Materiales Avanzados de Carbón*, 2014.
- [64] A.K.T. Arce, *Valorización Integral de Cáscaras de Naranja Mediante Extracción de Pectina y Elaboración de Carbón Activado.*, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C., 2017.
- [65] E.V. Alvarez, *Modificación de Carbón Activado Con La(III) Para La Remoción de Fluoruros Del Agua*, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica,

- A.C, 2014.
- [66] A.A. Abdulrasheed, A.A. Jalil, S. Triwahyono, M.A.A. Zaini, Y. Gambo, M. Ibrahim, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 94 (2018) 1067–1085.
- [67] K. Kato, K. Kano, T. Ikeda, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1449.
- [68] Y.Y. García-Guel, E.M. Múzquiz-Ramos, J.C. Ríos-Hurtado, *TIP Rev. Espec. En Ciencias Químico-Biológicas* 22 (2019) 1–16.
- [69] T.X. Huong Le, M. Bechelany, M. Cretin, *Carbon N. Y.* 122 (2017) 564–591.
- [70] M. Inagaki, J. Qiu, Q. Guo, *Carbon N. Y.* 87 (2015) 128–152.
- [71] J. Chen, J. Xu, S. Zhou, N. Zhao, C.P. Wong, *Nano Energy* 25 (2016) 193–202.
- [72] A.J. Bard, L.R. Faulkner, E. Swain, C. Robey, *Fundamentals and Applications*, n.d.
- [73] S.U. D. PLETCHER, Department of Chemistry, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, 1997.
- [74] A.M. Salvador Alegret, Manel del Valle, *Sensores Electroquímicos Introducción a Los Quimiosensores y Biosensores : Curso Teórico-Práctico*, 2004.
- [75] D.C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, 2003.
- [76] E. Flores B., *Rev. Química* 9 (1995) 165–172.
- [77] F. Si, Y. Zhang, L. Yan, J. Zhu, M. Xiao, C. Liu, W. Xing, J. Zhang, *Electrochemical Oxygen Reduction Reaction*, Elsevier B.V., 2014.
- [78] W. Cai, X. Zhao, C. Liu, W. Xing, J. Zhang, *Electrode Kinetics of Electron-Transfer Reaction and Reactant Transport in Electrolyte Solution*, Elsevier B.V., 2014.
- [79] C. Du, Y. Sun, T. Shen, G. Yin, J. Zhang, *Applications of RDE and RRDE Methods in Oxygen Reduction Reaction*, Elsevier B.V., 2014.
- [80] K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.* 515 (2001) 101–112.
- [81] M.C. Jennifer, A. Bañuelos, *Tratamiento de Agua Contaminada Mediate El Uso de Un Electrodo Tridimensional de Carbón Activado y/o Modificado Con Hierro Acoplado a Un Proceso Fenton Electroquímico*, Centro de Investigacion y

- Desarrollo en Electroquímica, S. C., 2015.
- [82] R.K. Singh, R. Devivaraprasad, T. Kar, A. Chakraborty, M. Neergat, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F489–F498.
- [83] Y. Liu, X. Quan, X. Fan, H. Wang, S. Chen, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 6837–6841.
- [84] R. Zhou, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, *ACS Catal.* 6 (2016) 4720–4728.
- [85] K. Kakaei, M.D. Esrafil, A. Ehsani, in: Elsevier (Ed.), *Graphene Surf., Interface Science and Technology*, 2019, pp. 203–252.
- [86] D.W. O'Sullivan, M. Tyree, *Int. J. Chem. Kinet.* 39 (2007) 457–461.
- [87] J. He, X. Yang, B. Men, D. Wang, *J. Environ. Sci. (China)* 39 (2016) 97–109.
- [88] R. Ameta, A. K. Chohadia, A. Jain, P.B. Punjabi, in: *Adv. Oxid. Process. Waste Water Treat.*, Elsevier, 2018, pp. 49–87.
- [89] A. Chmayssem, S. Taha, D. Hauchard, *Electrochim. Acta* 225 (2017) 435–442.
- [90] C. Badellino, C.A. Rodrigues, R. Bertazzoli, 137 (2006) 856–864.
- [91] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 557–572.
- [92] A. Macías-García, M. Gómez Corzo, M. Alfaro Domínguez, M. Alexandre Franco, J. Martínez Naharro, *J. Hazard. Mater.* 328 (2017) 46–55.
- [93] X. Liu, J. Wang, *Prog. Nucl. Energy* 133 (2021) 103628.
- [94] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, *Catal. Commun.* 9 (2008) 82–84.
- [95] K.A. Connors, *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, 1990, Alemania, 1990.
- [96] D.O. Morán, *Modificación Química de Carbones Activados Con Ácidos Minerales*, Universidad de extremadura, 2016.
- [97] H.P. Boehm, *Adv. Catal.* 16 (1966) 179–274.
- [98] S.E.W. Norman B. Colthup, Lawrence H. Daly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 1990.

- [99] E.E.M.- Héctor Hernández Albañil, *Mecánica de Fractura y Análisis de Falla*, 2002.
- [100] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, M.A. Atieh, *Ceram. Int.* 45 (2019) 14439–14448.
- [101] G. Newcombe, R. Hayes, M. Drikas, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 78 (1993) 65–71.
- [102] L.A.R.C. (PICYT-CIDETQ), *Preparación y Caracterización de Materiales Adsorbentes a Partir de Cáscaras de Frutas Para Su Uso En La Remosion de Metales y Aplicación a Procesos Ambientales*, Universidad de Granada y PICYT-CIDETEQ, 2018.
- [103] M. Gineys, R. Benoit, N. Cohaut, F. Béguin, S. Delpoux-Ouldriane, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 1–12.
- [104] A. Arrocha Arcos, M. Miranda Hernández, *Boletín Del Grup. Español Del Carbón* (2017) 10–14.
- [105] Z. Jiao, Q. Wu, J. Qiu, *Mater. Des.* 154 (2018) 239–245.
- [106] Q. Wei, Z. Chen, Y. Cheng, X. Wang, X. Yang, Z. Wang, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 574 (2019) 221–227.
- [107] S.L. Goertzen, K.D. Thériault, A.M. Oickle, A.C. Tarasuk, H.A. Andreas, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 1252–1261.
- [108] W. Zhou, L. Rajic, L. Chen, K. Kou, Y. Ding, X. Meng, Y. Wang, B. Mulaw, J. Gao, Y. Qin, A.N. Alshawabkeh, *Electrochim. Acta* 296 (2019) 317–326.
- [109] G. Castellar, E. Angulo, A. Zambrano, D. Charris, *Rev. U.D.C.A Actual. Divulg. Científica* 16 (2013) 263–271.
- [110] K. Mahmoudi, N. Hamdi, A. Kriaa, E. Srasra, *Russ. J. Phys. Chem. A* 86 (2012) 1294–1300.
- [111] S. Rattanapan, J. Srikram, P. Kongsune, *Energy Procedia* 138 (2017) 949–954.
- [112] O. Üner, *Mater. Chem. Phys.* 237 (2019) 121858.
- [113] S. Wang, *Dye. Pigment.* 76 (2008) 714–720.
- [114] C. Zhang, Y. Jiang, Y. Li, Z. Hu, L. Zhou, M. Zhou, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 455–

- [115] J. Collins, T. Ngo, D. Qu, M. Foster, Carbon N. Y. 57 (2013) 174–183.
- [116] F. Martínez, I. Pariente, C. Brebou, R. Molina, J.A. Melero, D. Bremner, D. Mantzavinos, J. Chem. Technol. Biotechnol. 89 (2014) 1182–1188.
- [117] Y.Y. García-Guel, E.M. Múzquiz-Ramos, J.C. Ríos-Hurtado, A. Moreno-Santos, S.E. Flores-Villaseñor, G.B. Escalante-Ibarra, Heliyon 8 (2022) 1–6.
- [118] A.I.Z. Guzmán, Uso de Catalizadores Carbon-Fe En Un Rociendo Acoplado Con Electrogeneración de H₂O₂ in Situ Como Estrategia de Tratamiento de Aguas Contaminadas Con Compuestos Orgánicos., Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., 2018.
- [119] B. Miranda-Alcántara, F. Castañeda-Záldívar, L. Ortiz-Frade, R. Antaño, F.F. Rivera, J. Electroanal. Chem. 901 (2021).
- [120] M. Sultana, M.H. Rowanok, M. Sabrin, M.H. Rahaman, S.M.N. Alam, Clean. Eng. Technol. 6 (2022) 100382.
- [121] K. Kierzek, G. Gryglewicz, Molecules 25 (2020).
- [122] Y. Xue, M. Cao, J. Gao, Y. Gui, J. Chen, P. Liu, F. Ma, Y. Yan, M. Qiu, Sep. Purif. Technol. 255 (2021) 117753.
- [123] APHA-AWWA-WPCF, Métodos Normalizados Para El Análisis de Aguas Potables y Residuales, 17 Edition, Diaz de Santos, S.A., Madrid (españa), 1992.
- [124] S. Li, L. Huang, H. Zhang, Z. Huang, Q. Jia, S. Zhang, Appl. Surf. Sci. 540 (2021) 148386.
- [125] S. Chen, J. Zhang, C. Zhang, Q. Yue, Y. Li, C. Li, Desalination 252 (2010) 149–156.
- [126] E. Blanchet, B. Erable, M.L. De Solan, A. Bergel, Electrochem. Commun. 66 (2016) 38–41.
- [127] S. Kovačič, B. Schafzahl, N.B. Matsko, K. Gruber, M. Schmuck, S. Koller, S.A. Freunberger, C. Slugovc, ACS Appl. Energy Mater. 5 (2022) 14381–14390.
- [128] Y. Geng, Y. Song, M. Zhong, J. Shi, Q. Guo, L. Liu, Mater. Lett. 64 (2010) 2673–

2675.

- [129] A.I. Zárate-Guzmán, J. Manríquez-Rocha, R. Antaño-López, F.J. Rodríguez-Valadez, L.A. Godínez, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) E460–E465.
- [130] I. Robles, G. Moreno-Rubio, J.D. Garcíá-Espinoza, C. Martínez-Sánchez, A. Rodríguez, Y. Meas-Vong, F.J. Rodríguez-Valadez, L.A. Godínez, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020).
- [131] M. Gara, R.G. Compton, *New J. Chem.* 35 (2011) 2647–2652.
- [132] K.M. Nair, V. Kumaravel, S.C. Pillai, *Chemosphere* 269 (2021) 129325.
- [133] A.I. Zárate-Guzmán, J. Manríquez-Rocha, R. Antaño-López, F.J. Rodríguez-Valadez, L.A. Godínez, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) E460–E465.
- [134] R. Ma, G. Lin, Y. Zhou, Q. Liu, T. Zhang, G. Shan, M. Yang, J. Wang, *Npj Comput. Mater.* 5 (2019).
- [135] M. Pakuła, S. Biniak, A. Świątkowski, *Langmuir* 14 (1998) 3082–3089.
- [136] J. Pan, L. Zhou, H. Chen, X. Liu, C. Hong, D. Chen, B. Pan, *J. Hazard. Mater.* 418 (2021) 126300.
- [137] Y. Deng, R. Zhao, *Curr. Pollut. Reports* 1 (2015) 167–176.
- [138] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poullos, M.A. Rodrigo, *J. Environ. Manage.* 195 (2017) 93–99.
- [139] C. Zaharia, D. Suteu, A. Muresan, R. Muresan, A. Popescu, *Environ. Eng. Manag. J.* 8 (2009) 1359–1369.
- [140] J. Anotai, M.C. Lu, P. Chewpreecha, *Water Res.* 40 (2006) 1841–1847.
- [141] Z. Qiang, J.H. Chang, C.P. Huang, *Water Res.* 37 (2003) 1308–1319.
- [142] Z.L. Shi, F.M. Liu, S.H. Yao, Xinxing Tan *Cailiao/New Carbon Mater.* 26 (2011) 299–306.
- [143] J. An, N. Li, Q. Zhao, Y. Qiao, S. Wang, C. Liao, L. Zhou, T. Li, X. Wang, Y. Feng, *Water Res.* 164 (2019) 114933.
- [144] S.S. Kocha, K. Shinozaki, J.W. Zack, D.J. Myers, N.N. Kariuki, T. Nowicki, V.

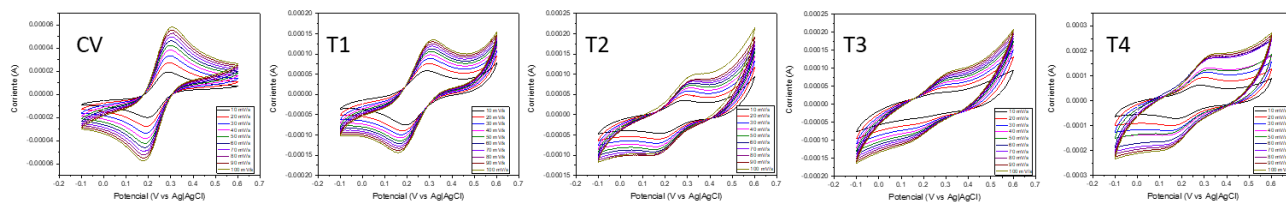
- Stamenkovic, Y. Kang, D. Li, D. Papageorgopoulos, *Electrocatalysis* 8 (2017) 366–374.
- [145] F. Yusoff, K. Suresh, W.M. Khairul, M.S. Noorashikin, *Russ. J. Phys. Chem. A* 95 (2021) 834–842.
- [146] F.J. Maldonado-Hódar, S. Morales-Torres, A.F. Pérez-Cadenas, Carrasco-Marí, F. N, *Boletín Del Grup. Español Del Carbón* 20 (2011) 10–15.
- [147] M.A. Fulazzaky, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 12 (2019).
- [148] L.G. Cañado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M.A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 1–4.
- [149] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J. V Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, *Gaussian 16 Revision A.03*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2016.
- [150] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372–1377.
- [151] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1456–1465.
- [152] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654–3665.
- [153] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 724–728.
- [154] A. V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6378–6396.

- [155] G.A. Espinosa, Activación y Caracterización de Materiales Nanoestructurados (CNx y CST): Remoción de Cadmio, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., 2005.
- [156] A.F. Rojas-González, J.M. Barraza-Burgos, 17 (2013) 41–57.
- [157] Z.R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S.D. Gardner, C.U. Pittman, Carbon N. Y. 37 (1999) 1785–1796.
- [158] W. Yan, S. Li, C. Fan, S. Deng, Fuel 204 (2017) 40–46.
- [159] C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, Carbon N. Y. 38 (2000) 1995–2001.
- [160] J.J. Ternero-Hidalgo, J.M. Rosas, J. Palomo, M.J. Valero-Romero, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Carbon N. Y. 101 (2016) 409–419.
- [161] Z. Li, H. Hanafy, L. Zhang, L. Sellaoui, M. Schadeck Netto, M.L.S. Oliveira, M.K. Seliem, G. Luiz Dotto, A. Bonilla-Petriciolet, Q. Li, Chem. Eng. J. 388 (2020) 124263.
- [162] H. Ren, E. Cunha, Q. Sun, Z. Li, I.A. Kinloch, R.J. Young, Z. Fan, Nanoscale Adv. 1 (2019) 1432–1441.
- [163] D. Perrin, PKa Prediction for Organic Acids and Bases, Springer N, Países Bajos, 2013.
- [164] A.Z. Vela-Carrillo, R.J. Martínez, L.A. Godínez, J. de J. Pérez-Bueno, F. Espejel-Ayala, I. Robles, Biomass Convers. Biorefinery (2022).
- [165] W.E. Rashwan, T. El-Nabarawy, R.M. Aboelenein, N.A. Fathy, Egypt. J. Chem. 61 (2018) 517–530.
- [166] G. Ding, C. Li, W. Liu, X. Zhao, Y. Jiang, Y. Lu, Appl. Surf. Sci. 580 (2022) 152293.
- [167] Y. Xiao, J.M. Hill, J. Hazard. Mater. 367 (2019) 59–67.
- [168] A.R. Albis Arrieta, A.J. López Rangel, M.C. Romero Castilla, Prospectiva 15 (2017) 60–73.
- [169] C. Li, C. Hu, Y. Song, Y.-M. Sun, W. Yang, M. Ma, Carbon N. Y. 186 (2022) 699–710.

- [170] Y. Marcus, *Biophys. Chem.* 51 (1994) 111–127.
- [171] B. Shahmoradi, A. Maleki, K. Byrappa, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1216–1223.
- [172] Z. Jia, G. Yin, J. Zhang, in: *Rotating Electrode Methods Oxyg. Reduct. Electrocatal.*, Elsevier B.V., 2014, pp. 199–229.

12.- ANEXOS.

A8-1 Determinación del área electroactiva



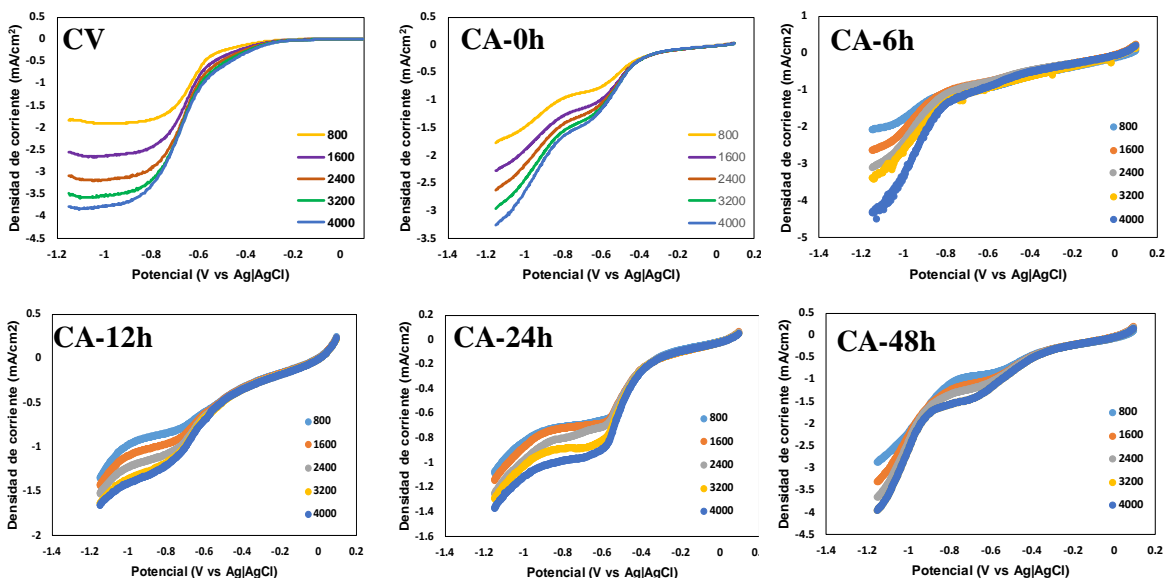
Voltamperometría cíclicas obtenida de 0.005 M $K_3 Fe (CN)_6$ en Na_2SO_4 , a diferentes velocidades de barrido (mV/s) a T_{amb} , CV (carbón vitreo), T1(tinta con 17.9% de nafion), T2 (Tinta con 35.32% de nafion), T3(Tinta con 52.21% de nafion), T4 (Tinta con 68.60% de nafion),.

A partir de las voltamperometrías anteriores y considerando un sistema reversible (Figura 9) se grafica el i_p contra $v^{1/2}$ de la ecuación de Randles-Sevcik (Ecuación 36) a 25 °C, se determina el coeficiente de difusión de la especie mediante los datos obtenidos para el electrodo de CV, posteriormente se utiliza para conocer el área electroactiva de cada material [60].

$$i_p = 0.4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 36}$$

Donde: i_p intensidad de pico, n: los moles de los electrones requeridos por mol de reactivo (1 eq/mol), A: área superficial (cm^2), F constante de Faraday (96485 C/mol), D: coeficiente de difusión del reactivo ($5.80 \times 10^{-6} cm^2/s$), C: concentración del reactivo en el seno de la solución (0.005 mol/L), (v) la velocidad de barrido (mV/s), R: Constante de los gases 8.31 J/molK y T: temperatura (K).

A8-2 Voltamperometría lineales hidrodinámica del CA modificado.



Curva de corriente potencial a diferentes velocidades de rotación de 800 a 4000 rpm, en un disco de CV (0.12 cm²) saturado con O₂ en 0.05 M de Na₂SO₄, velocidad de barrido: 10 mV/s, a t_{amb}.

A8-3 Determinación de la capacitancia.

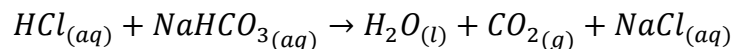
La capacitancia es definida por la diferencial de carga sobre la diferencial de potencial, por lo que se determinara a partir de voltamperometría cíclica del material donde no se presente ninguna reacción (no debe tener contribución Faradaica).

$$cdl = i/v$$

Ecuación 37

A8-4.- Cálculos del método Boehm para la determinación de los grupos superficiales.

Reacción de neutralización de Bicarbonato pKa 6.2



$$M_{\text{ácidos carboxílicos, lactónico}} = M_{NaHCO_3(aq)_{inicial}} - M_{NaHCO_3(aq)_{final}}$$

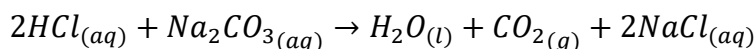
$$M = \text{mol/L}$$

$$\text{mol}_{\text{grupos superficiales}}/l_{\text{vo, de extracción}} = \frac{M_{NaHCO_3(inicial)} - M_{NaHCO_3(final)}}{g \text{ de muestra}}$$

$$M_{NaOH(final)} = \frac{M_{HCl} * Vol. gastado_{HCl}}{Vol. de muestra_{NaHCO_3}}$$

$$mol_{grupos\ superficiales} / l_{vol\ de\ extracci\o{n}} = \frac{M_{NaHCO_3(inicial)} - \frac{M_{HCl} * Vol. gastado_{HCl}}{Vol. de muestra_{NaHCO_3}}}{g\ de\ muestra}$$

Reacci3n de neutralizaci3n de carbonato de sodio pKa 10.3



$$M_{\acute{a}cidos\ carboxilicos,lact\o{n}ico} = M_{Na_2CO_{3(aq)}inicial} - M_{Na_2CO_{3(aq)}final}$$

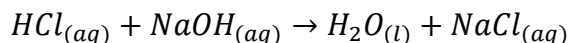
$$M = mol/L$$

$$mol_{grupos\ superficiales} / l_{vo,de\ extracci\o{n}} = \frac{M_{Na_2CO_3(inicial)} - M_{Na_2CO_3(final)}}{g\ de\ muestra}$$

$$M_{Na_2CO_3(inicial)} = \frac{M_{HCl} * Vol. gastado_{HCl(inicial)}}{2 * Vol. de muestra_{NaOH}}$$

$$M_{Na_2CO_3(final)} = \frac{M_{HCl} * Vol. gastado_{HCl(final)}}{2 * Vol. de muestra_{NaOH}}$$

Reacci3n de neutralizaci3n de Hidr3xido de sodio pKa 15.7



$$M_{\acute{a}cidos\ carboxilicos,lact\o{n}ico, fenolicos} = M_{NaOHinicial} - M_{NaOHfinal}$$

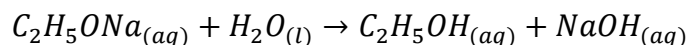
$$M = mol/L$$

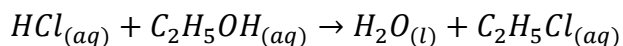
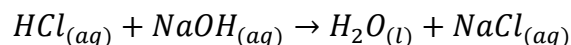
$$mol_{grupos\ superficiales} / l_{vo,de\ extracci\o{n}} = \frac{M_{NaOH(inicial)} - M_{NaOH(final)}}{g\ de\ muestra}$$

$$M_{NaOH(final)} = \frac{M_{HCl} * Vol. gastado_{HCl}}{Vol. de muestra_{NaOH}}$$

$$mol_{grupos\ superficiales} / l_{vol\ de\ extracci\o{n}} = \frac{M_{NaOH(inicial)} - \frac{M_{HCl} * Vol. gastado_{HCl}}{Vol. de muestra_{NaOH}}}{g\ de\ muestra}$$

Reacci3n de neutralizaci3n de et3xido de sodio pKa 20.6





A8-5.-Cálculos para el modelado de las figuras representativas de CA a 0, 24 y 48 h.

1.- Convertir mol de grupo superficial/g de CA en mol del O en el grupo funcional por 100 g de CA.

Material	% (w/w)		mol de grupos superficiales/g de CA				
	C	O	COOH	COO	OH	CHO	Total
0	92.0	7.3	0.000	0.014	0.000	0.024	0.038
24	87.7	11.5	0.002	0.007	0.001	0.020	0.030
48	83.0	17.0	0.004	0.007	0.010	0.029	0.050

Donde:

COOH → *Ac Carboxilico*

COO → *Lactona*

OH → *Fenol*

CHO → *Carbonilo*

Ej: Tenemos 0.014 mol de COO/g de CA, donde 1 mol de COO contiene 2 mol de O.

$$\text{mol O func gruop } 100 \text{ g} = 0.014 \text{ mol COO/g CA} \times 100 \text{ g CA} \times \frac{2 \text{ mol O}}{1 \text{ mol COO}} = 2.85$$

Por lo que se obtiene mol O del grupo funcional por 100 g para los 3 materiales.

Material	100 g de mezcla		C/O mol	mol O grupo funcional 100 g				Total
	mol de C	mol de O		COOH	COO	OH	CHO	
0	7.6	0.45	16.8	0.00	2.85	0.00	2.41	5.26
24	7.3	0.72	10.1	0.49	1.41	0.08	2.00	3.98
48	6.9	1.06	6.5	0.74	1.42	1.02	2.91	6.09

En la tabla anterior también se muestran los moles de C y O presentes en los materiales, esta información se obtuvo a partir de tomar en cuenta el %W/W de ambos elementos y dividirlos en el peso molecular. Por ejemplo, para la muestra de 0 h los cálculos fueron los siguientes:

$$\text{mol C} = \frac{92}{12.07} = 7.6$$

$$\text{mol O} = \frac{7.3}{15.99} = 0.45$$

Los valores del mol de cada elemento se encuentran reportados en la tabla anterior.

2.- Con los valores anteriores se calculó la reacción molar entre el C y O presentes en el CA.

Posteriormente debemos que conocer proporción del total de moles de oxígeno presentes en el CA corresponden a los diferentes grupos funcionales por lo que se realiza la siguiente operación

$$\text{mol de O por grupo superficial} = \frac{\text{mol O COOO}}{\text{Total mol O en func group}} \times \text{mol O}$$

Ejemplo

$$\text{mol de O por grupo superficial} = \frac{2.85 \text{ mol O en COO}}{5.26 \text{ mol O}} \times 0.45 \text{ mol O} = 0.25$$

Los valores totales se muestran en la siguiente tabla

mol de O por grupo superficial					
Material	COOH	COO	OH	CHO	Total
0	0.00	0.25	0.00	0.21	0.45
24	0.09	0.25	0.01	0.36	0.72
48	0.13	0.25	0.18	0.51	1.06

$$\text{mol COO} = 0.25 \text{ mol O en COO} \times \frac{1 \text{ mol COO}}{2 \text{ mol O}} = 0.12$$

mol de C y mol de grupos funcionales							
Material	C libre funcional	sin grupo	COOH	COO	OH	CHO	
0	7.29		0.00	0.12	0.00	0.21	
24	6.73		0.04	0.13	0.01	0.36	
48	6.18		0.06	0.12	0.18	0.51	

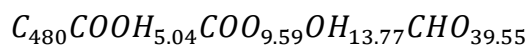
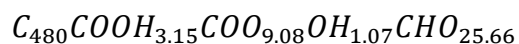
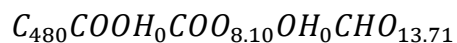
3.- A los moles de C originales se le restaron los moles que se encuentran ocupados por los grupos funcionales se considerarían libres, enlistados en la tabla anterior.

$$\text{mol C libre} = \text{mol C total} - \text{mol de COOH} - \text{mol COO} - \text{mol CHO}$$

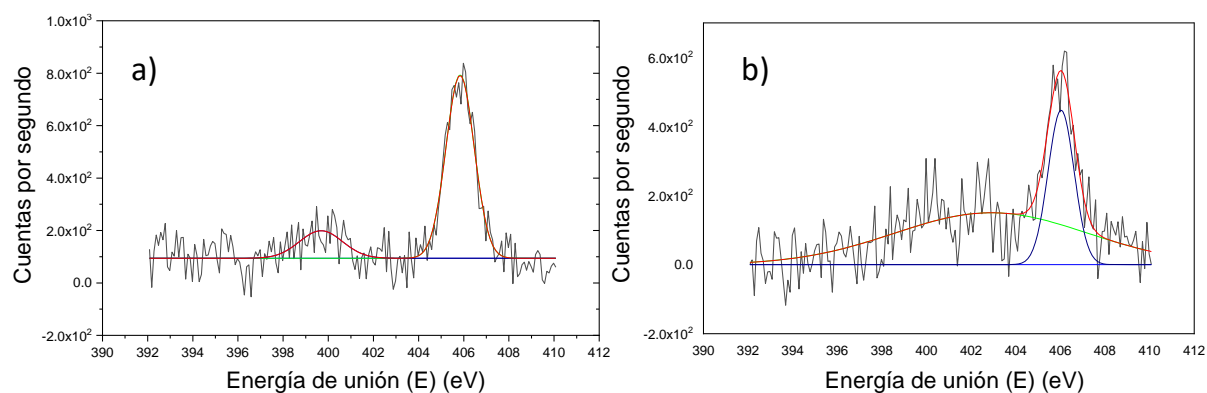
4.- Los valores anteriores de los moles de C y de mol de grupos funcionales, se dividirán entre la cantidad de carbono y multiplique por 480 para tener CASI números enteros ejemplo $(7.29/7.29) * 480 = 480$

Formulas en función de 480 átomos de C							
Material	Factor por el cual multiplicar	C	COOH	COO	OH	CHO	
0	480	480.00	0.00	8.10	0.00	13.71	
24	480	480.00	3.15	9.08	1.07	25.66	
48	480	480.00	5.04	9.59	13.77	39.35	

Las moléculas modeladas fueron:

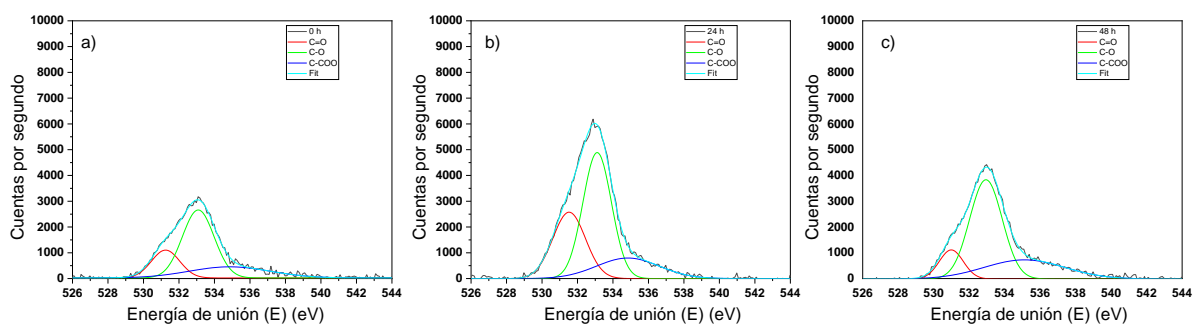


A8-6.-



Deconvolución de los espectros XPS del N a) 24 h y b) 48 h. Para a) el color azul corresponde a Pyridinic-N y verde para Pyridine-N-oxide pero para el b) el color verde es Pyridine-N-oxide y el verde corresponde al Pyridinic

A8-7.-



Deconvolución de los espectros XPS del O 1s a) 0, b) 24 h y c) 48 h. Donde la línea roja es C=O, línea verde C-O y línea azul C-COO

A8-8.- Evaluación cinética de la degradación de NM y AM modelando el orden cero, primer orden, segundo orden, tercer orden y el modelo de Langmuir-Hinshelwood

Ajuste del modelo para MO

	0		1		2		3		Langmuir-Hinshelwood	
Tiempo (h)	$k(\frac{mol}{dm^3s})$	r^2	$-k (s^{-1})$	r^2	$k(\frac{dm^3}{mol * s})$	r^2	$k(\frac{dm^6}{mol * s})$	r^2	K_1	r^2
6	-0.00018	0.735	0.06918	0.996	36.5627988	0.916	148832.521	0.740	0.05777879	0.986
12	-0.00015	0.564	0.07168	0.972	99.3492597	0.892	258115.601	0.731	0.07167254	0.972
24	-0.00012	0.366	0.22005	0.994	154.37428	0.868	692197.966	0.934	0.06586399	0.673
48	-0.00017	0.622	0.08122	0.985	56.8644557	0.939	83640.4898	0.858	0.06386235	0.985

Ajuste del modelo para MB

	0		1		2		3		Langmuir-Hinshelwood	
Tiempo (h)	$k(\frac{mol}{dm^3s})$	r^2	$-k (s^{-1})$	r^2	$k(\frac{dm^3}{mol * s})$	r^2	$k(\frac{dm^6}{mol * s})$	r^2	K_1	r^2
6	-9.70742E-05	0.342	-0.074	0.638	392.013	0.893	4481729.79	0.963	0.271	0.974
12	-9.8791E-05	0.369	-0.064	0.724	157.735	0.917	700250.379	0.948	0.164	0.958
24	0.000157097	0.854	-0.045	0.994	18.949	0.919	11042.3981	0.787	0.045	0.997
48	0.000118133	0.456	-0.105	0.788	934.223	0.905	20917257.5	0.882	0.189	0.945

A8-9.- Cálculos DFT para la reacción entre el colorante (NM o AM) y los grupos funcionales.

NM			
Grupo funcional	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol-K)	ΔG (kcal/mol)
NM + COOH	-19.078	-72.559	2.555
NM + OH	-16.591	-72.022	4.882
NM + CO	-15.887	-73.101	5.908

<i>NM + L</i>	-15.047	-73.201	6.778
----------------------	---------	---------	-------

AM			
Grupo funcional	ΔH (kcal/mol)	ΔS (cal/mol-K)	ΔG (kcal/mol)
<i>AM + COOH</i>	-32.647	-72.599	-11.002
<i>AM + OH</i>	-30.059	-71.834	-8.641
<i>AM + CO</i>	-31.414	-72.302	-9.857
<i>AM + L</i>	-30.502	-72.496	-8.888

A8-10.-Composición elemental (EDS) para el CA modificado

Tiempo de tratamiento (h)	C (%)	O (%)
0	91.97	7.26
24	87.69	11.48
48	82.95	16.95

A8-11.- Interacción del grupo funcionales determinados por Boehm con el colorante AM y NM.

Grupo funcional	Colorante	
	NM	AM
<i>Fenólico</i>		
<i>Lactónicos</i>		
<i>Carboxílicos</i>		
<i>Carbonilo</i>		

Representación cualitativa de DFT de la interacción entre el grupo fenólico, lactónico, ácido carboxílico y el grupo carbonilo de la superficie del CA y la molécula del AM y NM. Átomos que representan al carbono son color gris, las esferas rojas corresponden a átomos de oxígeno y las blancas corresponden a átomos de hidrógeno.



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mtcomm



Surface oxidation pre-treatment on activated carbon: Effect on its cathode performance in electro-Fenton processes

María L. Salazar-López^a, Irma Robles^a, Rodrigo J. Martínez^a, Jorge A. Banda-Alemán^a,
Juan Manríquez^a, Josué D. García-Espinoza^b, Luis A. Godínez^{b,*}

^a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C, Parque Tecnológico Querétaro Sanfandila SN, Pedro Escobedo, Querétaro 76703, Mexico

^b Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Cerro de Las Campanas SN, Querétaro, Querétaro 76010, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Activated carbon
Electro-Fenton
Advanced oxidation processes, Oxygen
reduction reaction
H₂O₂ electro-generation

ABSTRACT

In this work, activated carbon (AC) of vegetable origin was exposed to diluted HNO₃ solutions for different time periods in order to promote varying degrees of oxidation of the carbon surface particles. In this way, activated carbon samples immersed in 10 % HNO₃ solutions for 0, 6, 12, 24 and 48 h, resulted in well-defined proportions of carbonyl, lactone, carboxylic and phenolic groups on the surface of the carbonaceous material that, as expected, showed characteristic adsorption properties for anionic as well as for cationic dye molecules (methyl orange and methylene blue, respectively) under neutral pH conditions. The AC material in a packed bed set-up as a gas diffusion electrode (GDE), also showed that oxidative treatment favors the oxygen reduction reaction due to the formation of lactones. Experiments using these materials in electro-Fenton processes revealed that, as opposed to what happens in the bulk of the solution when a solvated anionic dye molecule is employed, the adsorption of methylene blue in the surface of AC results in a Langmuir-Hinshelwood kinetics behavior (characterized by kinetic constant (K₁) of 0.271 mL⁻¹ mol⁻¹ and a theoretical ΔG of 0.428 kcal /g AC) whose decolorization rate becomes maximized when a treatment time of 6 h is employed.

AMIDIQ

Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.



XLIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ
"La Ingeniería Química,
la Sostenibilidad y la Economía Circular"

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia
en Ingeniería Química A.C.

otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a:

María Leticia Salazar López

Por su asistencia al

XLIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ

Puerto Vallarta, Jal., México. 23 al 26 de agosto de 2022


Dr. Jorge Ramón Robledo Ortiz
PRESIDENTE DE LA AMIDIQ Y DEL COMITÉ ORGANIZADOR


Dr. Tomás Miró Gorda
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO



Sociedad Mexicana
de Electroquímica

BUAP



La Sociedad Mexicana de Electroquímica

Otorga la presente

CONSTANCIA

A: M. L. Salazar López, L. S. Ramirez, I. Robles, L. A. Godinez
Mora Tovar

Por su destacada participación en la modalidad Oral/Virtual,
con el trabajo titulado:

**Evaluación del proceso de electro-adsorción y -desorción de hierro en
materiales de carbón para el proceso electro-Fenton**

Dentro del XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 15th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society, en **modalidad híbrida**, celebrado del 10 al 14 de octubre de 2022 en la Facultad de Ciencias Químicas y Facultad de Ingeniería de la BUAP. Puebla, Pue., México.

Dr. José A. Cabral Miramontes
Presidente del Comité Ejecutivo
SMEQ 2021 -2023

Dra. Erika Méndez Albores
Presidenta del Comité Organizador
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Certificate of Participation



07 - 11 November 2022
Cusco, Peru



The Organizing Committee of the 5th Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (CIPOA)

CERTIFIES THAT the Short-Oral + Poster presentation entitled:

**“Comparative study of the electro-Fenton process:
homogeneous and heterogeneous by means of rotary
disk-ring electrode (RRDE)”**

M. L. Salazar, I. Robles, L. A. Godínez

has been presented at the 5th Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (CIPOA 2022) held on November 7-11, 2022, Cusco, Peru.

Handwritten signature of Jessica Nieto Juárez in blue ink.

Dra. JESSICA NIETO JUÁREZ
Chairwoman of the 5th CIPOA 2022

Handwritten signature of Vitor Jorge Pais Vilar in blue ink.

Dr. VÍTOR JORGE PAIS VILAR
CIPOA Coordinator

Certificate



07 - 11 November 2022
Cusco, Peru



The Organizing Committee of the 5th Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (CIPOA)

CERTIFIES THE AWARD FOR THE **BEST SHORT-ORAL PRESENTATION:**

María Leticia Salazar López

(CIDETEQ, Mexico)

**“Comparative study of the electro-Fenton process:
homogeneous and heterogeneous by means of rotary disk-ring
electrode (RRDE)”**

M. L. Salazar, I. Robles, L. A. Godínez

at the 5th Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (CIPOA 2022) held on November 7-11, 2022, Cusco, Peru.

Handwritten signature of Jessica Nieto Juárez in blue ink.

Dra. JESSICA NIETO JUÁREZ
Chairwoman of the 5th CIPOA 2022

Handwritten signature of Vitor Jorge Pais Vilar in blue ink.

Dr. VÍTOR JORGE PAIS VILAR
CIPOA Coordinator

LOS RESIDUOS AGROINDUSTRIALES MEXICANOS COMO ALTERNATIVA DE CARBONES ACTIVADOS PARA LA PROTECCIÓN DEL AMBIENTE

Godínez Luis A.¹

Robles Gutiérrez Irma²

Salazar López María L.

Vela Carrillo Alina Z.¹

Introducción

Entre los procesos más comunes para el cuidado del medio ambiente destaca el uso del carbón activado por sus propiedades físicas y químicas, ya que adsorbe una gran variedad de compuestos contaminantes entre los que destacan tintes, metales pesados, compuestos volátiles y compuestos emergentes, los cuales se retienen en agua o en aire generalmente por el uso de medios filtrantes.

En este documento se presenta un panorama que sitúa al carbón activado desde el concepto, las fuentes de obtención y procedencia, así como las aplicaciones recientes en el tratamiento de contaminantes.

Se presenta, además, una revisión de reportes científicos que demuestran que los residuos agroindustriales pueden ser fuentes alternativas de obtención de carbón activado y/o biocarbón, lo que brinda un área de oportunidad para el aprovechamiento de los residuos agroindustriales de nuestro país.

Para dar un panorama del contenido de este documento, se muestra de manera esquemática en La Figura 1 las fuentes, métodos de obtención, usos y regeneración del carbón activado.



Figura 1. Fuentes de obtención y alternativas de uso del carbón activado.


¹Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Centro de Las Campanas SN, Querétaro, Querétaro 76010, México.
²Autor de correspondencia. Irma Robles [irrobles@cideteq.mx]
 Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C. Parque Tecnológico Querétaro Sanfandila SN, Pedro Escobedo, Querétaro 76703, México.

Fuentes de procedencia del carbón activado utilizado en México

El carbón activado es un material carbonoso pirogénico, que se produce por conversión termoquímica de materia prima carbonosa, ya sea mediante pirólisis y/o activación química. La



Study of a $\text{TiO}_2/\text{Ti}_4\text{O}_7$ -coated plastic optical fiber photo-anode for advanced oxidation processes

Ana Daniela Azúa-Humara¹ · Carolina Martínez-Sánchez² · Irma Robles¹ · Josué Daniel García-Espinoza² · María L. Salazar-López¹ · Karen Esquivel⁴ · Luis A. Godínez² 

Received: 14 December 2022 / Revised: 31 March 2023 / Accepted: 14 April 2023
© The Author(s), under exclusive license to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2023

Abstract

Using the dip-coating technique, a photo-anode based on a plastic optical fiber (POF) was coated with a mixture of titanium oxide nanoparticles ($\text{TiO}_2/\text{Ti}_4\text{O}_7$). The semiconductor-coated material was prepared so that UV radiation fed into the fiber would escape along its path, photo-exciting the electrically polarized semiconductor film and producing oxidant species capable of degrading pollutant chemicals in aqueous solution. The photoelectrode was developed to evaluate the potential degradation of organic pollutants in aqueous solutions, and for this purpose, methyl red was used to assess the photo-anode performance under photocatalysis, electrocatalysis, and photo-electrocatalysis processes. The results revealed that, as expected from the specific properties of TiO_2 and Ti_4O_7 , the $\text{TiO}_2/\text{Ti}_4\text{O}_7$ -coated POF substrates showed a synergistic effect when UV light and electrical polarization are applied. The main purpose of using POFs instead of conventional SiO_2 fibers is that the former implies substantially lower cost and mechanical flexibility, which will result in the future novel photo-electrochemical arrangements for water treatment.

Keywords Advanced oxidation processes · Magneli · Photo-anode · Photo-electrocatalysis · Plastic optical fiber · $\text{TiO}_2/\text{Ti}_4\text{O}_7$



Alternating polarization of Fe modified carbon fiber materials. towards the development of single-electrode electro-Fenton batch reactors

Jorge A. Banda-Alemán^a, Michelle Camacho-Callejas^a, María L. Salazar-López^a, Irma Robles^a, Gustavo Acosta-Santoyo^b, Josué D. García-Espinoza^b, Francisco J. Rodríguez-Valadez^a, Juan Manriquez^a, Luis A. Godínez^{b,*}

^a Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., CIDEFEO, Parque Tecnológico Querétaro Sanfandilla, Pedro Escobedo, 76703, Querétaro, México

^b Centro de Investigación en Química para la Economía Circular, CIQEC, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Centro Universitario, Querétaro, 76010, Querétaro, México

ARTICLE INFO

Keywords:
Advanced oxidation processes
Electro-fenton
Single electrode EF reactions
Dye discoloration
Oxygen reduction reaction

ABSTRACT

Carbon felt electrodes (CF) were modified with different amounts of Fe⁰ (C|Fe) using a potentiostatic electro-deposition technique. The materials were characterized in terms of morphology, electrical properties and chemical composition using Scanning Electron Microscopy, Cyclic Voltammetry and Chemical Titration experiments. The Fe modified CF substrates under study were then polarized in an alternating fashion between two potential values to promote the electro-Fenton production of [•]OH radicals. While polarization at the most positive potential value (-0.7 V vs Ag|AgCl) resulted in the electrochemically produced Fenton mixture (H₂O₂ and Fe(II) from O₂ reduction and Fe⁰ oxidation, respectively), polarization at the most negative potential value (-1.1 V vs Ag|AgCl) favored the deposition of Fe⁰ from Fe cation species in solution. Experiments using two opposite charged dyes and different frequencies for the alternating polarization stimulus (16 mHz-166 Hz) in non-stirred solutions, allowed to detect not only the presence of the electrogenerated Fenton mixture in the vicinity of the electrode-solution interphase, but also the effect of the alternating polarization frequency on the amount of Fe(II) available for [•]OH radical production. These results demonstrate that under the proper polarization conditions, the C|Fe composite materials are characterized by anodic and cathodic zones that can be simultaneously used to produce the two components of the Fenton mixture in the substrate-solution interphase. It is suggested that this type of materials could constitute the basis of single electrode electro-Fenton (EF) batch reactors.