



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

c i d e t e q

**Correlación entre la estructura y la química superficial
de los carbones activados de origen agroindustrial y su
actividad electrocatalítica en la reacción de reducción de
oxígeno**

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

*Doctorado en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

M. en C. Alina Zairén Vela Carrillo

Santiago de Querétaro, Qro., México, a 21 de abril de 2025.





CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Director de Posgrado
PICYT – CIDETEQ
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del jurado de examen de grado de la alumna ALINA ZAIREN VELA CARRILLO, una vez leída y revisada la Tesis **“CORRELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA Y LA QUÍMICA SUPERFICIAL DE LOS CARBONES ACTIVADOS DE ORIGEN AGROINDUSTRIAL Y SU ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO”**, aceptamos que la referida tesis revisada sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Doctora en Ciencia y Tecnología con especialidad en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste, firmó la presente el 25 día del mes de febrero del año 2025.

Dr. Fabián Robles Martínez
Presidente

Dra. Erika Bustos Bustos
Vocal

Dra. Claudia Gutiérrez-Antonio
Secretaria

Dr. José de Jesús Pérez Bueno
Vocal

Dra. Linda Victoria González Gutiérrez
Vocal



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Director de Posgrado
PICYT – CIDETEQ
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del comité tutorial de la alumna ALINA ZAIREN VELA CARRILLO, una vez leída y revisada la Tesis **“CORRELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA Y LA QUÍMICA SUPERFICIAL DE LOS CARBONES ACTIVADOS DE ORIGEN AGROINDUSTRIAL Y SU ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO”**, aceptamos que la referida tesis revisada sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Doctora en Ciencia y Tecnología con especialidad en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste, firmó la presente el 25 día del mes de febrero del año 2025.

Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez

Dr. José de Jesús Pérez Bueno

Dr. Fabricio Espejel Ayala

Dra. Carolina Martínez Sánchez

Dr. Rodrigo Javier Martínez Pérez



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

Dra. Irma Robles Gutiérrez

Co-dirección

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar

Dedicatoria

Esta investigación se la dedico con mucho amor a todas las personas que fueron parte de la aventura llamado doctorado. Muchas gracias por este acompañamiento de aprendizaje doctores, familia y amigos.

Agradecimientos

A mis padres Roberto Vela y Gabriela Carrillo han sido los pilares de mi existencia, gracias por su amor y apoyo incondicional, así como alentarme a ser mejor cada día.

A mi esposo Julio C. Sánchez gracias por compartir tu vida conmigo y crecer como pareja, gracias por estar en los momentos difíciles y apoyarme para salir adelante.

Agradezco al CONAHCYT por la beca otorgada durante el doctorado, ya que sin ese apoyo no lo hubiera logrado.

Dr. Luis A. Godínez le agradezco el haberme recibido en la maestría en su equipo de trabajo dónde conocí a la Dra. Irma. Con un poco de temor fui a hablar con usted para el proyecto porque soy ingeniera hidróloga y mis conocimientos de química eran mínimos, gracias por su tiempo, dedicación e ideas que aportaron a esta investigación y formación.

A la Dra. Irma gracias por ser mi inspiración, se ha convertido en una persona importante en este desarrollo no sólo profesional si no también personal, ha sido tan paciente y generosa desde la maestría. Gracias por compartir sus conocimientos y hacer que esta investigación sea una pasión para mí, por último, gracias por su amistad y cariño siempre los llevaré conmigo.

Dr. Rodrigo J. Martínez no tengo palabras para agradecerte todo el apoyo brindado, no sólo compartiste tu conocimiento si no ese amor a la ciencia, gracias por tu amistad.

Lic. Abigail de Jesús gracias por su calidez y el apoyo dado en cualquier momento; así como a Claudia Nava gracias por salvarme en mis primeros días en CIDETEQ así, como los momentos compartidos.

Al comité tutorial la Dra. Carolina, Dr. Fabricio, Dr. Francisco, Dr. Jesús y al Dr. Rodrigo agradezco el tiempo que hicieron para cada uno de mis seminarios, leer los avances y compartir su conocimiento para que la investigación fuera mejor.

Agradezco a mis amigas que estuvieron en el laboratorio Eve. Hernández y Moni Razo gracias por su amistad y compartir sus conocimientos y las risas no faltaron, así como de Dani Soriano y Eve Urbina gracias por su apoyo durante su estancia.

A mis amigos que se han convertido en mi familia:

Víctor M. Becerril gracias por ser un maestro, amigo y roomie, en estos años te has convertido en mi mejor amigo y te quiero muchísimo, no tengo palabras para agradecer tu paciencia, así como el amor que me has brindado.

Leticia Salazar gracias por tu linda amistad, has estado conmigo en las buenas y malas, hemos vivido grandes experiencias que las llevo en mi corazón

Por último y no menos importante a Dios gracias por los dones recibidos en esta vida y poder conocer a cada una de las personas que me han acompañado durante estos años.

¡Gracias!

Resumen

Este estudio consistió en relacionar las propiedades químicas y estructurales de 14 carbones activados con H_3PO_4 (A) y ZnCl_2 (Z), provenientes de residuos agroindustriales cáscara de naranja (naranja), cáscara de coco (coco), borra de café (café), aserrín de cedro (cedro), residuo cítrico (cítrico), bagazo de agave (agave) y bagazo de caña (caña) con el fin de orientar y potencializar el uso de los carbones activados como materiales adsorbentes y electrocatalíticos.

Al identificar la afinidad de cada carbón activado a través de las propiedades químicas como carga superficial, pH de punto de carga cero y grupos superficiales, se utilizaron como material adsorbente empleando 2 moléculas de origen opuesto catiónico y aniónico.

En el proceso de adsorción se destacaron 8 carbones activados, la mayoría de ellos poseen carga superficial positiva con predominancia a los aniones, los carbones activados que destacaron para adsorber naranja de metilo fueron naranja-Z, coco-Z, agave-Z, coco-A, caña-A, cítricos-Z, café-A y naranja-A que obtuvieron las siguientes capacidades de adsorción 37.57, 37.43, 36.74, 35.98, 33.03, 32.81, 32.05 y 30.09 (mg/g) respectivamente. Los carbones que tuvieron un mayor desempeño con la molécula de azul de metileno fueron: coco-Z, naranja-Z, agave-Z, coco-A, caña-A, cítricos-Z, naranja-A y café-A con las siguientes capacidades de adsorción 37.36, 37.25, 37.14, 36.6, 35.5, 34.29, 32.3 y 28.79 (mg/g).

Posteriormente mediante DFT se identificaron las interacciones en el proceso de adsorción las cuales fueron puentes de hidrógeno, fuerzas electrostáticas, π - π y enlace covalente, las primeras 3 se percataron en los carbones activados con H_3PO_4 provocando una fisisorción, en cambio los carbones activados con ZnCl_2 las interacciones fueron las 4 entre ellos existieron una fisisorción y quimisorción.

Los carbones activados que resaltaron en el proceso de adsorción fueron elegidos para evaluar su actividad electrocatalítica como material modificador en electrodos de pasta de grafito, mediante la reacción de reducción de oxígeno (RRO) vía 2 electrones y la decoloración de las moléculas estudiadas en el proceso de adsorción por medio de electro-Fenton.

Los electrodos modificados con los carbones activados agave-Z, cítricos-Z, coco-A, coco-Z, caña-A, café-A, naranja-Z y naranja-A obtuvieron las siguientes concentraciones de peróxido de hidrógeno 10.08, 9.48, 8.6, 7.9, 7.1, 6.3, 6.2 y 4.3 (mg/L), para validar el desempeño de los electrodos de pasta de grafito se decoloraron las moléculas de naranja de metilo mediante electro-Fenton obteniendo una eficiencia de decoloración de 70, 61, 60, 48, 47, 45, 42, 42 (%) coco-A, coco-Z, naranja-Z, café-A, agave-Z, naranja-A, caña-A y cítricos-Z. Los electrodos de pasta de grafito modificado con agave-Z, coco-A, coco-Z, café-A, cítricos-Z, naranja-A, caña-A y naranja-Z obtuvieron como eficiencia de decoloración del azul de metileno 42, 33, 32, 21, 20, 17, 16, 10 (%).

Al relacionar la química superficial con la electro-generación de H_2O_2 existe una relación directamente proporcional con los grupos superficiales al igual que en la decoloración de molécula catiónica, al decolorar naranja de metilo los datos son muy similares formando un condensado.

Índice

Resumen.....	7
NOMENCLATURA.....	14
1. INTRODUCCIÓN	16
2. MARCO TEÓRICO	17
2.1. Carbón activado	17
2.2. Activación del carbón	17
2.3. Métodos químicos de activación	17
2.4. Propiedades estructurales y químicas de los carbones.....	17
2.5. Proceso de adsorción.....	19
2.5.1. Equilibrio de adsorción.....	19
2.5.2. Modelos cinéticos de adsorción	20
Pseudo primer orden.....	20
Pseudo segundo orden	20
2.6. Uso y aplicaciones de carbón activado como filtros empacados y electrodos de pasta ...	20
2.6.1. Reacción de reducción de oxígeno (RRO)	21
2.6.2. Reacción de reducción de oxígeno en materiales carbonosos	22
2.7. Electro-Fenton	22
3. ANTECEDENTES.....	23
3.1. Carbones activados obtenidos de residuos agroindustriales	23
3.2. Carbones activados y compuestos orgánicos empleados para el estudio de la RRO	23
4. JUSTIFICACIÓN.....	27
5. HIPÓTESIS.....	27
6. OBJETIVOS	28
OBJETIVO GENERAL	28
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
7. METODOLOGÍAS	29
Metodología General.....	29
Metodología Particular.	29
7.1. Preparación de 14 carbones activados a partir de siete residuos agroindustriales y dos agentes activantes.....	29
7.2. Caracterización estructural y química de los carbones activados.	30
Caracterización Química	30
Titulación Boehm	30
Punto de carga cero (PCC)	31

Titulación potenciométrica	31
Composición elemental mediante energía dispersiva de rayos X	31
Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para identificar área superficial.	31
i. Evaluación de los carbones activados en el proceso de adsorción con dos moléculas de diferente origen iónico.....	31
ii. Elaboración de electrodos de pasta de carbono modificado con carbones activados de origen agroindustrial	32
iii. Caracterización electroquímica de los electrodos de pasta de carbono modificados con carbón activado	32
Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	32
iv. Estudio de la reacción de reducción de oxígeno.....	32
Cuantificación de peróxido de hidrógeno electro-generado.....	33
v. Validación de la eficiencia de los electrodos en un sistema electro-Fenton para decolorar las moléculas modelo naranja de metilo y azul de metileno.	33
8. RESULTADOS	34
8.1. Caracterización estructural	34
8.1.1. Identificación estructural de los carbones activados mediante espectroscopía de barrido.	34
8.1.2. Identificación de grupos funcionales mediante espectroscopía infrarrojo	36
8.1.3. Identificación de orden estructural y defectos en los carbones activados mediante espectroscopía de RAMAN.....	40
8.1.4. Área superficial mediante isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET).	43
8.1.5. Caracterización Química.....	43
8.2. Evaluación de adsorción con dos moléculas modelo de diferente origen iónico.	46
8.3. Interacciones presentes en los carbones activados con las moléculas de origen iónico opuesto en el proceso de adsorción.	62
8.4. Agentes modificadores en electrodos de pasta de grafito	64
8.4.1. Caracterización estructural y química los electrodos de pasta modificados con carbones activados	64
8.4.1.1. Caracterización estructural mediante espectroscopía de barrido	64
8.4.1.2. Identificación de grupos funcionales mediante FTIR.	66
8.4.1.3. Caracterización química de los electrodos de pasta modificados con carbones activados	68
8.4.2. Caracterización electroquímica de los electrodos de pasta de carbón modificado con carbones activados.....	69
8.5. Estudio de la reacción de reducción de oxígeno (RRO).....	71
8.5.1. Mecanismos propuestos para la reacción de reducción de oxígeno (RRO).....	73

8.5.2.	Cuantificación <i>in-situ</i> de H ₂ O ₂ electro-generado con los electrodos de pasta de carbono modificado	74
8.6.	Evaluación de los electrodos de pasta modificados en la eficiencia de la reacción electro-Fenton para moléculas de origen iónico opuesto	75
8.7.	Correlación entre las propiedades químicas y electrocinéticas de los electrodos de pasta modificados en el desempeño de la reacción Fenton	79
8.8.	Espectroscopía de impedancia electroquímica	84
8.9.	Identificación de la interfase sólida/líquida en la RRO	87
9.	CONCLUSIONES	89
10.	RECOMENDACIONES	92
11.	REFERENCIAS CONSULTADAS.....	93

Índice de figuras

Figura 1 Clasificación de poros IUPAC. Strand (2001) (13).	18
Figura 2 Representación simplificada de los grupos superficiales oxigenados ácidos y básicos en una superficie carbonosa. Cortés (2008) (15).	18
Figura 3 Mecanismo de RRO en medio ácido por Damjanovic dónde los subíndices b y a indican en solución y adsorbido.	22
Figura 4 Micrografías de los diferentes carbones activados con H_3PO_4 y $ZnCl_2$. a 1000 X con una energía de aceleración del electrón de 6 eV.	35
Figura 5 Comparación de los espectros de FTIR de los carbones activados. a) carbones activados con H_3PO_4 y b) carbones activados con $ZnCl_2$, utilizando el equipo Spectrum Two Perkin Elmer empleando una fuerza entre 90-95 con un rango de 4000 a 400 cm^{-1} .	39
Figura 6 Referencia Raman de compuestos de carbono (83). Comparación las bandas D y G de grafito, óxido de grafito y óxido reducido de grafito. Donde la línea roja indica óxido de grafito, la línea azul indica óxido reducido de grafito y a línea en color negro grafito.	41
Figura 7 Espectro RAMAN de los carbones activados con a) H_3PO_4 y b) $ZnCl_2$.	42
Figura 8 Capacidad de adsorción de los carbones activados con H_3PO_4 . a) NM a pH 3 y 7, b) AM pH 7 y 12 y c) comparación de capacidad de adsorción de los carbones activados con ambas moléculas a los diferentes pHs empleados. Donde q_e es capacidad de adsorción, las moléculas NM y AM [75 mg/L], con una relación de carbón de 2 g/L.	47
Figura 9 Capacidad de adsorción con carbones activados con $ZnCl_2$ con NM y AM con una concentración de [75 mg/L] a pH7 a utilizando una relación de 2 g/L a 25 °C.	48
Figura 10 Cinéticas de adsorción de los carbones activados: i) H_3PO_4 y ii) $ZnCl_2$ empleando la molécula NM [75 mg/L] con pH 7, utilizando una relación de 2 g/L a 25 °C. Color azul cinética de pseudo segundo orden y rojo cinética de pseudo primer orden.	56
Figura 11 Cinéticas de adsorción de los carbones activados: i) H_3PO_4 y ii) $ZnCl_2$ empleando AM [75 mg/L] con pH 7 utilizando una relación de 2 g/L a 25 °C. Cinética de pseudo segundo orden en color azul y rojo cinética de pseudo primer orden.	57
Figura 12 Cinéticas de adsorción de los carbones activados con H_3PO_4 empleando las moléculas modelo: i) NM a pH 3 y ii) AM pH 12, ambas soluciones a [75 mg/L] utilizando una relación de 2 g/L a 25 °C. Cinética de pseudo segundo orden en color azul y color rojo cinética de pseudo primer orden.	58
Figura 13 Comparación de la capacidad de adsorción de carbones activados con H_3PO_4 y $ZnCl_2$ con los colorantes NM y AM con una concentración de [75 mg/L] a pH7 utilizando una relación de 2 g/L a 25 °C.	59
Figura 14 Interacciones presentes en carbones activados con H_3PO_4 y las moléculas NM y AM. El color rosa indica puente de hidrógeno, color verde menta representa la interacción π - π .	62
Figura 15 Interacciones entre el carbón activado con $ZnCl_2$ y las moléculas de origen iónico opuesto. El color azul representa el enlace covalente, el color rosa puente de hidrógeno y finalmente el color verde menta la interacción π - π .	63
Figura 16 Micrografías de los electrodos de pasta sin modificar a) grafito y modificados con carbones activados con H_3PO_4 b) café, c) coco, d) naranja y e) caña, con $ZnCl_2$ f) agave, g) coco, h) naranja e i) cítricos. a 1000 X con una energía de aceleración del electrón de 6 eV.	65
Figura 17 Espectro FTIR de los electrodos de pasta en el inciso a) modificados con carbones activados con H_3PO_4 y b) modificados con carbones activados con $ZnCl_2$. Utilizando el equipo Spectrum Two Perkin Elmer empleando una fuerza entre 90-95 con un rango de 4000 a 400 cm^{-1} .	67

Figura 18 Voltamperometría cíclica con $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ [0.001M] $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ [0.1 M], pH 3 a 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mV s^{-1} con el sistema de electrodos ET CPE a) grafito, b) naranja-A, c) café-A, d) coco-A, e) caña-A, d), f) naranja-Z, g) coco-Z, h) cítricos-Z e i) agave-Z, CE Pt, ER Ag AgCl.	70
Figura 19 Voltamperometrías cíclica con $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ [0.05 M], pH 3 a 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mV s^{-1} con el sistema de electrodos ET CPE a) grafito, b) naranja-A, c) café-A, d) coco-A, e) caña-A, f) naranja-Z, g) coco-Z, h) cítricos-Z e i) agave-Z, CE Pt, ER Ag AgCl.	72
Figura 20 Esquema general de la RRO en medio ácido	73
Figura 21 Comparación del potencial de reducción de oxígeno y la generación de H_2O_2 en electrodos de pasta modificados.	74
Figura 22 Comparación de la eficiencia de decoloración de moléculas aniónicas (NM) y catiónicas (AM), las barras de color pastel son los electrodos modificados con H_3PO_4 y las barras color fuerte son los electrodos modificados con ZnCl_2 para electrodo desnudo se empleó verde militar para (NM) y verde bandera para (AM).	77
Figura 23 Conexión entre los grupos superficiales oxigenados en el eje de las ordenadas en color (morado) y el pH de punto de carga cero en eje de las ordenadas en color (rosa).	81
Figura 24 Relación entre pH de punto de carga cero en el eje de las ordenadas en color (rosa) y producción de H_2O_2 en el eje de las ordenadas en color (morado).	82
Figura 25 Comparación entre la producción de H_2O_2 en el eje de la ordenada (rosa) y grupos superficiales en el eje de la ordenada (rosa) con las variables de respuesta eficiencia de decoloración del naranja de metilo y azul de metileno en el eje de la ordenada en color (negro).	83
Figura 26 Impedancia electroquímica empleando diversas frecuencias y una amplitud de 0.1V	85
Figura 27 Posibles rutas para la RRO.....	88

Índice de tablas

Tabla 1 Estudios previos de materiales adsorbentes carbones activados de origen agroindustrial, muestran condiciones experimentales de pirólisis, agente activante, uso del producto, capacidad de adsorción y estudio cinético.	24
Tabla 2 Estudios de la reacción de reducción de oxígeno vía 2 y 4 electrones, empleando moléculas orgánicas y carbón activado como material modificador en masa o superficial. Se observa que existen poca información por lo que es un área de oportunidad para identificar si existe una relación entre la química superficial de los electrodos y la RRO vía 2 electrones.	26
Tabla 3 Metodologías empleados para la preparación de los carbones activados de origen agroindustrial.	30
Tabla 4 Comparación de grupos superficiales obtenidos por FTIR entre los agentes activantes ZnCl_2 y H_3PO_4	37
Tabla 5 Comparación del orden estructural de los carbones activados con H_3PO_4 y ZnCl_2	40
Tabla 6 Comparación de área superficiales, volumen y tamaño de poro en los carbones activados con H_3PO_4 y ZnCl_2	43
Tabla 7 Comparación de las propiedades químicas de los carbones activados con H_3PO_4 y ZnCl_2 para relacionar la superficie con la molécula a estudio en el proceso de adsorción.	44
Tabla 8 Ajuste de datos experimentales a modelos cinéticos y dominantes en el proceso de adsorción. Los datos se organizaron en orden creciente con respecto al PCC.	53
Tabla 9 Estudios comparativos con la presente investigación con carbones de origen agroindustrial activados con diferentes agentes activantes, en el proceso de adsorción con las moléculas aniónica y catiónica, permitiendo identificar la eficiencia en la adsorción.	59
Tabla 10 Caracterización química de los electrodos de pasta de carbón modificados.....	68
Tabla 11 Caracterización electroquímica de los electrodos de pasta modificados con carbón activado.	69
Tabla 12 Ajuste de datos experimentales a un modelo cinético predominante de la producción de H_2O_2 , y constantes asociadas.....	75
Tabla 13 Ajuste de datos cinéticos de los electrodos de pasta modificados a modelos de orden cinético preferentes en la decoloración naranja de metilo y azul de metileno.....	78
Tabla 14 Propiedades químicas y electroquímicas de los electrodos de pasta modificados con carbones activados y su efecto en la actividad electrocatalítica.	80
Tabla 15 Comparación de la actividad electrocatalítica de los carbones activados como material modificador en un electrodo de pasta de grafito mediante los parámetros electroquímicos	86

NOMENCLATURA

AM	azul de metileno.
Ag AgCl	electrodo de referencia de plata cloruro de plata
agave-A	carbón activado de bagazo de agave activado con H_3PO_4 .
agave-Z	carbón activado borra de agave activado con $ZnCl_2$.
BET	isoterma de Brunauer, Emmett y Teller
café-A	carbón activado borra de café activado con H_3PO_4 .
café-Z	carbón activado borra de café activado con $ZnCl_2$.
caña-A	carbón activado de bagazo de caña activado con H_3PO_4 .
caña-Z	carbón activado de bagazo de caña activado con $ZnCl_2$.
CE	contraelectrodo
c_e	concentración en el equilibrio (mg/L)
cedro-A	carbón activado de aserrín de cedro activado con H_3PO_4 .
cedro-Z	carbón activado de aserrín de cedro activado con $ZnCl_2$.
cítricos	carbón activado de residuos cítricos ácidos.
cítricos-Z	carbón activado de residuos cítricos activado con $ZnCl_2$.
c_o	concentración inicial (mg/L)
coco-A	carbón activado de cáscara de coco activado con H_3PO_4 .
coco-Z	carbón activado de cáscara de coco activado con $ZnCl_2$.
DFT	Teoría de funcionales de la densidad.
E	potencial (V)
ENH	electrodo estándar de hidrógeno
EPC	electrodo de pasta de carbón grafito
ER	electrodo de referencia
ET	electrodo de trabajo
FTIR	espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
j	densidad de corriente (A/cm^2)
k_1	constante de velocidad de primer orden (1/s)
k_2	constante de velocidad de segundo orden (1/Ms)
k_{p1}	constante de velocidad de pseudo primer orden (h^{-1})

k_{p2}	constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g}/(\text{mmol}\cdot\text{h})$)
naranja-A	carbón activado de cáscara de naranja activado con H_3PO_4 .
naranja-Z	carbón activado de cáscara de naranja activado con ZnCl_2 .
NM	naranja de metilo.
PCC	punto de carga cero.
Pt	platino
q_e	capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)
q_t	capacidad de adsorción en el tiempo (mg/g)
RAMAN	espectroscopía Raman.
RRO	reacción de reducción de oxígeno.
SEM	microscopía electrónica de barrido.
t	tiempo (min)
V	volumen (L).
W	peso (g).
η	eficiencia (%)

1. INTRODUCCIÓN

Los residuos agroindustriales son una fuente de materia orgánica que se puede aprovechar y disminuir el impacto ambiental que producen, con mayor frecuencia son empleados como materia prima para producir composta como Hernández-Cázares (2016) y Muñoz Muñoz (2013) la empleó como bioenergéticos, (1,2). En menor cantidad lo emplean como alimento para animales Saval (2012), fabricación de ladrillos o bloques por Matthey (2015), (3,4) y actualmente se han empleado como carbones activados u otros productos de interés con el fin de dar un valor agregado.

Los residuos agroindustriales están compuestos de carbón, oxígeno, celulosa, hemicelulosa y en algunos casos lignina, al ser considerados como residuos el costo de éstos es bajo y con alta disponibilidad.

En México se producen al año 737,490.8 ton de café (*Coffea arabica* L) de las cuales en el proceso para obtener café en grano y soluble se aprovecha el 30 al 40% del cultivo y el resto es considerado como residuo agroindustrial, en el caso de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L) se produce 59,565,348.8 ton de las cuales la industria sólo emplea del 10 al 30 % al extraer la azúcar y sus derivados obteniendo una gran cantidad de residuos en esta. También la industria juguera aprovecha hasta un 40% de la naranja (*Citrus sinensis*) su producción anual es de 3,784,111.2 ton y finalmente en la industria del tequila se emplea el agave azul (*Agave tequilana* Weber variedad azul) y su producción es de 2,971,469.5 ton, de las cuales se aprovecha entre 5 al 20% (5).

Por otro lado, en los últimos 15 años ha aumentado el uso de carbones activados para adsorber contaminantes orgánicos e inorgánicos de manera indistinta, ya sea formando enlaces fuertes o débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

En la actualidad se están empleando los carbones activados como materiales electrocatalíticos y material soporte de metales para realizar electrodos y estudiar reacciones redox.

Diferentes estudios han empleado materiales carbonosos para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno y han sido una opción, ya que estos materiales tienen buena conductividad y se pueden emplear a diferentes pH y son de bajo costo.

Al no estar identificado el uso de materiales carbonosos de origen agroindustrial y no relacionar las propiedades químicas y estructurales de estos materiales no se tiene el uso adecuado y no son bien aprovechados; también existe poca literatura dónde se utilicen electrodos de pasta de carbón modificados con carbones de origen agroindustrial para estudiar la cinética de la RRO.

La presente investigación tiene por objeto estudiar la relación entre la estructura y las propiedades químicas de un grupo de carbones activados de origen agroindustrial, comparando las propiedades otorgadas por la activación química. Identificando su afinidad para aumentar el desempeño como material adsorbente y modificador de electrodos de pasta de grafito, para la adsorción y/o decoloración de moléculas de origen iónico opuesto, en la reacción de reducción de oxígeno vía 2 electrones mediante el proceso electro-Fenton.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Carbón activado

Los carbones activados son estructuras carbonosas con poros internos y externos desarrollados. Con una estructura microcristalina y no grafitico, que carece de un orden cristalográfico, la estructura laminar del carbón activado se encuentra desplazados y empalmados, por lo tanto, posee una estructura altamente desordenada.

Estos materiales se preparan a partir de materia orgánica mediante el proceso de carbonización; para ello se someten a una activación química o física, con el fin de incrementar su porosidad y desarrollar su superficie interna, potenciando la capacidad de adsorción (6,7).

La IUPAC, que por sus siglas en inglés es *International Union of Pure and Applied Chemistry*, define al carbón activado como un material carbonoso poroso que se activa físicamente con gases o químicamente con ácidos o bases, durante o después de la carbonización para mejorar sus propiedades químicas (8).

2.2. Activación del carbón

Se debe considerar algunos factores como: disponibilidad, costo y tecnología de la materia orgánica para seleccionar los precursores para convertirlos en carbón activado.

Para la elaboración de los carbones activados el precursor se somete a un proceso de carbonización para ello se emplea una atmósfera inerte empleando nitrógeno, argón etc., permitiendo la deshidratación del precursor y eliminar sustancias volátiles. La activación puede ser antes o después de la carbonización (9).

2.3. Métodos químicos de activación

Existen 3 tipos de activación: física, química y la combinación de químico-físico, las más empleada en la industria es la física, pero se ha investigado la activación química con diversos agentes activantes, siendo los más utilizados son H_3PO_4 , NaOH y ZnCl_2 , los cuales hace referencia a ácidos, básicos y neutros(10).

La activación química consiste en impregnar los precursores durante un tiempo puede ser antes o posterior a la calcinación; normalmente es antes para que los agentes químicos inicien la descomposición de las estructuras de hemicelulosa, celulosa y lignina que; al aumentar la temperatura, genera espacios en la estructura de los carbones activados (11).

2.4. Propiedades estructurales y químicas de los carbones

Al carecer una estructura laminar posee defectos que forman espacios o cavidades y se le dominan poros, esto permite que los materiales poseen una alta superficie. Es decir, al contar con una superficie con muchos poros lo hace accesible el proceso de adsorción, por ello se utilizan como materiales adsorbentes debido a su gran capacidad de adsorción (12).

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, los poros se clasifican por el diámetro (ϕ) de microporo ($0 \text{ nm} < \phi < 2 \text{ nm}$), mesoporo ($2 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) y macroporos ($\phi > 50 \text{ nm}$) como se muestra en la **Figura 1:**

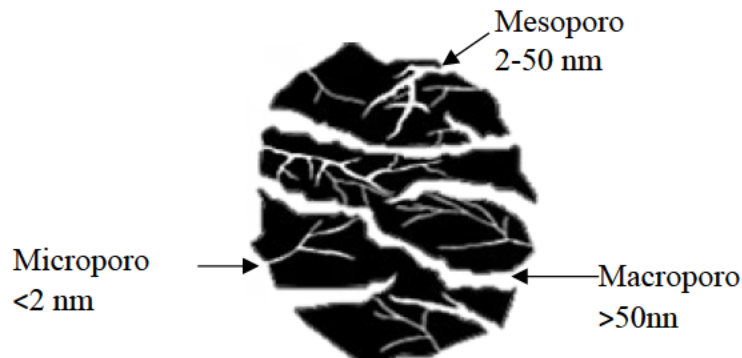


Figura 1 Clasificación de poros IUPAC. Strand (2001) (13).

Los carbones activados poseen propiedades adsorbentes derivado a su estructura desarrolla y al origen químico de los precursores, se compone mayormente de carbón y otros elementos como oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, fósforo o zinc, generando en su estructura grupos superficiales, que provocan interacciones sobre su superficie permitiendo la diversidad en los grupos superficiales, lo que modifica sus propiedades adsorbentes. En la diversidad de grupos químicos superficiales los que contienen oxígeno son los que predominan (14). En la **Figura 2** se muestra la representación imagen de los grupos funcionales oxigenados ácidos y básicos que se forman al estar en contacto con oxígeno.

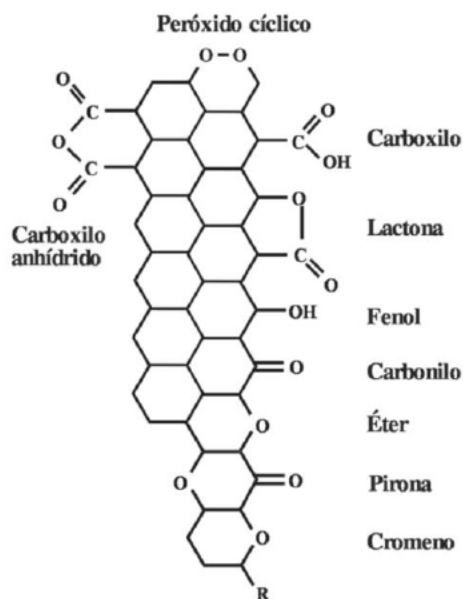


Figura 2 Representación simplificada de los grupos superficiales oxigenados ácidos y básicos en una superficie carbonosa. Cortés (2008) (15)

La superficie funcional del carbón activado es comparable a los materiales anfóteros, contienen grupos superficiales ácidos y básicos, y de la densidad de grupos superficiales tendrá una

predominancia a los diferentes grupos (12). Por lo tanto, según Kwiatkowski (2012) (16) los grupos superficiales anclados a oxígeno se clasifican en:

- Grupos oxigenados Básicos: cromeno, cetona y pirona.
- Grupos oxigenados Ácidos: ácidos carboxílicos, carboxilos, carbonilo, hidroxilo, fenol y éter.

2.5. Proceso de adsorción

La adsorción busca la retención del adsorbato presente en un sistema acuoso, gaseoso o líquido mediante un material adsorbente. Cuando el soluto se fija a los grupos superficiales activos del adsorbente se le llama adsorbato

Este proceso se conoce desde 1773, fue reportado por el químico Scheele, él observó que el carbón activado tiene una gran capacidad de retener que su volumen de aire. Después Lowitz (1785) describió la adsorción en colorantes empleando una fase líquida colorante/sólido carbón (17).

La adsorción se da por la acción de la fuerza o interacción que exista en la superficie del sólido. Con base a estas fuerzas, el proceso de la adsorción se clasifica en dos tipos:

- **Adsorción física o fisisorción:** se lleva a cabo cuando la atracción entre la superficie y el adsorbato son débiles, como fuerzas de Van der Waals, puente de hidrógeno y atracción electrostática. En estas interacciones no existe una compartición ni transferencia de electrones, lo que permite mantener la individualidad del adsorbente y adsorbato. Al no general enlaces se puede dar más fácilmente una desorción, las entalpías bajas que se tienen de adsorción es de 20 - 0 KJ·mol⁻¹ (18)
- **Adsorción química o quimisorción:** las interacciones presentes son enlaces químicos fuertes, al generar un enlace produce que el fenómeno sea irreversible. Esto sólo sucede en los sitios activos del enlace entre el carbón y el adsorbato. Las entalpías de adsorción son mayores que en la fisisorción, se reportan energías entre -400 a -80 KJ·mol⁻¹ (19)

2.5.1. Equilibrio de adsorción

En el equilibrio de adsorción es cuando la capacidad de adsorción llega a su punto máximo y no cambia con respecto al tiempo. Para calcular la capacidad de equilibrio se emplea la

Ecuación 1 definida como:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} V \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde **q_e** se refiere a la capacidad de equilibrio la concentración de adsorbato sólido, **C₀ (mg/L)** la concentración de adsorbato inicial, **C_e (mg/L)** la concentración al equilibrio del adsorbato en, **V (L)** el volumen de solución y **W (g)** es el peso de adsorbente. Las isotermas de adsorción se realiza a temperatura constante y se representan con graficas a partir de (**C_e, q_e**) (20).

2.5.2. Modelos cinéticos de adsorción

Existen modelos cinéticos de adsorción empleados de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, y se ajustan a resultados de la concentración de la molécula con respecto al tiempo (16). Con estos modelos se identifican el equilibrio de adsorción, así como la velocidad de adsorción y desorción (21).

Pseudo-primer orden

El modelo conocido de Lagergren o de pseudo-primer orden describe la velocidad de adsorción con respecto a la capacidad de adsorción y con el tiempo. La ecuación de Lagergren se expresa de la siguiente manera

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_{p1}}{2.303} t \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde q_t (mg/g) se refiere a la capacidad de adsorción en el tiempo t (min) y k_{p1} (min^{-1}) es la constante del modelo cinético de pseudo primer orden, (22,23).

Pseudo-segundo orden

El modelo de pseudo-segundo orden brinda un ajuste a datos experimentales utilizando la capacidad en equilibrio, por lo que representa varios sistemas adsorbato/adsorbente (24). La ecuación que representa el modelo de pseudo-segundo orden (22) se expresa como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2}q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde k_{p2} representa a la constante del modelo de pseudo-segundo orden ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$). Al graficar (t/q_t) y t da con una relación lineal se pueden calcular q_e y k_{p2} , a partir de la pendiente y la intersección al origen, respectivamente (25).

2.6. Uso y aplicaciones de carbón activado como filtros empacados y electrodos de pasta

En el grupo de trabajo se han empleado los carbones activados de origen agroindustrial como filtros empacados para la electro-generación de peróxido de hidrógeno y aplicarlos para la decoloración de colorantes empleados en la industria.

M. Leticia Salazar (2019) desarrolló un reactor empleando un empaque de carbón activado de cáscara de naranja activado con H_3PO_4 y como contacto eléctrico tela de grafito, en su investigación estudió la reacción de reducción de oxígeno vía 2 electrones y la decoloración de azul 1 y RNO mediante electro-Fenton (26).

Nancy F. Vázquez (2022) realizó la comparación del desempeño del sistema electro-Fenton utilizando un reactor de 1 L con un filtro de carbón activado de borra de café y cáscara de naranja activados con H_3PO_4 y como contacto eléctrico telas de grafito y al cambiar de sentido de corriente éste se regenera y su vida útil sea mayor (27)

Al identificar que son favorables para la RRO vía 2 electrones surgió la idea de emplear los carbones activados como modificador en electrodos de pasta de grafito.

Karen Ortiz (2021). Empleó como material modificador carbón activado de borra de café y cáscara de naranja activados con H_3PO_4 en electrodos de pasta de grafito, ella halló la relación másica de carbón activado, grafito y aceite de silicona 35:35:30 respectivamente, posteriormente en su investigación estudió la reacción de reducción de oxígeno vía 2 electrones y mediante electro-Fenton decoloró naranja de metilo (28).

Al conocer estas aportaciones con los carbones activados de origen agroindustrial se observa un gran potencial para el uso de estos como materiales electrocatalíticos.

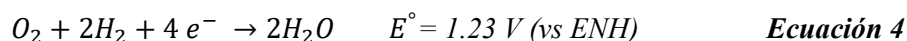
2.6.1. Reacción de reducción de oxígeno (RRO)

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) tiene un desempeño redox que ha sido estudiada en una variedad de materiales carbonosos, y en diversos electrolitos debido a su cinética y mecanismos descritos a diferentes pH.

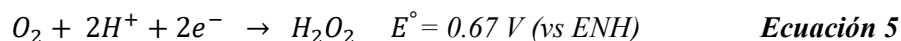
Una limitante para que esta tecnología sea aplicada es el sobrepotencial de esta reacción (29). Por ello se ha explorado nuevos electrocatalizadores para obtener un buen desempeño en la RRO.

La cinética de la RRO y su mecanismo de reacción dependen del material empleado como cátodo y el electrolito, es bien sabido que la RRO puede ocurrir vía 4 electrones para llevar la reacción hasta la producción de H_2O , y vía 2 electrones que lleva a la producción de H_2O_2 .

Damjanovic (1966) propuso un mecanismo para la RRO y ha sido el más utilizado, en este sentido reportó el uso de platino en medio ácido, cuya transferencia de 4 electrones y 2 electrones se representa en las ecuaciones 4 y 5 a continuación, y se muestran los potenciales respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) (30,31).



Y el segundo con una transferencia de 2 electrones para obtener peróxido de hidrógeno.



También Appleby y Savy y Wroblowa entre otros (32) propusieron otros mecanismos para la RRO en medio ácido y todos coinciden que la etapa inicial de la reacción es la adsorción del oxígeno sobre el cátodo, esto se observa en la **Figura 3** esquema descrito por Damjanovic (30).

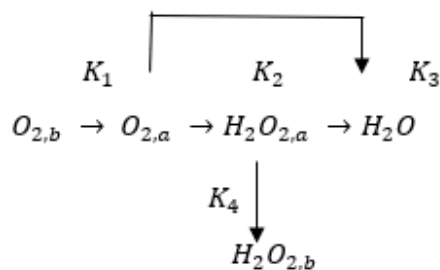


Figura 3 Mecanismo de RRO en medio ácido por Damjanovic dónde los subíndices *b* y *a* indican en solución y adsorbido.

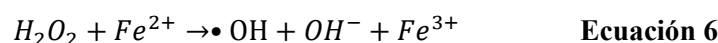
2.6.2. Reacción de reducción de oxígeno en materiales carbonosos

Al paso del tiempo se observó que los materiales electrocatalíticos que han sido empleados para la RRO son muy costosos por ello han buscado materiales de bajo costo y que tengan actividad electrocatalítica hacia la RRO, el carbono ha sido uno de ellos, se ha observado que tiene actividad electrocatalítica en solución alcalina (33). Se ha estudiado en diferentes materiales como carbón vítreo, grafito, nanotubos de carbono y carbón activado (34–36). Dependiendo de la hibridación del carbono, el mecanismo varía, el carbón vítreo y el grafito pirolítico catalizan la reacción de reducción de oxígeno vía 2 electrones, produciendo H_2O_2 . En electrodos de carbón vítreo oxidado (37) y de grafito oxidado (38), el H_2O_2 puede reducirse a agua a potenciales negativos.

El carbón activado posee grupos superficiales que catalizan la RRO como son los grupos superficiales oxigenados carboxilos, ácidos carboxílicos y quinonas (28,39–42)

2.7. Electro-Fenton

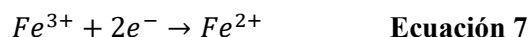
Los procesos avanzados de oxidación han sido estudiados por diferentes investigadores debido al radical hidroxilo ($\cdot OH$) (43,44), ya que posee un alto potencial de oxidación. Esta especie se obtiene también por el reactivo de Fenton. Sucede al mezclar peróxido de hidrógeno con iones de hierro que reaccionan y producen el radical hidroxilo esto se puede observar en la siguiente ecuación (45).



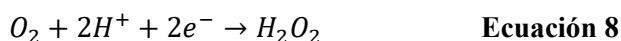
Aunque esta reacción se conoce desde hace más de 100 años, tiene una desventaja para ser aplicada en el tratamiento de aguas por los costos asociados a la adquisición y manejo de H_2O_2 , y al control que debe asegurarse de la concentración de los reactivos (46,47).

Actualmente emplean la oxidación electroquímica, los compuestos orgánicos reaccionan con agentes oxidantes como ($\cdot OH$) o H_2O_2 , estos son electro-generados en el cátodo, en diversos materiales como oro, platino, grafito y carbón activado, a partir del oxígeno disuelto en el medio.

El peróxido de hidrógeno tiene una capacidad oxidativa, pero esto puede aumentar en un medio ácido y en contacto de una sal de Fe (II) como en el reactivo de Fenton. Para la regeneración del catalizador a partir del Fe (III), se da la reducción catódica:



Como alternativa para eliminar los costos de adquisición y manejo del H_2O_2 se ha estudiado la RRO vía 2 electrones para la formación *in-situ* de H_2O_2 , en cátodos de carbón como se ve en la ecuación 8 (46).



3. ANTECEDENTES

En este apartado se muestran los estudios previos que permiten identificar el avance que existe en el tema y el área de oportunidad, con ello obtener datos que complementen la información ya reportada y se comprenda el proceso.

3.1. Carbones activados obtenidos de residuos agroindustriales

En la **Tabla 1** se muestra la búsqueda de residuos que se han empleado como precursores para carbones activados, las condiciones de carbonización, agente activante, uso que se les da como material adsorbente, así como el estudio cinético asociado a la velocidad de reacción y el tipo de adsorción.

La mayoría de los estudios emplean una hora de carbonización ya que en este tiempo es adecuado para lograr carbones activados con una estructura desarrollada la cual ayuda al proceso de adsorción. Al ser materiales carbonosos de residuos agroindustriales con mayor disponibilidad existe una variedad de estudios de adsorción con estos materiales, aunque no todos reportaron valores termodinámicos o la posibilidad de relacionar las propiedades estructurales, químicas y fisicoquímicas de los carbones activados y el proceso de adsorción.

3.2. Carbones activados y compuestos orgánicos empleados para el estudio de la RRO

Por otro lado, la **Tabla 2** presenta el uso de compuestos orgánicos y carbones activados de origen agroindustrial como electrodos en forma de empaques, tintas y electrodos de pasta para el estudio de la reacción de reducción de oxígeno (RRO), donde es posible identificar que existe poca literatura para la electro-generación de H_2O_2 empleando carbones activados de origen agroindustrial como material modificador, siendo un área de oportunidad para completar el estudio la RRO vía 2 electrones así como la relación entre la química superficial con el desempeño como material electrocatalítico.

Al observar que ningún estudio realizó una relación entre la química superficial y la capacidad de adsorción no se identifica su afinidad por ello no se le da el uso correcto. Al utilizar los carbones activados como material electrocatalítico es necesario identificar su química superficial ya que algunos grupos superficiales benefician reacciones por ello es indispensable relacionar dichas propiedades químicas.

Tabla 1 Estudios previos de materiales adsorbentes carbones activados de origen agroindustrial, muestran condiciones experimentales de pirólisis, agente activante, uso del producto, capacidad de adsorción y estudio cinético.

Precursor	Agente activante	Temperatura de carbonización	Tiempo de carbonización	Uso al producto final	Capacidad de adsorción	Estudio cinético	Referencia
Aserrín de cedro	HSO ₄	700 °C	1 h	Material adsorbente de ácido acético y jabón	17.43 mg/g	-	(48)
Bagazo de caña	ZnCl ₂	900 °C	1 h	Material adsorbente	1140.69 mg/g	-	(49)
Bagazo de caña	H ₄ SiO ₄	600 °C	1 h	Material adsorbente para plomo y cadmio	30 mg/g	-	(50)
Bagazo de caña	CO ₂	550 °C	1.5 h	Comparación del desempeño con diferentes tipos de activación			(51)
Bagazo de caña	H ₃ PO ₄ y ZnCl ₂	300 °C	1 h	Material adsorbente para mercurio	11.47 mg/g	Pseudo-segundo orden	(52)
Cáscara de naranja	ZnCl ₂ y K ₂ CO ₃	500- 1000 °C	1 h	Evaluación estructural y propiedades de adsorción del carbón	-	-	(53)
Huesos de aceitunas	ZnCl ₂	450 °C	2h	Material adsorbente	5.345 mg/g	Pseudo-segundo orden	(54)
Cáscara de naranja	H ₃ PO ₄	450 °C	2 h	Caracterización física y química del carbón	-	-	(55)
Vainas de chicharo	ZnCl ₂	500 °C	1 h	Material adsorbente	473.93 mg/g	Pseudo-segundo orden	(56)
Residuos de fibra de algodón	ZnCl ₂	500 °C	1 h	Material adsorbente	138.6 mg/g	-	(57)
Cáscara de naranja	H ₃ PO ₄	600 °C	1 h	Material adsorbente con colorantes modelos	2342.91 mg/g	Pseudo-segundo orden	(58)
Borra de café	-	105 °C	5 h	Material adsorbente con colorantes modelos	2342.91 mg/g	Pseudo-segundo orden	(59)
Borra de café	H ₃ PO ₄	450 °C	1 h	Material adsorbente con colorantes modelos	-	-	(60)
Cáscara de coco	HNO ₃	200 °C	2 h	Material adsorbente	-	-	(61)

Residuo de semillas de frutas	ZnCl ₂	100 °C	24 h	Material adsorbente	232.8 mg/g	Pseudo-segundo orden	(62)
Cáscara de coco	H ₃ PO ₄	445 °C	2 h	Material adsorbente	-	-	(63)
Bagazo de caña y cáscaras de algarroba	H ₃ PO ₄	500 °C	1 h	Material adsorbente	568.33 y 519.46 mg/g	-	(64)
Cáscara de Shadook	ZnCl ₂	1000 °C	1h	Material adsorbente	859.81 mg/g	pseudo segundo orden	(65)
Cáscara de café	ZnCl ₂	500 °C	1h	Material adsorbente	8.92 mg/g	pseudo segundo orden	(66)

Tabla 2 Estudios de la reacción de reducción de oxígeno vía 2 y 4 electrones, empleando moléculas orgánicas y carbón activado como material modificador en masa o superficial. Se observa que existen poca información por lo que es un área de oportunidad para identificar si existe una relación entre la química superficial de los electrodos y la RRO vía 2 electrones.

Modificador	Tipo de electrodo	Uso	Reacción electroquímica de interés	Referencia
Carbón de borra de café y cáscara de naranja	Electrodo de pasta de carbón modificado	Estudio de la RRO	RRO vía 2 e ⁻	(28)
Carbón de cáscara de naranja	Empaque de carbón	Producción in situ de peróxido de hidrógeno para el proceso de electro-Fenton	RRO vía 2 e ⁻	(26)
Carbón de desechos de té	Electrodo de pasta de carbón modificado	Biosensor de glucosa	Evolución del peróxido de hidrógeno	(67)
Carbón activado (marca Clarimex)	Electrodo de pasta de carbón modificado	Producción in situ de peróxido de hidrógeno para el proceso de electro-Fenton	RRO vía 2 e ⁻	(68)
montmorillonita-metil viológeno de sodio	Electrodo de pasta de carbón modificado	Reducción electrocatalítica de oxígeno molecular	RRO vía 4 e ⁻	(69)
Carbón de raquis de plumas de pollo	Depósito del material carbonoso la superficie de un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo	Estudio de la RRO	RRO vía 4 e ⁻	(70)
Tetrafenilporfirinato cobalto (II) y nanotubos de carbono de pared simple	Electrodo de pasta de carbón modificado	Reducción electrocatalítica de oxígeno molecular	RRO vía 4 e ⁻	(71)
Carbón activado de caña, naranja y eucalipto	Electrodo de pasta de carbón modificado	Estudio de la RRO	RRO vía 2 e ⁻	(72)

4. JUSTIFICACIÓN

Los carbones activados son excelentes adsorbedores, por lo que tienen una amplia gama de aplicaciones en el área ambiental, principalmente en el tratamiento de agua. Se han reportado en la literatura excelentes propiedades adsorbentes de estos materiales, particularmente para la remoción de metales pesados, moléculas complejas de colorantes y otras moléculas orgánicas. Estas propiedades adsorbentes generalmente se asocian a su área superficial, y poco se desarrolla o se describe su comportamiento con relación a la química superficial del material adsorbente, por ejemplo, hacia los grupos funcionales.

A partir de la revisión de la literatura, se ha visto una gran oportunidad por entender la relación que existe entre la superficie del material carbonoso con el desempeño adsorativo, o incluso con su desempeño electrocatalítico para favorecer reacciones electroquímicas en la superficie, lo anterior asociado a las propiedades intrínsecas del material precursor, y al método de activación, con lo que se pueden orientar mejores la aplicación de estos carbones activados.

Los residuos agroindustriales son abundantes en nuestro país, por lo que son una alternativa para fabricar carbones activados, puesto que se componen de celulosa, hemicelulosa y otros compuestos químicos que favorecen la transformación hacia materiales carbonosos activados, debido a la gran posibilidad que existe, pueden incluso adaptar características superficiales especiales por el método de activación que sea implementado.

En la literatura se ha notado un creciente número de investigaciones novedosas en las que se sintetizan carbones activados de origen agroindustrial, y que resaltan principalmente el enfoque del aprovechamiento de residuos, así como su evaluación como materiales adsorbentes. Estos materiales han sido poco explorados como mejoradores de las capacidades electrocatalíticas en electrodos de pasta de grafito, los cuales pueden ser usados como detectores de moléculas de interés, o como cátodos para el estudio de la reacción de reducción de oxígeno vía 2 electrones hacia peróxido de hidrógeno, con enfoque hacia la reacción electro-Fenton, y validación en el tratamiento de agua.

Por lo anterior, es indispensable conocer las propiedades químicas adsorativas de carbones activados de origen agroindustrial, y su relación dada tanto por la activación química y el origen del precursor. Lo anterior, puede favorecer reacciones en la superficie, ya sea de atracción (adsorción) o reacciones redox más especializadas con enfoque de tratamiento de agua.

Lo anterior, daría una pauta para que una vez caracterizadas las propiedades de la superficie del carbón activado de origen agroindustrial se identifiquen entonces las reacciones que favorezcan la atracción de especies químicas particulares (iones, o moléculas), para identificar un mejor el uso de los carbones activados, ya sea como materiales adsorbentes, o incluso como cátodos para la reacción de reducción de oxígeno.

5. HIPÓTESIS

Es posible entender la relación existente entre la estructura y las propiedades químicas de carbones activados de origen agroindustrial, con el efecto que promueve en ellos la activación química. A partir de la afinidad generada por la predominancia de la carga superficial será posible perfilar el desempeño adsorativo, y electrocatalítico como modificadores en electrodos de pasta de grafito, para la adsorción y/o decoloración de moléculas de origen iónico opuesto.

El desempeño electrocatalítico de electrodos de pasta de grafito modificados con carbones activados de origen agroindustrial puede mejorarse empleando un material poseedor de grupos superficiales oxigenados de tipo ácido (carboxilos y ácidos carboxílicos) y básico como (quinona), por lo tanto, facilita la reacción de reducción de oxígeno en la superficie, asimismo será posible relacionarse con el desempeño electroquímico.

6. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la relación existente entre la estructura y las propiedades químicas de un grupo de carbones activados de origen agroindustrial, con el efecto que promueve en ellos la activación química, con la intención de perfilar el desempeño adsorptivo, y electrocatalítico como electrodos de pasta, para la adsorción y/o decoloración de moléculas de origen iónico opuesto.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Caracterizar estructural y químicamente un conjunto de muestras de carbones activados de origen agroindustrial mediante las técnicas de EDS, SEM, FTIR, titulación Boehm, titulación potenciométrica, punto de carga cero (PCZ), con el fin de conocer las propiedades intrínsecas del material, y con ello identificar la carga superficial y la afinidad preliminar hacia un tipo contaminante modelo, con base al que será estudiado para el proceso de adsorción.
- ❖ Cuantificar la capacidad de adsorción de carbones activados mediante pruebas de adsorción en diferentes condiciones de pH y comparar los resultados con las propiedades químicas superficiales identificadas por FTIR con las distintas moléculas modelo: tipo catiónica ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) y aniónica ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$).
- ❖ Elaborar electrodos de pasta de carbono modificados con los carbones activados con mayor capacidad de adsorción, con el fin de identificar su actividad electrocatalítica en la reacción de reducción de oxígeno.
- ❖ Identificar la superficie y los grupos superficiales que poseen los electrodos de pasta de carbono y distinguir los sitios activos, dónde se estudiará la reacción de reducción de oxígeno mediante una caracterización estructural, química y electroquímica de la pasta de carbono modificada mediante SEM, FTIR y Boehm.
- ❖ Obtener parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) mediante técnicas electroquímicas lo que permitirá el entendimiento del mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno.
- ❖ Evaluar la decoloración y comparar los electrodos de pasta de carbono modificado con las soluciones de ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) y ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$) mediante electro-Fenton.

7. METODOLOGÍAS

Metodología General

A continuación, se mencionará cada actividad y procedimientos para cumplir cada uno de los objetivos específicos.

- 1) Preparación de carbones activados a partir de siete residuos agroindustriales y dos agentes activantes.
- 2) Caracterización estructural y química de los carbones activados.
- 3) Evaluación de los carbones activados en el proceso de adsorción empleando dos moléculas modelo de diferente origen iónico.
- 4) Ajuste a modelos cinéticos y cálculo de DFT para identificar las interacciones presentes entre el adsorbato y el adsorbente.
- 5) Elaboración de electrodos de pasta de carbón modificados con carbones activados.
- 6) Caracterización electroquímica de los electrodos de pasta de carbón modificados.
- 7) Estudio de la reacción de reducción de oxígeno.
- 8) Validación y comparación de eficiencia de decoloración de los electrodos en un sistema electro-Fenton con las moléculas antes estudiados en el proceso de adsorción.

Metodología Particular.

[Redacted text block containing multiple lines of blacked-out content]

Tabla 3 Metodologías empleados para la preparación de los carbones activados de origen agroindustrial.

[illegible]

7.2. Caracterización estructural y química de los carbones activados.

[illegible]

Punto de carga cero (PCC)

[Redacted text block containing multiple paragraphs of blacked-out content]

Ecuación 1.

■ [REDACTED]
[REDACTED]

[REDACTED]
[REDACTED]

[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]

■ [REDACTED]
[REDACTED]

[REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]

[REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED] [REDACTED] [REDACTED]

[REDACTED]

■ [REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]

[REDACTED]

- [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

8. RESULTADOS

Los resultados de este estudio se dividen en cinco partes:

- i. Preparación, caracterización química y estructural los carbones activados.
- ii. Estudio del proceso de adsorción empleando naranja de metilo y azul de metileno.
- iii. Caracterización química, estructural y electroquímica de los electrodos de pasta de carbono modificado con los mejores carbones activados en el proceso de adsorción.
- iv. Estudio de la reacción de reducción de oxígeno empleando carbón activado como material modificador de electrodos de pasta.
- v. Validación en un sistema electro-Fenton para la decoloración de naranja de metilo (NM) y azul de metileno (AM).

A continuación, se presenta la primera parte del estudio.

8.1. Caracterización estructural

8.1.1. Identificación estructural de los carbones activados mediante espectroscopía de barrido.

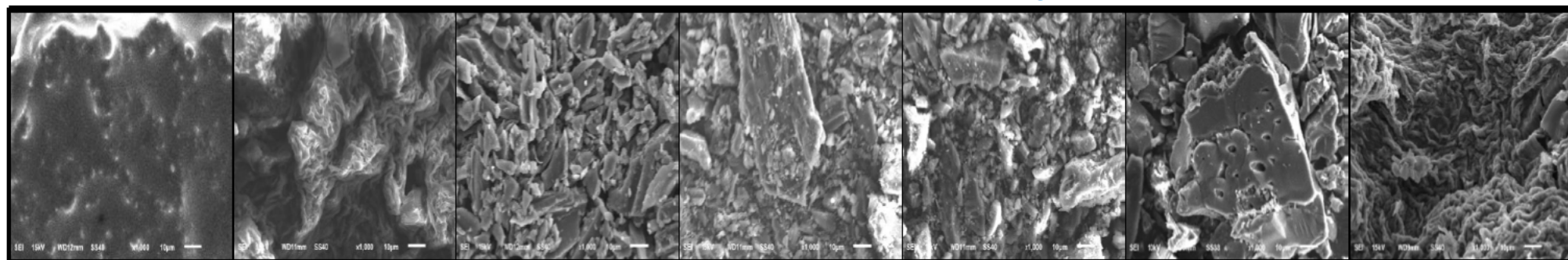
Mediante esta técnica se observa la estructura, topografía y formaciones que se desarrollaron al carbonizar los precursores con los agentes activantes. En este apartado se comentarán las diferencias que se encuentran en los carbones al ser activados con H_3PO_4 y $ZnCl_2$.

En la **Figura 4** se muestran de manera comparativa las micrografías de cada material, las variables que afectaron directamente a la estructura fueron temperatura y la estructura intrínseca de los residuos, que al ser carbonizadas formaron cavidades, hundimientos o depresiones en la superficie.

Los carbones activados con $ZnCl_2$ que obtuvieron un mayor desarrollo estructuralmente fueron: agave, cedro, café, caña y coco, respectivamente. La deshidratación de la lignina, la celulosa y la hemicelulosa que al carbonizarse se convierten en estructuras de carbono orientadas aleatoriamente, generando una mayor textura en la superficie, superando a los carbones activados con H_3PO_4 , excepto por el carbón de naranja.

El carbón de cítricos no fue activado con H_3PO_4 , porque previamente se obtuvo pectina y emplearon un agente químico ácido por ello sólo se carbonizó y tuvo un mejor desarrollo en la superficie que los carbones activados con $ZnCl_2$.

Carbones activados con H_3PO_4



café

naranja

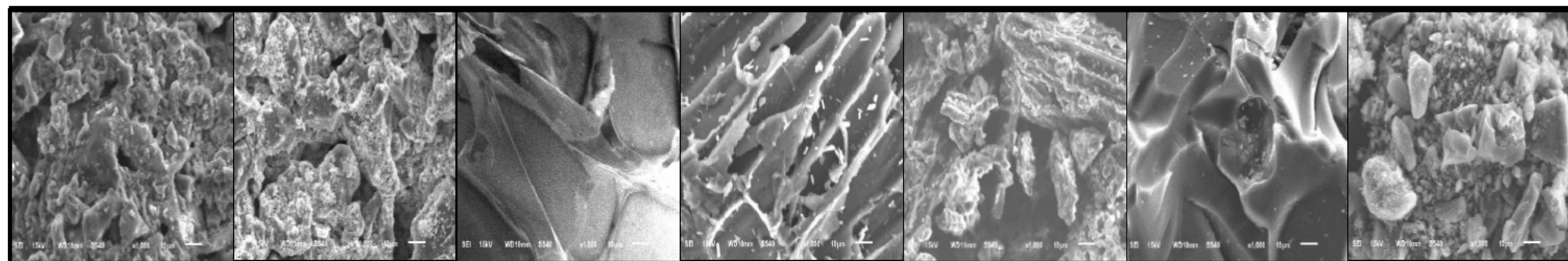
caña

cedro

agave

coco

cítricos



Carbones activados con ZnCl_2

Figura 4 Micrografías de los diferentes carbones activados con H_3PO_4 y ZnCl_2 . a 1000 X con una energía de aceleración del electrón de 6 eV

8.1.2. Identificación de grupos funcionales mediante espectroscopía infrarrojo

En cuanto a la identificación de los grupos funcionales mediante FTIR, la **Figura 5a** muestra los espectros infrarrojos de los materiales estudiados; además, en la **Tabla 4** se hace un contraste entre los grupos funcionales de los materiales activados con H_3PO_4 y ZnCl_2 (79). A continuación, se describen los grupos funcionales por agente activante.

Para los carbones activados con H_3PO_4 se puede apreciar que sólo café y naranja presentan bandas características para el estiramiento de O-H en 3400 cm^{-1} ; esa señal se atribuye a los hidroxilos superficiales, así como a los polisacáridos. Por otro lado, las muestras caña y coco fueron calcinadas a los $300\text{ }^\circ\text{C}$ (52,75). Las vibraciones identificadas alrededor de 2300 cm^{-1} para café y naranja, y menos definidas para agave y coco, dan cuenta de ésteres, lactonas y quinonas. La presencia de vibraciones C=O en torno a 1800 cm^{-1} fue difícil de identificar, aunque las muestras caña y coco mostraron una señal irregular en torno a ese valor; una señal que revela una variedad de grupos funcionales que contienen C de doble enlace O, incluyendo cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres y anhídridos. Un aumento de la temperatura puede romper los enlaces (28,80).

La señal alrededor de 1350 cm^{-1} observada en las muestras caña y cítricos, revela la presencia de ácidos carboxílicos, estructuras fenólicas y ésteres, identificados para las vibraciones C-O; también alrededor de 1000 cm^{-1} se atribuye al enlace P-O, una señal que se atribuye al agente activador. Por último, a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ y por debajo de 1000 cm^{-1} hay bandas que pueden atribuirse a la presencia de la conjugación del carbono sp^2 (28,80).

Respecto a los carbones activados con ZnCl_2 se identificaron los grupos funcionales, en la **Figura 5b** se observan oxidrilos a los 3400 cm^{-1} , los fenoles se observan entre $3400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, a los 1763 cm^{-1} se encuentran C=O, los enlaces Zn-O (81) a los 1600 cm^{-1} , estiramiento Zn-O a 430 cm^{-1} (82) y a los 1050 cm^{-1} los C-O; esto demuestra la variedad de grupos superficiales que se tienen como: compuestos aromáticos, carbonilos, fenoles, alifáticos y cetonas. Los carbones activados al elaborarse a diferentes temperaturas se observan que a mayor temperatura las señales de algunos grupos superficiales se ven disminuidas por el proceso de calcinación.

Una característica importante que observar es que la intensidad de las señales disminuyó a temperaturas de carbonización más altas (cítricos y naranja a $600\text{ }^\circ\text{C}$, y cedro a $550\text{ }^\circ\text{C}$); algunos autores han relacionado la pérdida de grupos funcionales, ya que a temperaturas más altas proporcionan la energía necesaria para romper los enlaces (28,79,80).

Tabla 4 Comparación de grupos superficiales obtenidos por FTIR entre los agentes activantes ZnCl_2 y H_3PO_4

Precursor	Activado con H_3PO_4	Activado con ZnCl_2
café	Alrededor de 3400 cm^{-1} se presenta el estiramiento O-H, grupo hidroxilo debido a los polisacáridos.	Alrededor de 3400 cm^{-1} se presenta el estiramiento O-H, grupo hidroxilo debido a los polisacáridos.
	La señal de ésteres, lactonas and quinonas se presentan alrededor de 2300 cm^{-1} .	
	Se encuentran los alquenos y carboxilatos alrededor de 1600 cm^{-1} .	
naranja	Alrededor de 3400 cm^{-1} se presenta el estiramiento O-H, grupo hidroxilo debido a los polisacáridos.	La señal alrededor de 1350 cm^{-1} es representativa de los ácidos carboxílicos, estructuras fenólicas y ésteres, identificada por las vibraciones C-O.
	La señal de ésteres, lactonas and quinonas se presentan alrededor de 2300 cm^{-1} .	La señal a los 1100 cm^{-1} corresponde a las vibraciones C-C-C.
	Se encuentran los alquenos y carboxilatos alrededor de 1600 cm^{-1} .	
cítricos	Alrededor de 1350 cm^{-1} es representativa de los ácidos carboxílicos, las estructuras fenólicas y los ésteres, identificada para las vibraciones C-O.	Alrededor de 1350 cm^{-1} es representativa de los ácidos carboxílicos, las estructuras fenólicas y los ésteres, identificada para las vibraciones C-O.
	La señal a los 1100 cm^{-1} corresponde a las vibraciones C-C-C.	La señal a los 1100 cm^{-1} corresponde a las vibraciones C-C-C.
agave	Se encuentran los alquenos y carboxilatos alrededor de 1600 cm^{-1} .	Alrededor de 3400 cm^{-1} se presenta el estiramiento O-H, grupo hidroxilo debido a los polisacáridos.
	La señal alrededor de 1350 cm^{-1} es representativa de los ácidos carboxílicos, las estructuras fenólicas y los ésteres, identificada para las vibraciones C-O.	Alrededor de 1350 cm^{-1} es representativa de los ácidos carboxílicos, las estructuras fenólicas y los ésteres, identificada para las vibraciones C-O.
	La señal a los 1100 cm^{-1} corresponde a las vibraciones C-C-C.	
	Alrededor de los 800 cm^{-1} corresponden al grupo C-O.	

coco	A los 3000 cm^{-1} se encuentra el estiramiento de especies alifáticas C-CH ₂ -C debido a que la celulosa no estaba completamente calcinada.	La señal a los 1100 cm^{-1} corresponde a las vibraciones C-C-C.
	A los 1800 cm^{-1} existe una variedad de enlaces dobles C O representativos de grupos funcionales cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres y anhídridos. Un aumento de temperatura puede romper los enlaces.	Alrededor de los 800 cm^{-1} corresponden al grupo C-O.
	Se encuentran los alquenos y carboxilatos alrededor de 1600 cm^{-1} .	
	La señal alrededor de 1350 cm^{-1} es representativa de los ácidos carboxílicos, las estructuras fenólicas y los ésteres, identificada para las vibraciones C-O.	
	La señal a los 1100 cm^{-1} corresponde a las vibraciones C-C-C.	
caña	A los 3000 cm^{-1} se encuentra el estiramiento de especies alifáticas C-CH ₂ -C debido a que la celulosa no estaba completamente calcinada.	Alrededor de 3400 cm^{-1} se presenta el estiramiento O-H, grupo hidroxilo debido a los polisacáridos.
	A los 1800 cm^{-1} existe una variedad de enlaces dobles C O representativos de grupos funcionales cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres y anhídridos. Un aumento de la temperatura puede romper los enlaces.	La señal a los 1100 cm^{-1} corresponde a las vibraciones C-C-C.
	Se encuentran los alquenos y carboxilatos alrededor de 1600 cm^{-1} .	
	La señal alrededor de 1350 cm^{-1} es representativa de los ácidos carboxílicos, las estructuras fenólicas y los ésteres, identificada para las vibraciones C-O.	
	La señal a los 1100 cm^{-1} corresponde a las vibraciones C-C-C.	
cedro	La señal a los 1100 cm^{-1} corresponde a las vibraciones C-C-C.	La señal a los 1100 cm^{-1} corresponde a las vibraciones C-C-C.
		Alrededor de los 800 cm^{-1} corresponden al grupo C-O.
Todos los carbones activados	La señal observada a los 1000 cm^{-1} corresponden al enlace P-O, esta señal se le atribuye al fósforo del agente activante.	En los 1600 cm^{-1} hace referencia al enlace Zn-O, así como a los 430 cm^{-1} el estiramiento del enlace Zn-O.

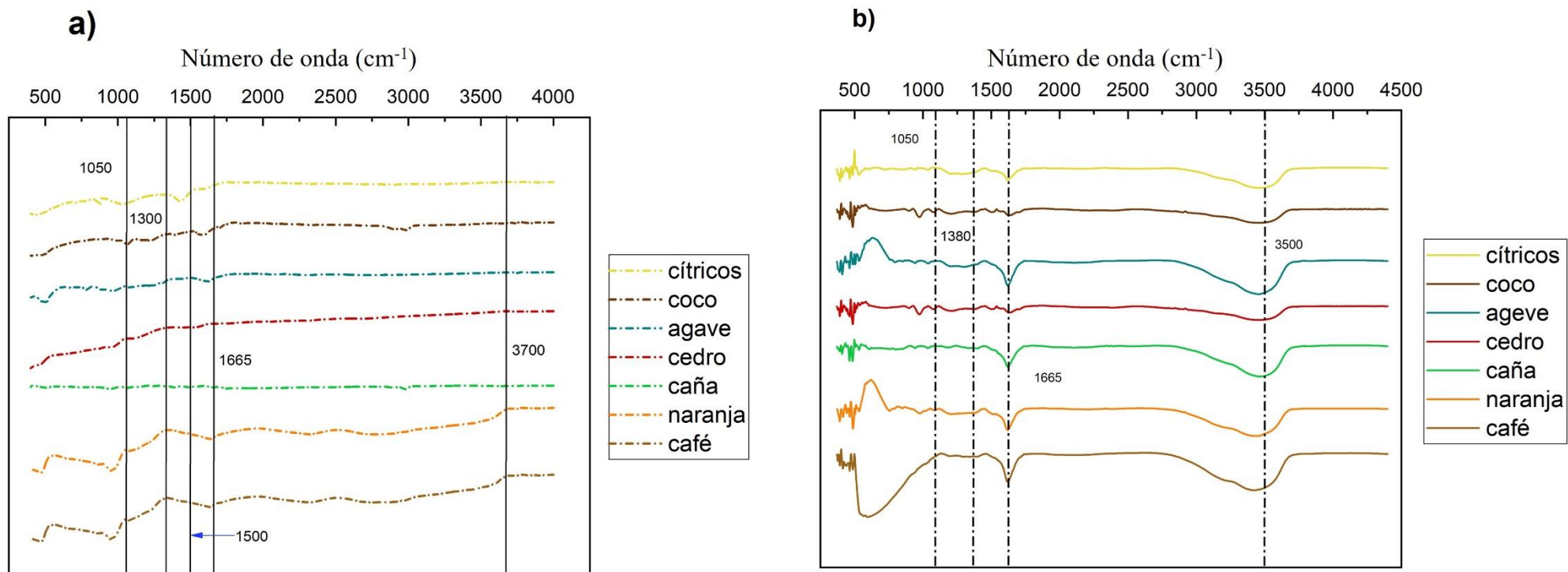


Figura 5 Comparación de los espectros de FTIR de los carbones activados. a) carbones activados con H_3PO_4 y b) carbones activados con ZnCl_2 , utilizando el equipo Spectrum Two Perkin Elmer empleando una fuerza entre 90-95 con un rango de 4000 a 400 cm^{-1} .

8.1.3. Identificación de orden estructural y defectos en los carbones activados mediante espectroscopía de RAMAN.

Los espectros de los carbones activados muestran 3 señales características de los materiales carbonosos, éstas se presentan a los 1350, 1500, 1580, 1620, 2450, 2700 y 2900 cm^{-1} , los cuales se refieren a las diferentes bandas D₁, D₃, G, D₂, S₃, S₁ y S₂. Respectivamente (83–85).

Los carbones activados estructuralmente son materiales desordenados debido a los heteroátomos en la superficie y porosidad, pero también poseen estructuras ordenadas como plano basal con enlaces C-C y C=C, por ello tiene una similitud al de grafito (83,86).

Como se muestra en la **Figura 6** el grafito posee bandas definidas por ser ordenada su estructura, cuando existe defectos como grupos superficiales, menor cantidad de carbono en su composición y porosidad las bandas se ensanchan modificando la longitud de onda para representar las bandas D y G así como el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido (84), este comportamiento de bandas ensanchadas se observan en los carbones activados con H₃PO₄, mientras que los carbones activados con ZnCl₂ poseen una banda más estable en los diferentes materiales por la cantidad de carbono en su estructura y la cantidad similar de grupos superficiales. En la **Figura 7** se observan los espectros de los carbones activados con a) H₃PO₄ y b) ZnCl₂.

En la mayoría de los carbones activados se observa que la banda “G” es mayor que la “D” lo que permite que sean empleados como material modificador en electrodos de pasta porque poseen cierta conductividad eléctrica. Se observa en la **Tabla 5** el cálculo I_D/I_G, el cual proporciona información sobre el desorden estructural y los defectos en los carbones; si la relación es mayor a 1 es un material mayormente desordenado y con defectos como menciona Perumbilavil (2015) y Sun (2016) (84,85).

Tabla 5 Comparación del orden estructural de los carbones activados con H₃PO₄ y ZnCl₂.

RELACIÓN ORDEN ESTRUCTURAL				
R= (I _D /I _G)				
Agente activante	Carbón activado	I _D	I _G	(I _D /I _G)
H ₃ PO ₄	cítricos	320.20	326.07	0.98
	coco	390.50	503.07	0.78
	agave	124.38	194.33	0.64
	cedro	235.06	227.11	1.04
	caña	198.00	304.50	0.65
	naranja	301.44	362.48	0.83
	café	733.18	607.87	1.21
ZnCl ₂	cítricos	-	-	-
	coco	577.34	717.99	0.80
	agave	372.93	515.17	0.72
	cedro	-	-	-
	caña	323.16	417.92	0.77
	naranja	618.70	657.20	0.94
	café	-	-	-

Al realizar la comparación de los carbones activados de coco y naranja con H_3PO_4 y ZnCl_2 se observa que el carbón de coco-A es un poco más ordenado que el de coco-Z, por lo contrario, el carbón de naranja-A tiene su estructura más ordenada que el carbón de naranja-Z, esto se relaciona con la topografía de los carbones activados.

Los carbones que poseen más alta la banda D que la banda G son cedro-A y café-A, los más desordenados, mientras que los más ordenados son agave-A y caña-A.

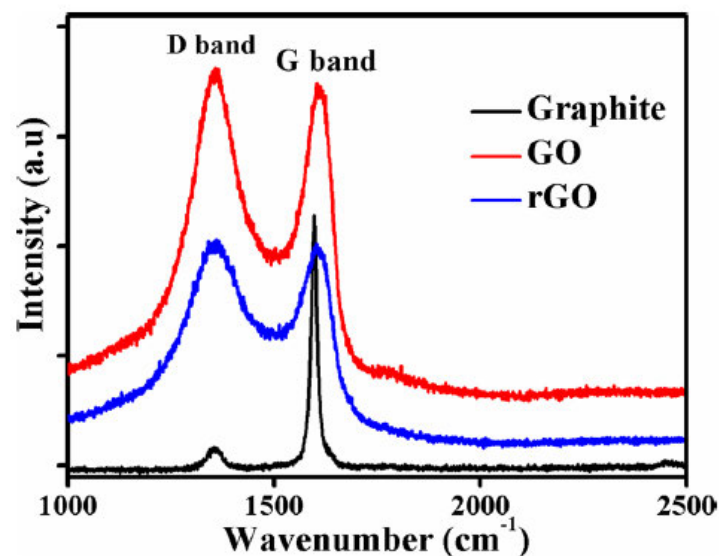


Figura 6 Referencia Raman de compuestos de carbono (84). Comparación las bandas D y G de grafito, óxido de grafeno y óxido reducido de grafeno. Donde la línea roja indica óxido de grafeno, la línea azul indica óxido reducido de grafeno y a línea en color negro grafito.

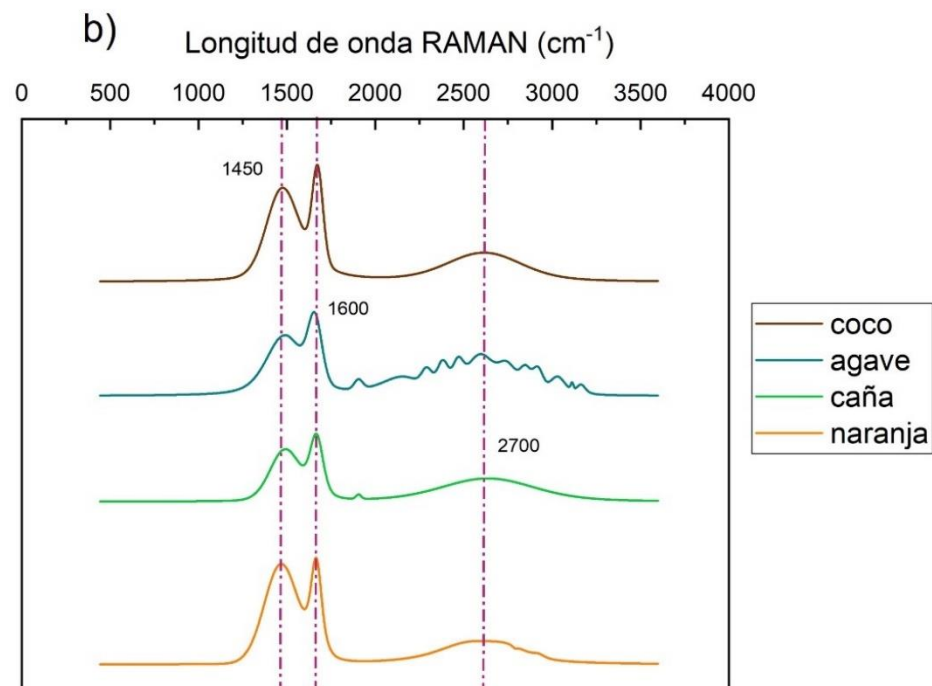
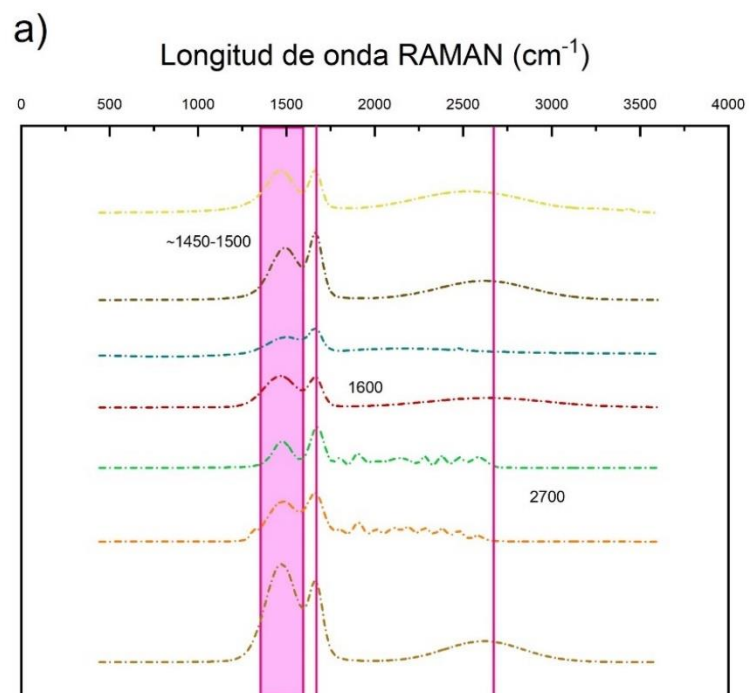


Figura 7 Espectro RAMAN de los carbones activados con a) H_3PO_4 y b) ZnCl_2 .

8.1.4. Área superficial mediante isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

Cuando los carbones activados son empleados como materiales adsorbentes es de importancia el área superficial; de esto dependerá la velocidad para adsorber, así como el tamaño de las moléculas que pueden adsorber.

La determinación del área superficial se realizó a siete carbones activados con ZnCl_2 y H_3PO_4 y el resultado del área se muestran en la **Tabla 6** el carbón con mayor área superficial es cítrico, posteriormente naranja-Z, coco-Z, cedro-A, café-A y naranja-A.

Paz (2013) y Binh (2019) (87,88) mencionan que si los carbones activados tienen la capacidad de adsorber la molécula de azul de metileno que tiene un tamaño de 1.43 nm, estos tienen microporos a mesoporos; por ello se infiere que el resto de los materiales poseen áreas superficiales similares.

Tabla 6 Comparación de área superficiales, volumen y tamaño de poro en los carbones activados con H_3PO_4 y ZnCl_2 .

Carbón activado	Área superficial (m^2/g)	Volumen de poro total ($\text{\AA}$)	P/Po	Tamaño de poro promedio ($\text{\AA}$)
naranja A	6.3	1279.43	0.992	33.18
coco-A	664.7	1557	0.994	11.4
café-A	95.36	11852.45	1.008	16.89
cedro- A	334.2	9586.02	0.999	11.11
naranja-Z	1080	1491.8	0.994	11.35
coco-Z	1020	2042.53	0.995	11.1
cítrico-Z	4857	2440.52	0.996	13.66

8.1.5. Caracterización Química

Los resultados se muestran en la **Tabla 7**. Los carbones activados con H_3PO_4 obtuvieron una superficie positiva por lo tanto tienen una afinidad hacia los aniones y con ello un pH de PCC entre 1-3 lo que indicó que son carbones ácidos; en cambio los carbones activados con cloruro de zinc son ligeramente ácidos, tienen pH de PCC entre 5- 7, en cuanto a la titulación Boehm poseen una mayor cantidad de grupos superficiales oxigenados ácidos, que básicos. Por otra parte, los carbones activados con H_3PO_4 tienen cantidades similares de grupos básicos y ácidos. Al ser activado con ZnCl_2 generó mayor carbono en su composición por ello tiene una relación de carbono desde 6.81 hasta 23.89 a diferencia de los carbones activados con H_3PO_4 obtuvieron 0.8 hasta 3.2.

Al emplear el agente activante H_3PO_4 o ZnCl_2 la hemicelulosa, celulosa y lignina de los precursores se deshidrata y rompen las cadenas de carbono logrando una estructura desarreglada; al ser carbonizados genera poros y la adición de grupos superficiales disminuyendo o aumentando la proporción de carbono y oxígeno en su composición, por ello poseen diferentes pH de punto de carga cero tendiendo a ser carbones activados ácidos y neutrales.

La mayoría de los carbones activados con ambos agentes activantes tienen una afinidad predominante a los aniones exceptuando los carbones activados de agave-A, agave- Z y cítricos que tienen una afinidad a los cationes. A continuación, se muestra la comparación de los carbones activados

Tabla 7 Comparación de las propiedades químicas de los carbones activados con H_3PO_4 y $ZnCl_2$ para relacionar la superficie con la molécula a estudio en el proceso de adsorción.

Carbón activado	Composición elemental, EDS (%)	Relación C/O	Isoterma BET	Titulación Boehm		Afinidad predominante dada por titulación potenciométrica	pH de punto de carga cero
			Área superficial	Grupos ácidos	Grupos básicos		
			(m²/g)	(meq/g)	(meq/g)		
Carbones activados con H3PO4							
café	P= 18.74 S= 0 C= 52.96 O=26.17 Otros= 2.13	2.02	95.36	1.54 ± 0.085	1.12 ±0.108	+, aniones	1.97 ±0.007
naranja	P= 18.18, S= 0, C=33.88 O=34.30 Otros = 13.64	0.99	6.3	1.3 ±0.117	1.1 ± 0.061	+, aniones	2.05 ± 0.007
caña	P= 6, S= 0, C=68.72, O=24.41 Otros= 0.87	2.82	-	2.51 ±0.257	1.33 ± 0.240	+, aniones	2.05 ± 0.035
cedro	P= 3.66, S= 0, C=65.98, O=27.77 Otros = 2.59	2.38	-	1.96 ± 0.169	1.29 ± 0.071	+, aniones	2.09 ± 0.021
agave	P= 10.97, S=0, C=56.6, O=27.98 Otros = 4.45	2.02	-	1.16 ± 0.198	1.52 ± 0.057	-, cationes	2.54 ±0.283
coco	P= 1.35, S= 0, C=73.48, O=22.93 Otros = 2.24	3.2	664.7	1.40 ± 0.080	1.22 ± 0.170	+, aniones	2.68 ± 0.028
*cítricos	P= 3.08, S= 1.22, C=30.35, O=37.91 Otros = 27.44	0.8	-	1.1 ± 0.101	1.26 ±0.097	-, cationes	8.50 ± 0.071
Carbones activados con ZnCl2							
coco	C =86.4, O =12.69, Zn =0.26, Cl =0.42 Otros = 0.29	6.81	1020	4.69 ± 0.015	1.43 ±0.108	+, aniones	5.095 ±0.205

naranja	C = 50.89, O =10.09, Zn = 13.8, Cl =21.5 Otros = 3.72	5.04	1080	2.26 ±0.107	0.03 ± 0.061	+, aniones	5.58 ± 0.184
caña	C = 65.67, O =23.91, Zn =3.54, Cl =5.42 Otros = 1.46	2.75	-	4.31±0.057	1.26 ± 0.240	+, aniones	6.39 ± 0.057
cítricos	C = 71.54, O =19.15, Zn =5.21, Cl =1.44 Otros =2.66	3.74	4857	2.03±0.283	0.23±0.137	+, aniones	6.59 ± 0.014
café	C = 65.98, O =11.24, Zn =7.69, Cl =13.1 Otros = 1.99	5.87	-	2.07 ± 0.190	0.15 ± 0.092	+, aniones	6.59 ±0.042
agave	C = 54.03, O =18.83, Zn =9.15, Cl =14.5 Otros = 3.49	2.87	-	2.32 ± 0.030	0.11 ± 0.270	-, cationes	6.8 ± 0.014
cedro	C = 91.48, O =3.83, Zn =1.62, Cl =2.42 Otros = 0.65	23.89	-	1.81 ± 0	0.16 ±0.007	+, aniones	7.19 ± 0.113

*cítricos no fue activado ya que este material tuvo un proceso químico.

8.2. Evaluación de adsorción con las moléculas modelo de diferente origen iónico.

La capacidad de adsorción sobre carbones activados con H_3PO_4 se realizaron a diferentes pH 3 y 7 para NM, 7 y 12 para AM para evaluar cómo influye el pH en el proceso de adsorción. Los materiales tienen una excelente capacidad de adsorción de azul de metileno a pesar de tener una superficie positiva y un pH de PCC en un rango de 1.97 a 2.68. La adsorción se beneficia al protonar la solución es decir bajar de pH 7 a pH 3 para el NM esto va a generar puentes de hidrógeno e interacciones π - π . Sucede lo opuesto con colorante catiónico AM al desprotonar la solución y alcanzar un pH 12 obtuvieron una mayor adsorción generadas por la interacción π - π , estos materiales tienen una mayor capacidad de adsorción para el colorante AM, como se muestra en **Figura 8** y **Figura 9**. En la **Tabla 8** se muestran los parámetros cinéticos, capacidad de adsorción ordenados por el PCC, finalmente en las **Figura 10**,

Figura 11 y **Figura 12** se muestra la cinética de las moléculas a los diferentes pH con los 2 agentes activantes.

Los carbones activados con cloruro de zinc tuvieron una excelente capacidad de adsorción con NM y algunos con AM; al tener un PCC entre 5 y la neutralidad, la adsorción se beneficia al estar el adsorbato a pH 7. Los grupos superficiales son capaces de interactuar con los colorantes y adsorberse sin algún efecto por el pH; también las interacciones que predominan entre el adsorbato y el adsorbente son π - π , enlace covalentes y puentes de hidrógeno. Conociendo que AM es una molécula de fácil acceso por lo tanto se acomoda mejor que el NM, pero se supone que estos carbones tienen mayor cantidad de sitios disponibles para que se pueda adsorber sin importar el tamaño y acomodo de la molécula.

A continuación, se hace una descripción de cada uno de los carbones activados con la información en las tablas y las figuras mencionadas con anterioridad.

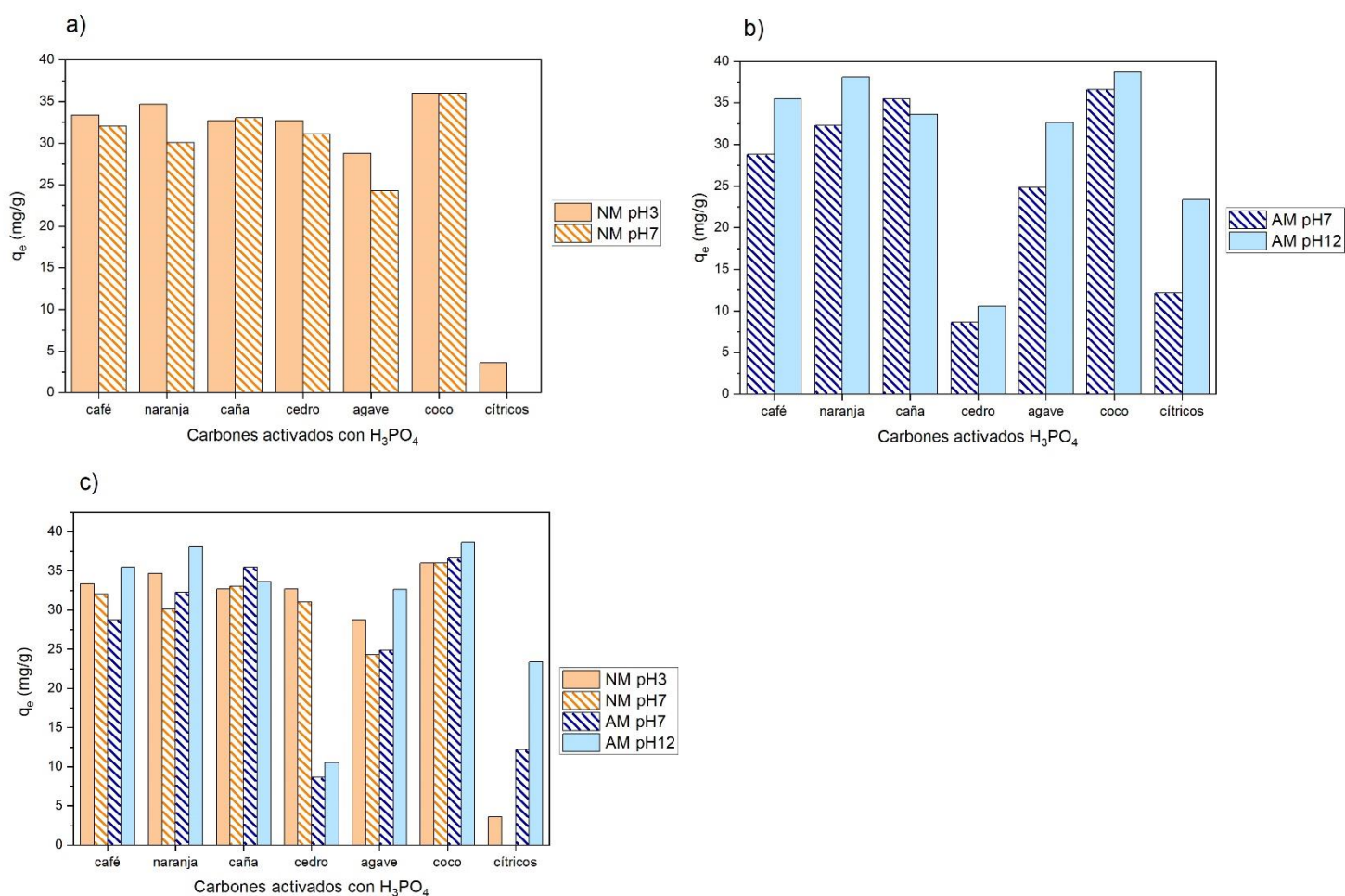


Figura 8 Capacidad de adsorción de los carbones activados con H_3PO_4 . a) NM a pH 3 y 7, b) AM pH 7 y 12 y c) comparación de capacidad de adsorción de los carbones activados con ambas moléculas a los diferentes pHs empleados. Donde q_e es capacidad de adsorción, las moléculas NM y AM [75 mg/L], con una relación de carbón de 2 g/L.

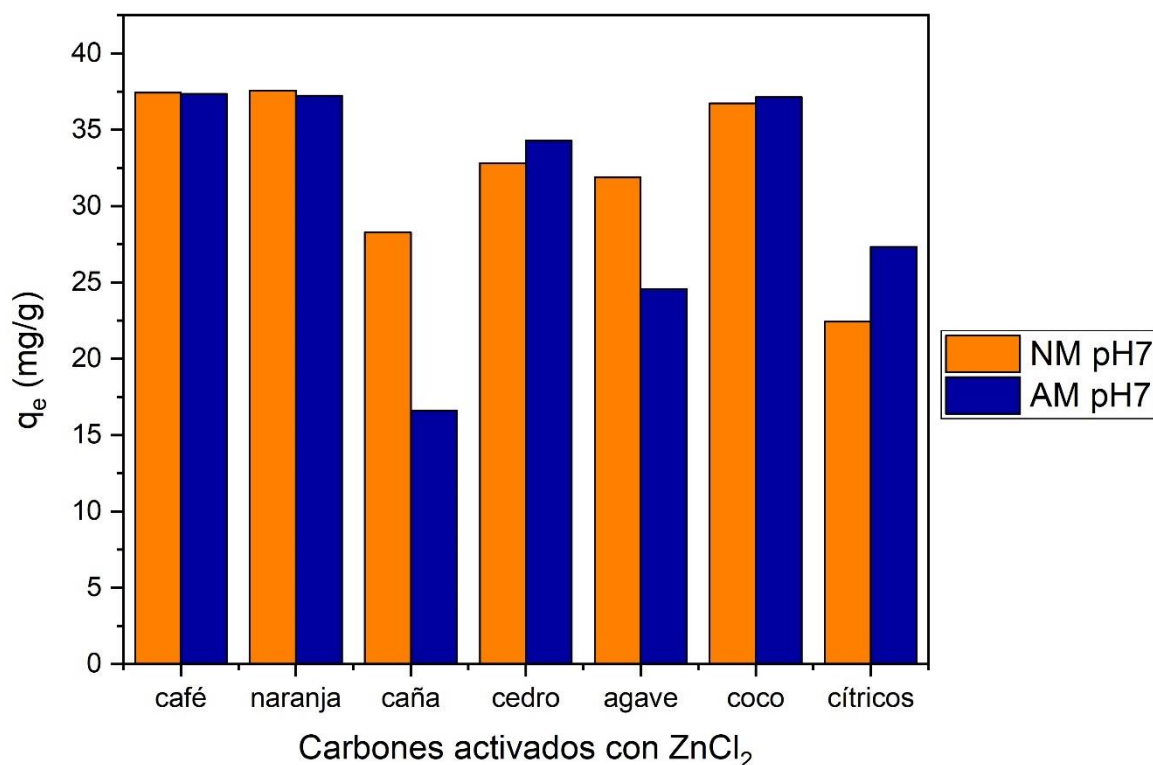


Figura 9 Capacidad de adsorción con carbones activados con ZnCl_2 con NM y AM con una concentración de [75 mg/L] a pH7 a utilizando una relación de 2 g/L a 25 °C.

Carbón activado de coco

El carbón activado de **coco** tuvo una superficie positiva y por ello una cierta afinidad a los aniones. Dado que la superficie es irregular con topografía abrupta, canales y poros, la adsorción se llevó en el exterior del carbón y difusión en el interior del carbón; además, siguió una **cinética rápida** al compararlos con los otros carbones, ya que éste alcanza su equilibrio a las 8 horas a un pH de 7 con capacidad de adsorción de **35.98 mg/g**. No obstante, cuando se encuentra a pH 3 lo alcanza a las 24 horas llegando a los **35.98 mg/g**, y en este caso siguió una cinética de pseudo segundo orden. Cabe recordar la molécula de NM es flexible y que sólo se puede tener una interacción; en ambos casos las interacciones presentes en la adsorción son π - π y puentes de hidrógeno al protonar los grupos superficiales.

Con el colorante AM, al ser una molécula plana y de fácil acceso para formar interacciones con los grupos superficiales del carbón activado, éste tuvo una superficie con ciertas formaciones que tienen mayores sitios disponibles para llevar a cabo la adsorción. Esto se ve al alcanzar su equilibrio antes de las 24 horas a pH 7 y 12 sólo que este último se vio beneficiado al estar en medio alcalino siendo un colorante catiónico con una superficie ácida alcanzando una capacidad de adsorción de **38.7 mg/g** y a pH neutro **36.1 mg/g**.

El carbón activado con ZnCl_2 poseyó canales con paredes lisas, hundimientos que permitieron que la topografía fuera abrupta y permitió que el adsorbato pueda adsorberse con mayor facilidad; es probable que haya difusión al seguir una cinética de pseudo segundo orden alcanzando el tiempo de equilibrio antes de 8 h, y que tenga una superficie ácida con una mayor afinidad al NM y las interacciones que permitieron la adsorción son enlaces covalente y π - π . Con el AM sucedió lo mismo alcanzó una capacidad de adsorción de **37.431** y **37.365** mg/g. Los carbones son distintos estructural y químicamente, pero tuvieron una buena capacidad de adsorción.

Carbón activado de naranja

El carbón activado con H_3PO_4 tuvo una superficie positiva y por ello una cierta afinidad a los aniones. La adsorción de NM sobre una superficie irregular con topografía abrupta y pocos canales se llevó en el exterior del carbón, lo cual indicó una cinética rápida. Al compararlos con los otros carbones éste alcanza su equilibrio a las 8 horas a un pH de 7 con capacidad de adsorción de **30.09** mg/g, pero cuando se encontró a pH 3 lo alcanzó a las 24 horas con una capacidad de adsorción de **34.67** mg/g siguiendo una cinética de pseudo segundo orden. Cabe recordar que la molécula de NM es flexible y que sólo se puede tener una interacción, en ambos casos las interacciones presentes en la adsorción son π - π y puentes de hidrógeno al protonar los grupos superficiales.

Con el colorante AM al ser una molécula plana y con fácil acceso para formar interacciones con los grupos superficiales del carbón activado, se obtuvo una superficie con ciertas formaciones que tiene mayores sitios disponibles para llevar a cabo la adsorción. Esto se vio al alcanzar su equilibrio antes de las 24 horas a pH 7 y 12 sólo que este último se benefició al estar en medio alcalino siendo un colorante catiónico, con una superficie ácida alcanzó una capacidad de adsorción de **38.06** mg/g y a pH neutro **32.3** mg/g.

Al ser activado con ZnCl_2 se generó una superficie ácida con mayor afinidad al NM, y las interacciones que permitieron la adsorción son enlace covalente, π - π , puentes de hidrógeno y fuerzas electrostáticas. La estructura del carbón fue importante ya que tuvo formaciones desarrolladas con pequeños canales y de aspecto poroso que permitió que el adsorbato pueda adsorberse con mayor facilidad con probabilidad de que hubiera difusión; la cinética fue pseudo segundo orden para NM y pseudo primer orden para AM alcanzando el tiempo de equilibrio a las 8 h. Con el AM sucede lo mismo alcanzando una capacidad de adsorción de **37.254** mg/g AM y **37.571** mg/g de NM. Este carbón fue el mejor para el proceso de adsorción, ya que no se ve influenciado al subir o bajar el pH y alcanzando buenas capacidades de adsorción.

Carbón activado de café

Al ser activado con H_3PO_4 se logró una superficie con algunos canales y posibles cavidades porosas. Por ello al adsorber el NM a pH 3 y 7 alcanzaron el equilibrio después de las 24 horas esto se asoció a que la adsorción se llevó a cabo en la parte externa del carbón y hubo poca difusión interna. También afecta que la molécula se acopla en una sola posición y las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente (grupos superficiales) son π - π y puentes de hidrógeno estas últimas son formadas cuando el adsorbato tiene un pH bajo; por lo tanto, los grupos superficiales están protonados obteniendo una capacidad de adsorción de **33.36** mg/g a pH 3 y **32.05** mg/g a pH 7. Y una superficie positiva que le proporciona cierta afinidad al colorante aniónico.

Respecto al AM también alcanzó el equilibrio después de las 24 horas y tuvo un comportamiento parecido al del NM. Al ser una molécula plana permitió que se pudiera adsorber en diferentes posiciones en el exterior del carbón activado, alcanzando una mayor capacidad de adsorción. Al desprotonar el adsorbato obtuvo **35.5 mg/g** de capacidad de adsorción y a pH cercano a 7 de **28.79 mg/g**. Las interacciones que presentaron son π - π , y siguió una cinética de pseudo segundo orden esto indicó que, aunque tenga una predominancia a los aniones es posible adsorber cationes.

En cambio, con el carbón activado con ZnCl_2 se generó una superficie con varios aglomerados, diversos canales, cavidades de buen tamaño y topografía abrupta, que permitió una adsorción externa y posible difusión, y obtuvo una superficie positiva con afinidad a aniones. Al adsorber NM las interacciones presentes fueron: puente de hidrógeno, enlace covalente y π - π . La capacidad de adsorción de NM fue de **31.88 mg/g** y **24.58 mg/g** para AM siguiendo una cinética de pseudo segundo orden. Al comparar las capacidades de adsorción se puede ver que son muy similares, a pesar de tener estructuras, pH de PCC y pH de adsorbato diferentes.

Carbón activado caña

Con el carbón activado con H_3PO_4 sucedió una adsorción externa y de difusión interna al adsorbato, lo cual estuvo asociado a una gran área expuesta y diversos tamaños de poros que se desarrollaron al ser activados con el H_3PO_4 . La presencia de muchos canales y la formación de túneles en la superficie permitió una cinética de adsorción rápida, alcanzando el equilibrio antes de las 8 horas con una capacidad de adsorción a pH 3 de **32.71 mg/g** y pH 7 **33.03 mg/g**; sin importar el pH y acomodo de la molécula de NM presentó buena adsorción.

Debido a la textura del carbón activado y el acomodo de la molécula del AM tuvo una buena respuesta de adsorción; éste siguió una cinética de pseudo segundo orden con interacciones π - π , alcanzado el equilibrio posterior a las 24 horas con una capacidad de adsorción de **35.5 mg/g** para pH cercano a 7 y **33.58 mg/g** a pH 12.

El carbón activado con ZnCl_2 posee una superficie ácida con mayor afinidad al NM y las interacciones que permitieron la adsorción fueron: π - π , enlace covalente y puentes de hidrógeno, la estructura del carbón es importante ya que tiene estructuras fibrosas, con depresiones y huecos que permitió que el adsorbato pueda adsorberse con mayor facilidad con probabilidad de que haya difusión. Al seguir una cinética de pseudo segundo orden para ambos colorantes, NM y AM, alcanzaron el tiempo de equilibrio a las 8 h, con una capacidad de adsorción de **16.09 mg/g** AM y **28.27 mg/g** de NM. Al hacer el comparativo entre los carbones se identificó que tienen mayor capacidad de adsorción los carbones activados con H_3PO_4 .

Carbón activado de agave

Con el carbón activado con H_3PO_4 se generó una adsorción externa y una difusión interna del adsorbato, lo cual está asociado a una gran área expuesta con diversos tamaños de poros que se desarrollaron, canales y formación de túneles en la superficie; esto permite una cinética de adsorción rápida, alcanzó el equilibrio a las 8 horas con una capacidad de adsorción a pH 3 de **28.78 mg/g** y pH7 **24.86 mg/g**, la molécula de NM siguió una cinética de pseudo primer orden.

Debido a la textura del carbón activado y el acomodo de la molécula del AM tuvo una buena respuesta para adsorber esta molécula; la cual siguió la cinética de pseudo segundo orden y el tipo de interacción fue: π - π . Se alcanzó el equilibrio a las 8 horas con una capacidad de adsorción de **24.31 mg/g** para pH cercano a 7 y **32.62 mg/g** a pH 12

Activado con ZnCl_2 poseyó estructuras filamentosas con canales y muchas depresiones que formaron cavidades de buen tamaño; esto ayudó a que la molécula se pueda adsorber con mayor facilidad. Por ello se alcanzó antes de las 8 horas el equilibrio, y fue una cinética rápida de pseudo primer orden para el AM. Tomando en cuenta de que obtuvo una superficie negativa con una mayor afinidad a los cationes, las capacidades de adsorción fueron de **37.148 mg/g** y **36.745 mg/g** para NM y siguió una cinética de pseudo segundo orden con interacciones π - π y puentes de hidrógeno. Este carbón tuvo una mejor capacidad de adsorción casi el doble que con carbón activado con H_3PO_4 .

Carbón activado de cedro

La adsorción en el carbón activado con H_3PO_4 se llevó a cabo en la parte externa del carbón y posiblemente hubo difusión interna ya que tiene estructuras que forman poros y canales los cuales permitieron alcanzar su equilibrio antes de las 8 h lo que es rápido; se siguió una cinética de pseudo primer orden, formó interacciones π - π y puentes de hidrógeno; al bajar el pH de la molécula NM como resultado la capacidad de adsorción a pH 3 fue **32.71 mg/g** y a pH 7 de **31.07 mg/g**.

Con la molécula AM se tuvo una menor capacidad de adsorción porque generó una superficie positiva y tuvo afinidad a los aniones por lo que existió repulsión electrostática, independientemente si el pH es 7 o 12. Siguió una cinética de pseudo segundo orden con interacciones π - π alcanzando una capacidad de adsorción de **8.64 mg/g** a pH 7 y **10.56 mg/g** a pH 12, sin importar que haya superficie para que se adsorba el contaminante este fue menor.

El carbón activado con ZnCl_2 generó una superficie ácida con mayor afinidad al NM y las interacciones que permitieron la adsorción fueron π - π y puentes de hidrógeno. La estructura del carbón es filamentosas con canales grandes y bien definidos con algunas fisuras, permitiendo que el adsorbato pueda adsorberse con mayor facilidad con probabilidad de que haya difusión. Al seguir una cinética de pseudo segundo orden, para ambas moléculas NM y AM, alcanzaron el tiempo de equilibrio a las 8 h, con una capacidad de adsorción de **27.33 mg/g** AM y **22.42 mg/g** de NM. Al hacer el comparativo entre los carbones se identificó que tuvieron una mayor capacidad de adsorción los carbones activados con H_3PO_4 para la molécula NM y para el AM es mejor el carbón activado con cloruro de zinc debido a la superficie expuesta.

Carbón activado de cítricos

Referente al carbón activado con ZnCl_2 éste tuvo una superficie con cúmulos y varias fisuras como nano canales y depresiones que provocaron que tenga una topografía abrupta por ello generó una buena capacidad de adsorción de ambas moléculas a pesar de poseer una predominancia de superficie positiva tuvo una mayor capacidad de adsorber el AM. Como se mencionaba anteriormente esta molécula tiende a adsorberse de varias formas e interactuar por puentes de hidrógeno y π - π , alcanzando una capacidad de adsorción de NM de **32.813 mg/g** y **34.285 mg/g** para AM siguió una cinética de pseudo segundo orden.

El carbón activado presentó una superficie con algunos canales y posibles cavidades porosas por ello al adsorber el NM alcanza el equilibrio antes de las 8 horas esto se asocia a que la adsorción se llevó a cabo en la parte externa del carbón. También afectó que la molécula sea aniónica y tiene una superficie básica con afinidad a los cationes, esto provocó repulsión electrostática y alcanzen rápido el equilibrio, las interacciones entre el NM y el carbón fueron π - π y puentes de hidrógeno estas últimas son formadas cuando el adsorbato tiene un pH bajo. Por lo tanto, los grupos superficiales están protonados, y obtuvieron una capacidad de adsorción de **3.6 mg/g** a pH 3, y no existe una adsorción por una fuerte repulsión a pH 7.

Respecto al AM también alcanzó el equilibrio a las 8 horas al ser una molécula catiónica; el carbón tiene preferencia hacia ella y permitió que se pueda adsorber en el exterior del carbón activado debido a la estructura poco porosa con canales alcanzando una mayor capacidad de adsorción **23.35 mg/g** al desprotonar el adsorbato y a pH cercano a 7 de **12.15 mg/g**. Las interacciones que presentaron fueron π - π y siguió una cinética de pseudo primer orden.

Comparando el carbón no activado y activado con ZnCl_2 se observa que tuvo una mejor capacidad de adsorción, estructura y rica química superficial.

Tabla 8 Ajuste de datos experimentales a modelos cinéticos y dominantes en el proceso de adsorción. Los datos se organizaron en orden creciente con respecto al PCC.

		pH inicial	pH final	Modelo cinético	$k_1(\text{h}^{-1})$	$k_2(\text{g}/\text{mmol}\cdot\text{h})$	$q_e (\text{mmol}/\text{g})$	R^2
H₃PO₄		Molécula de origen aniónico (NM)						
	café	3.02	2.7	Pseudo 2do Orden	---	12.436 ± 1.484	0.102 ± 0.002	0.989
	naranja		2.78	Pseudo 2do Orden	---	10.654 ± 1.341	0.106 ± 0.002	0.988
	caña		2.51	Pseudo 2do Orden		46.322 ± 15.994	0.100 ± 0.004	0.961
	cedro		2.63	Pseudo 1er Orden	1.112 ± 0.186	---	0.100 ± 0.004	0.955
	agave		2.9	Pseudo 1er Orden	0.620 ± 0.036	---	0.088 ± 0.002	0.983
	coco		2.79	Pseudo 2do Orden		16.512 ± 2.450	0.110 ± 0.003	0.987
	grafito		3.23	Pseudo 1er Orden	0.546 ± 0.082	---	0.085 ± 0.003	0.967
	cítricos		7.98	Pseudo 1er Orden	0.177 ± 0.059	---	0.011 ± 0.001	0.87
	café	7.76	2.69	Pseudo 2do Orden	---	3.569 ± 0.403	0.098 ± 0.002	0.992
	naranja		2.86	Pseudo 2do Orden	---	16.425 ± 1.857	0.092 ± 0.002	0.991
	caña		2.78	Pseudo 2do Orden		39.040 ± 3.520	0.101 ± 0.001	0.996
	cedro		2.83	Pseudo 1er Orden	1.675 ± 0.277	---	0.095 ± 0.003	0.953
	agave		3.43	Pseudo 1er Orden	0.417 ± 0.082	---	0.076 ± 0.004	0.948
	coco		3.82	Pseudo 2do Orden	---	9.018 ± 2.181	0.110 ± 0.005	0.957
	grafito		6.81	---	---	---	---	---
	cítricos		8.44	---	---	---	---	---
		Molécula de origen catiónico (AM)						
	café	6.61	2.57	Pseudo 2do Orden	---	6.611 ± 1.294	0.090 ± 0.003	0.971
	naranja		2.74	Pseudo 2do Orden	---	7.203 ± 1.967	0.101 ± 0.005	0.942
	caña		2.66	Pseudo 2do Orden	---	4.420 ± 0.780	0.111 ± 0.004	0.978

ZnCl ₂	cedro		2.66	Pseudo 2do Orden	---	4.540 ± 1.667	0.027 ± 0.002	0.953
	agave		3.36	Pseudo 2do Orden	---	19.882 ± 4.084	0.076 ± 0.002	0.967
	coco		3.43	Pseudo 2do Orden	---	8.746 ± 1.610	0.124 ± 0.005	0.983
	grafito		6.6	Pseudo 1er Orden	2.153 ± 0.839	---	0.026 ± 0.002	0.816
	cítricos		8.38	Pseudo 1er Orden	0.710 ± 0.130	---	0.038 ± 0.002	0.935
	café	12.01	2.63	Pseudo 2do Orden	---	8.198 ± 1.153	0.111 ± 0.003	0.985
	naranja		3.11	Pseudo 2do Orden	---	11.790 ± 1.547	0.119 ± 0.003	0.987
	caña		2.62	Pseudo 2do Orden	---	11.703 ± 3.918	0.105 ± 0.006	0.927
	cedro		2.82	Pseudo 2do Orden	---	45.125 ± 15.630	0.033 ± 0.002	0.925
	agave		8.06	Pseudo 2do Orden	---	5.337 ± 0.621	0.102 ± 0.002	0.991
	coco		5.7	Pseudo 2do Orden	---	13.833 ± 2.814	0.121 ± 0.004	0.981
	grafito		10.98	Pseudo 1er Orden	0.838 ± 0.139	---	0.067 ± 0.003	0.949
	cítricos		11.3	Pseudo 1er Orden	0.529 ± 0.044	---	0.073 ± 0.002	0.988
		Molécula de origen aniónico (NM)						
	coco	7	6.21	Pseudo 2do Orden	---	342.363 ± 24.980	0.11682 ± 0.018	0.99995
	naranja		6.503	Pseudo 2do Orden	---	107.3723 ± 11.541	0.11478 ± 0.001	0.99918
	caña		6.681	Pseudo 2do Orden	---	62.03918 ± 16.539	0.08638 ± 0.002	0.96384
	cítricos		6.7	Pseudo 2do Orden	---	129.03997 ± 64.790	0.10024 ± 0.002	0.95938
	café		6.703	Pseudo 2do Orden	---	118.18812 ± 14.260	0.09742 ± 0.005	0.99711
	agave		7.05	Pseudo 2do Orden	---	121.67737 ± 17.614	0.11226 ± 0.001	0.99785
	cedro		7.104	Pseudo 2do Orden	---	3.46851 ± 0.816	0.06801 ± 0.004	0.96377
		Molécula de origen catiónico (AM)						
	coco	7	4.906	Pseudo 2do orden	---	342.36301 ± 24.980	0.11682 ± 0.019	0.99995
	naranja		5.302	Pseudo 1er orden	96.62604 ± 24.866	---	0.11975 ± 0.002	0.99601

	caña		5.506	Pseudo 2do orden	---	4.92428± 1.0892	0.05193± 0.003	0.95117
	cítricos		5.792	Pseudo 2do orden	---	11.99309± 2.0953	0.10719± 0.003	0.96632
	café		5.803	Pseudo 2do orden	---	2.90167 ± 0.5036	0.07684±0.003	0.96656
	agave		6.217	Pseudo 1er orden	219.99851± 44.031	---	0.11781± 0.000	0.99935
	cedro		6.5	Pseudo 2do orden	---	119.32621± 67.15	0.08547±0.002	0.92952

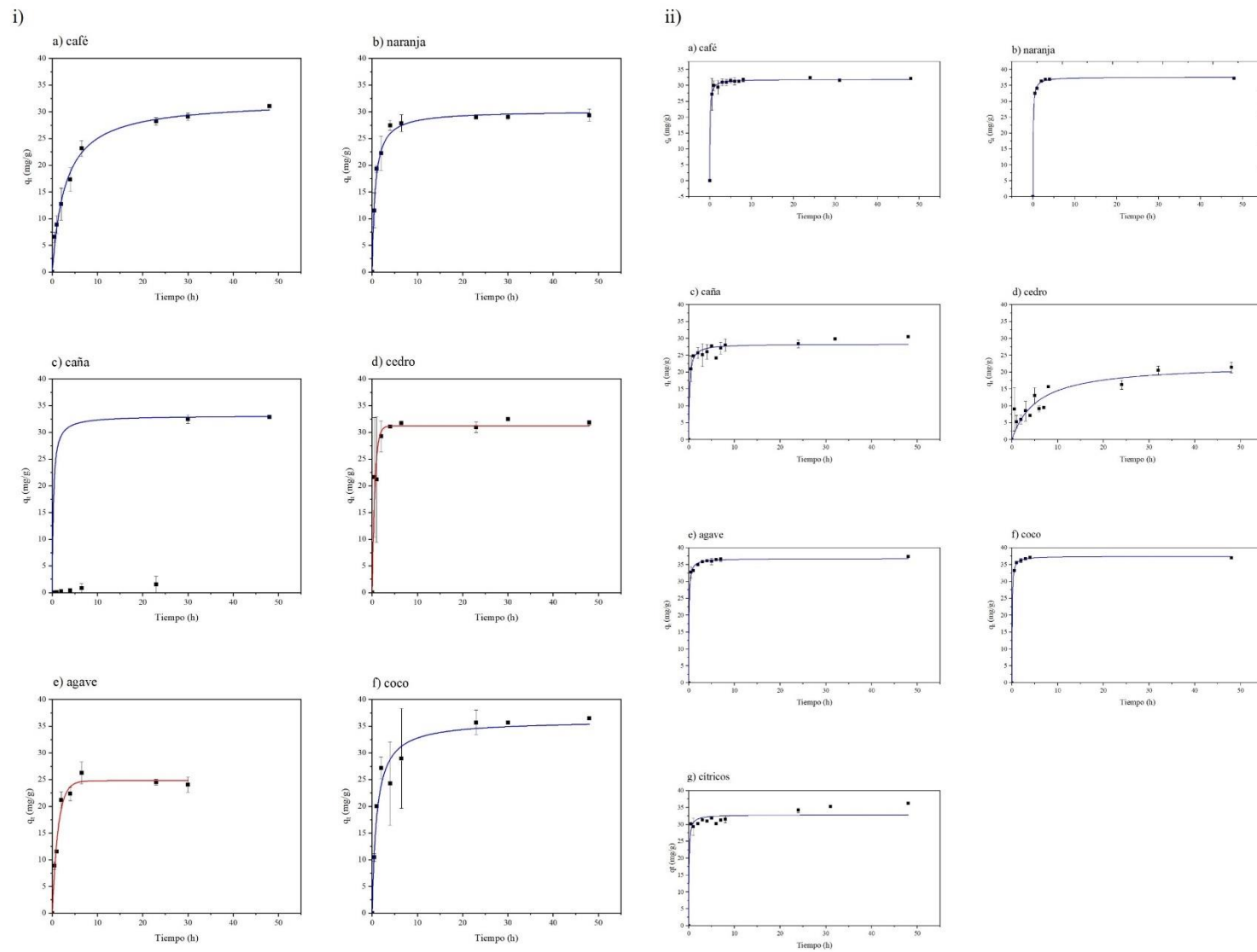


Figura 10 Cinéticas de adsorción de los carbones activados: i) H_3PO_4 y ii) $ZnCl_2$ empleando la molécula NM [75 mg/L] con pH 7, utilizando una relación de 2 g/L a 25 °C. Color azul cinética de pseudo segundo orden y rojo cinética de pseudo primer orden.

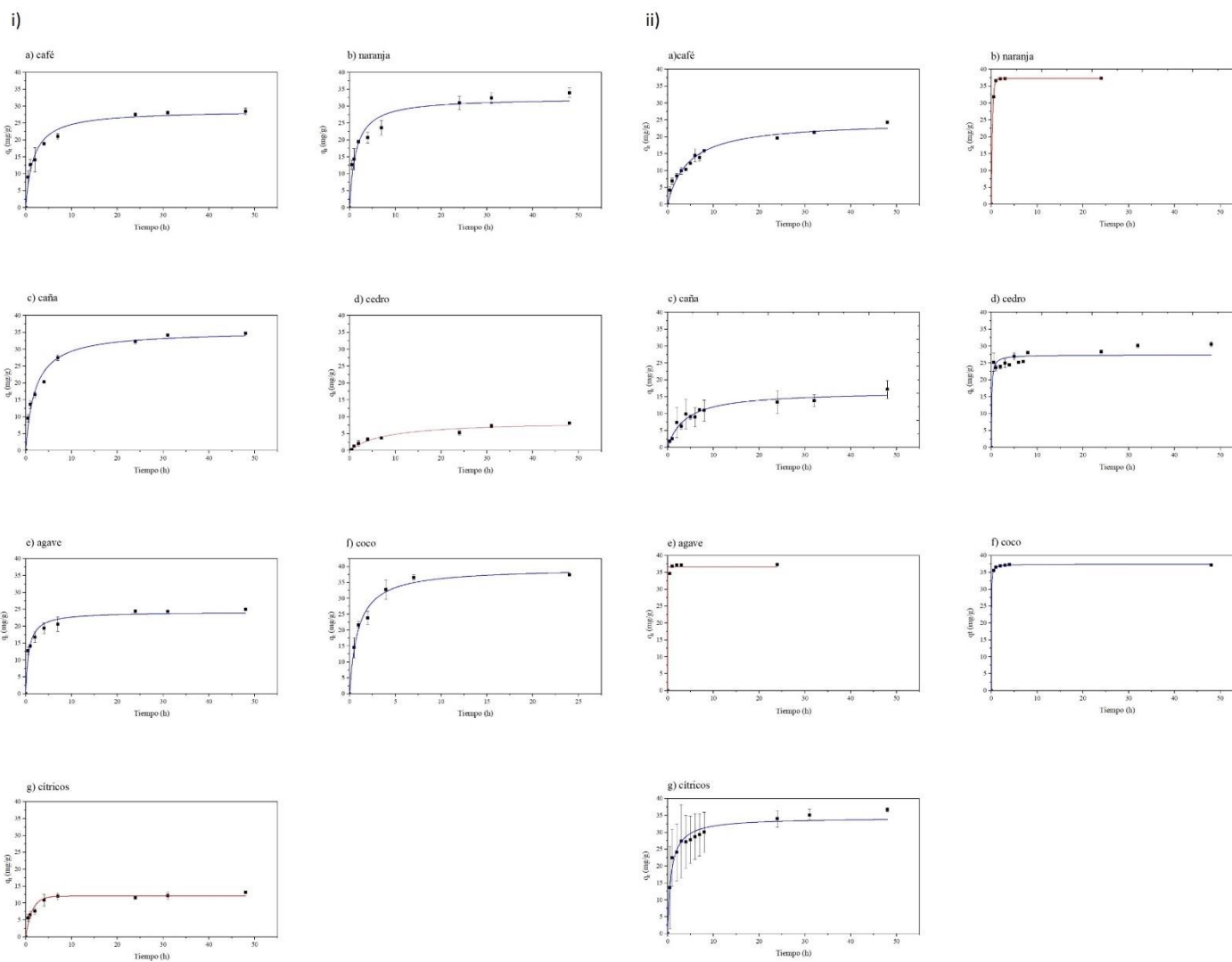
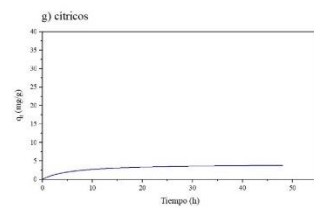
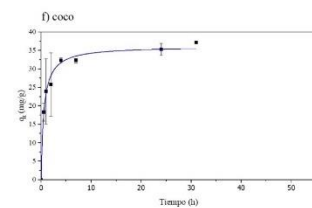
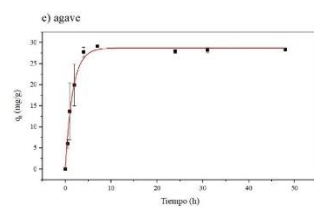
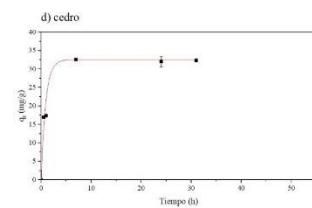
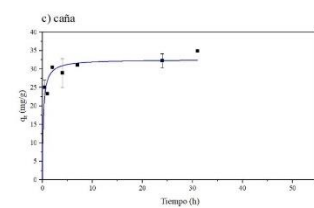
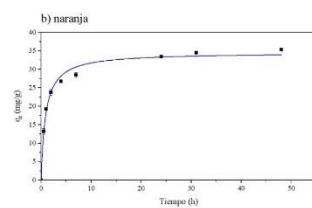
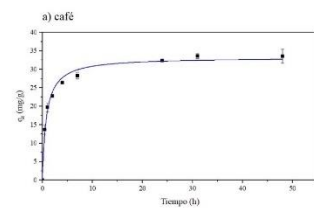


Figura 11 Cinéticas de adsorción de los carbones activados: i) H_3PO_4 y ii) $ZnCl_2$ empleando AM [75 mg/L] con pH 7 utilizando una relación de 2 g/L a 25 °C. Cinética de pseudo segundo orden en color azul y rojo cinética de pseudo primer orden.

i)



ii)

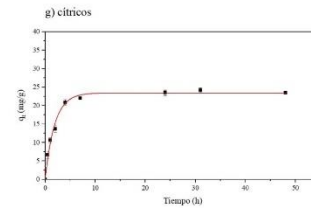
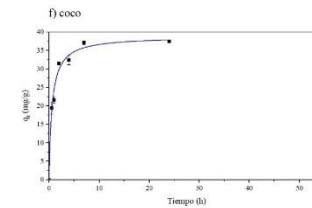
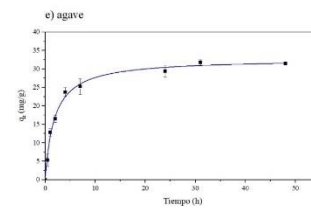
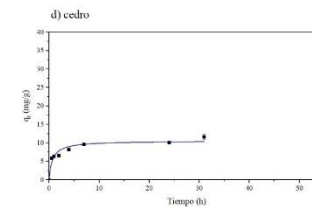
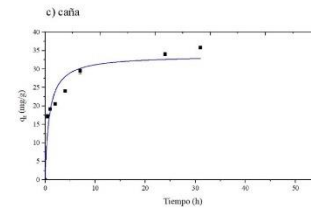
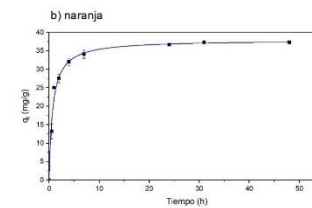
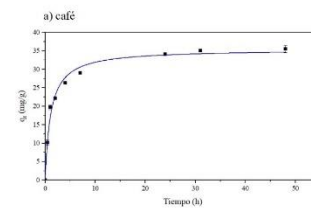


Figura 12 Cinéticas de adsorción de los carbones activados con H_3PO_4 empleando las moléculas modelo: i) NM a pH 3 y ii) AM pH 12, ambas soluciones a $[75 \text{ mg/L}]$ utilizando una relación de 2 g/L a 25°C . Cinética de pseudo segundo orden en color azul y color rojo cinética de pseudo primer orden.

Como se observa en la **Figura 13** existe una diferencia en la capacidad de adsorción, lo cual se debió al agente activante; al utilizar dos agentes activantes se les proporcionó una textura y química superficial diferente y con ello una cierta afinidad.

Para identificar los carbones activados que tienen potencial para ser utilizado como modificador en electrodos de pasta de grafito; se realizó una comparación entre ellos y posteriormente en la **Tabla 9** se comparó su desempeño como material adsorbente con la literatura.

Los carbones activados con H_3PO_4 que destacaron fueron: coco, café, naranja y caña; estos carbones poseen propiedades químicas y estructurales aptas para llevar a cabo la adsorción de las moléculas NM y AM.

Los carbones activados con $ZnCl_2$ con mejor capacidad de adsorción fueron coco, naranja, agave y cítricos logrando una buena capacidad de adsorción de NM y AM muy similares; estos carbones poseen propiedades químicas y estructurales que beneficiaron la adsorción.

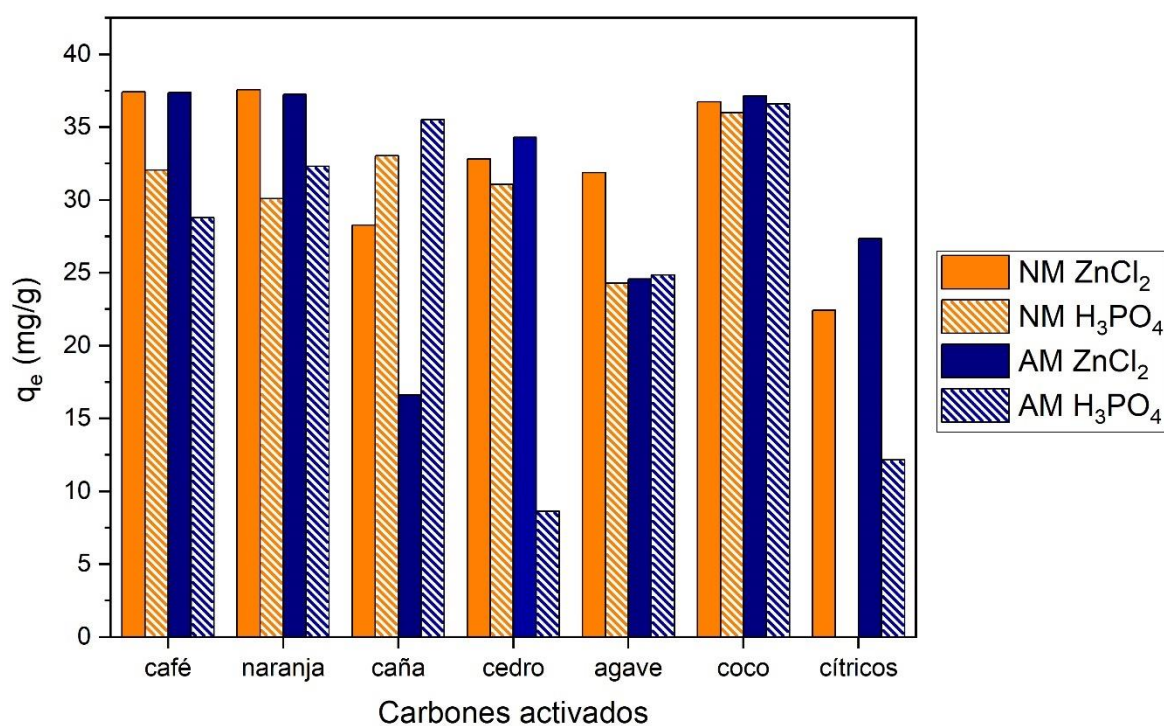


Figura 13 Comparación de la capacidad de adsorción de carbones activados con H_3PO_4 y $ZnCl_2$ con los colorantes NM y AM con una concentración de $[75 \text{ mg/L}]$ a pH7 utilizando una relación de 2 g/L a 25°C .

La **Tabla 9** muestra una revisión de la literatura en la que se comparan los carbones activados de origen agroindustrial adsorbiendo NM Y AM; se detecta que los agentes activadores promueven la modificación de la superficie beneficiando la adsorción.

Tabla 9 Estudios comparativos con la presente investigación con carbones de origen agroindustrial activados con diferentes agentes activantes, en el proceso de adsorción con las moléculas aniónica y catiónica, permitiendo identificar la eficiencia en la adsorción.

Precursor	Condiciones de carbonización	Agente activante	C ₀ inicial del colorante (mg/L)	pH	Capacidad de adsorción (mg/g)	Referencia
Naranja de metilo						
Cáscara de toronja	800 °C por 2.5 h.	NaOH	150	3	512	(89)
Aserrín de pino	600 °C por 1 h 40 min.	H ₃ PO ₄	100	1.7	91.9	(90)
Semillas de uva	500 °C por 1 h 40 min.	-	300	2	79.7	(91)
Cáscaras de fruta de Macoré	600 °C por 4 h.	ZnCl ₂	15	2	2.96	(92)
Estiércol de pollo	600 °C por 2 h.	-	75	6.5	39.47	(93)
Residuo de calderas	650 °C por 3 h.	NaOH	200	5	36.9	(94)
Borra de café	500 °C por 20 min.	HNO ₃	300	3	737	(95)
Hojas de palmera datilera	700 °C por 4 h	-	200	6	163.132	(96)
Cáscara de toronja	450 °C por 1 h.	H ₃ PO ₄	150	3	147.87	(97)
Naranja	600 ° C por 1 h.	ZnCl ₂	75	7	37.57	Este trabajo
Coco	300 °C por 1 h.	ZnCl ₂	75	7	37.43	
Agave	350 °C por 20 min.	ZnCl ₂	75	7	36.75	
Coco	300 °C por 1 h.	H ₃ PO ₄	75	3	35.98	
Naranja	600 °C por 1 h.	H ₃ PO ₄	75	3	34.67	
Café	450 °C por 1 h	H ₃ PO ₄	75	3	33.36	
Cítricos	600 °C por 1 h.	ZnCl ₂	75	7	32.81	
Caña	300 °C por 1 h.	H ₃ PO ₄	75	3	32.71	
Azul de metileno						
Vainas de manzana Ackee	500 °C por 35 min	ZnCl ₂	250	6.2	49.96	(98)
Residuos de té	500 °C por 2 h.	H ₃ PO ₄	10	-	238.1	(99)
Cáscara de nuez	900 °C por 1.5 h.	ZnCl ₂	100	7	314.19	(100)
Fruta del árbol Yang	500 °C por 1 h.	H ₃ PO ₄	400	6 - 6.5	269.3	(101)
Residuo de eucalipto	400 °C	H ₃ PO ₄	35	7	977	(102)
Madera de Acacia	550 °C por 1 h.	KOH	50	-	42.61	(103)
Granos de café	105 °C por 5 h.	-	200	5	14	(104)
Piñas de pino	500 °C por 2.5 h.	-	70	11-11.5	106.38	(105)
Bagazo de agave	70 °C por 48 h.	-	500	-	136.1	(106)
Cáscara de naranja	95 °C por 12 h.	H ₃ PO ₄	250	3.7	277.78	(107)
Hojas de palmera datilera	700 °C por 4 h.	-	2	200	206.61	(96)
Aserrín de pino	800 ° C	-	200	2	256.41	(108)
Cáscaras de fruta de Macoré	600 °C por 4 h.	ZnCl ₂	15	2	6.85	(92)
Coco	300 °C por 1 h.	H ₃ PO ₄	75	12	38.7	Este trabajo
Naranja	600 °C por 1 h.	H ₃ PO ₄	75	12	38.06	
Coco	300 °C por 1 h.	ZnCl ₂	75	7	37.37	
Naranja	600 °C por 1 h.	ZnCl ₂	75	7	37.25	

Agave	350 °C por 20 min.	ZnCl ₂	75	7	37.15	
Café	450 °C por 1 h.	H ₃ PO ₄	75	12	35.5	
Cítricos	600 °C por 1 h.	ZnCl ₂	75	7	34.29	
Caña	300 °C por 1 h.	H ₃ PO ₄	75	12	38.06	

8.3. Interacciones presentes en los carbones activados con las moléculas de origen iónico opuesto en el proceso de adsorción.

Mediante la caracterización química (Boehm y FTIR) de los carbones activados con H_3PO_4 y $ZnCl_2$, se identificaron grupos superficiales oxigenados como fenoles, carboxilos ácidos carboxílicos y quinonas los cuales son importantes para formar interacciones con las moléculas en estudio.

En la **Figura 14** y **Figura 15** se muestran las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente en el proceso de adsorción. Estas interacciones fueron calculadas por DFT, se identificaron 4 interacciones predominantes: I. fuerzas electrostáticas, II. puente de hidrógeno, III. interacción π - π y IV. enlace covalente.

- I. Las fuerzas electrostáticas determinan si existe adsorción o no, si la superficie del carbón activado tiene una carga similar puede existir una repulsión entre ellas.
- II. Los puentes de hidrógeno implican una interacción débil una fisisorción siguiendo una cinética de pseudo primer orden.
- III. La interacción π - π , se forma con una mayor energía al puente de hidrógeno, sigue una cinética de pseudo primer orden.
- IV. Enlace covalente es una interacción fuerte por lo que es una quimisorción y se ajusta a una cinética de pseudo-segundo orden.

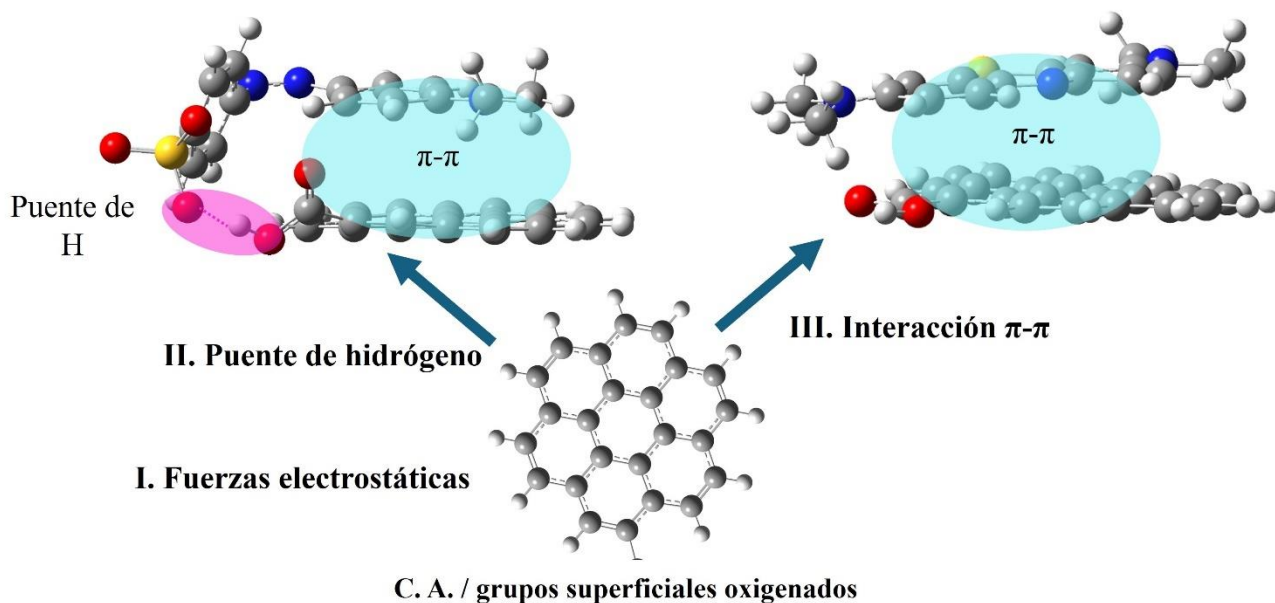


Figura 14 Interacciones presentes en carbones activados con H_3PO_4 y las moléculas NM y AM. El color rosa indica puente de hidrógeno, color verde menta representa la interacción π - π

En la **Figura 14** la primera interacción son las fuerzas electrostáticas, si existe repulsión entre el adsorbato y el adsorbente no es posible la adsorción; esto se observó con el carbón activado de residuo cítrico y la molécula aniónica (109).

La segunda interacción es el puente de hidrógeno, la cual se da porque el ácido carboxílico está protonado y la molécula de naranja de metilo se flexiona en el grupo sulfonilo para crear el puente de hidrógeno.

Cuando presenta una interacción π - π la molécula está paralelo a la superficie del carbón, como se observa con el azul de metileno ya que al ser una molécula plana y simétrica se acomoda de esta manera.

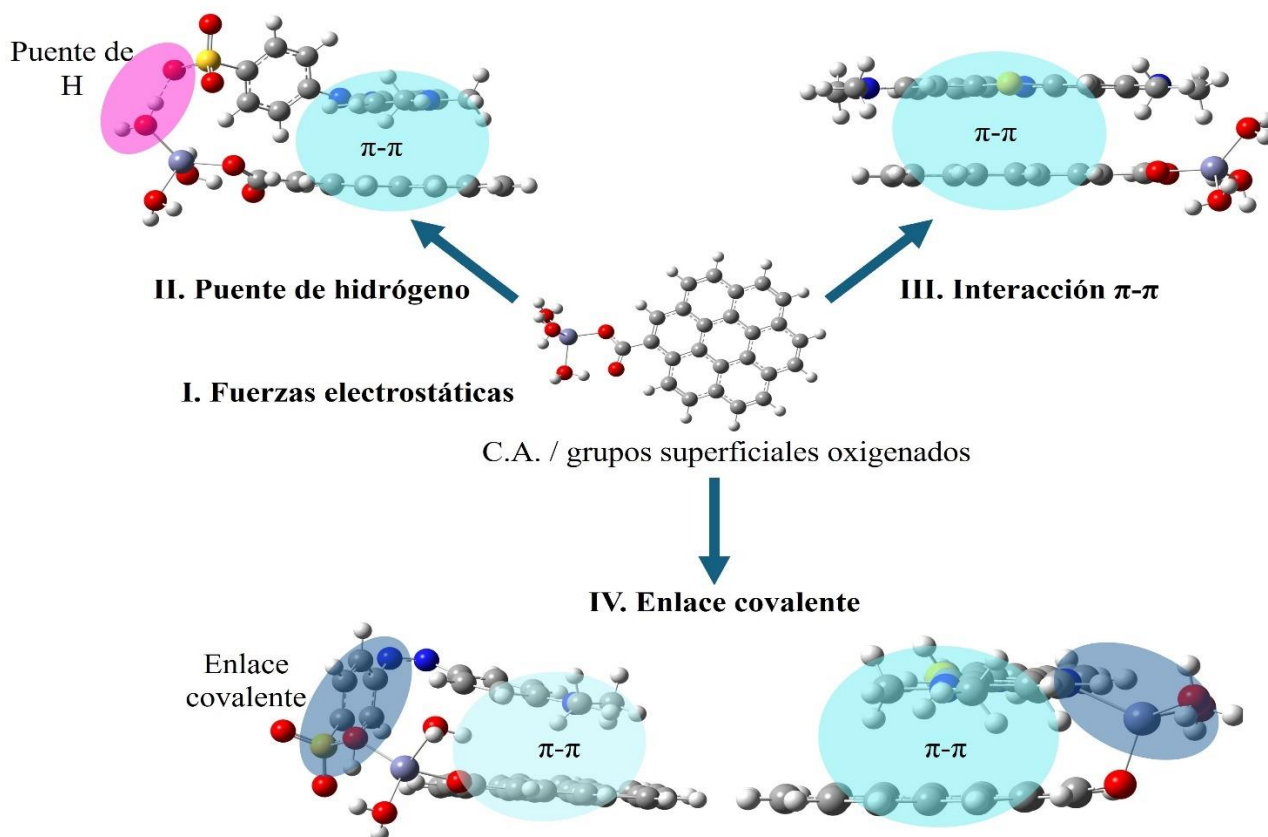


Figura 15 Interacciones entre el carbón activado con ZnCl_2 y las moléculas de origen iónico opuesto. El color azul representa el enlace covalente, el color rosa puente de hidrógeno y finalmente el color verde menta la interacción π - π

Las fuerzas electrostáticas determinan si existe adsorción o no, si la superficie del carbón activado tiene una carga similar puede existir una repulsión entre ellas.

En la **Figura 15** Puente de hidrógeno se da entre el Zn trihidratado y el carboxilo con el grupo sulfónico de la molécula MO, la interacción π - π se representa ya que las moléculas están completamente en paralelo, el MB con el carbón activado.

El enlace covalente se formó entre el ácido sulfónico del MO y el Zn, que a su vez forma interacción π - π débil porque no está completamente en paralelo. Con el MB el enlace covalente se forma entre el grupo nitrilo y el Zn que a su vez forma interacción π - π .

Como menciona Amran (2021) al poseer grupos superficiales oxigenados como carbonilo e hidroxilo aumenta la fuerza electrostática con las moléculas cargadas positivamente; Wu (2022) señalan que los grupos superficiales carbonilo y éster promueven puentes de hidrógeno e interacción π - π , Wu (2022) (110,111). También Jafarian (2023), menciona que en carbones activados el doble enlace de carbón origina la interacción π - π (112). Dao (2021) menciona que también presentan fuerzas de Van der Waals (11) Otros autores coinciden con las interacciones anteriores (113,114).

Algunos autores proponen que en carbones activados con ZnCl_2 , existen las siguientes interacciones débiles. Spagnoli, (2017) menciona las siguientes interacciones, fuerzas electrostáticas y puentes de

hidrógeno entre los grupos OH de los fenoles y los anillos aromáticos del MB (115), así como Suhaimi, (2022) menciona que las principales interacciones son fuerzas electrostáticas, interacción π - π y puentes de hidrógeno; Smedt (2024) coincide con las interacciones presentes en el proceso de adsorción (116,117).

8.4. Agentes modificadores en electrodos de pasta de grafito

Al relacionar las propiedades químicas, estructurales y fisicoquímicas de los carbones activados destacaron 8 de ellos presentando una rica química superficial relacionada con la actividad electrocatalítica, los cuales son: coco-A, coco-Z, naranja-A, naranja-Z, caña-A, cítricos-Z, café-A y agave-Z.

8.4.1. Caracterización estructural y química los electrodos de pasta modificados con carbones activados

Como se observó en el proceso de adsorción las características de los carbones son importantes para identificar su afinidad; por ello se caracterizaron las pastas de los electrodos para identificar su estructura y la química superficial. Con esto se correlacionará con la reacción de reducción de oxígeno.

8.4.1.1. Caracterización estructural mediante espectroscopía de barrido

Como se observa en la **Figura 16**, las pastas de los electrodos son una matriz compleja donde la estructura depende en gran medida de la relación entre el carbono (grafito-carbón activado) y el aglutinante, así como de las propiedades fisicoquímicas de ambos. En la pasta de grafito sin modificar se observan algunas láminas, esto es por la cantidad de aglutinante que envuelve al grafito, en cambio, en los electrodos modificados se observan las diversas estructuras de los carbones activados, así como la interacción con el aglomerante que genera cúmulos o láminas, proporcionando una superficie rugosa.

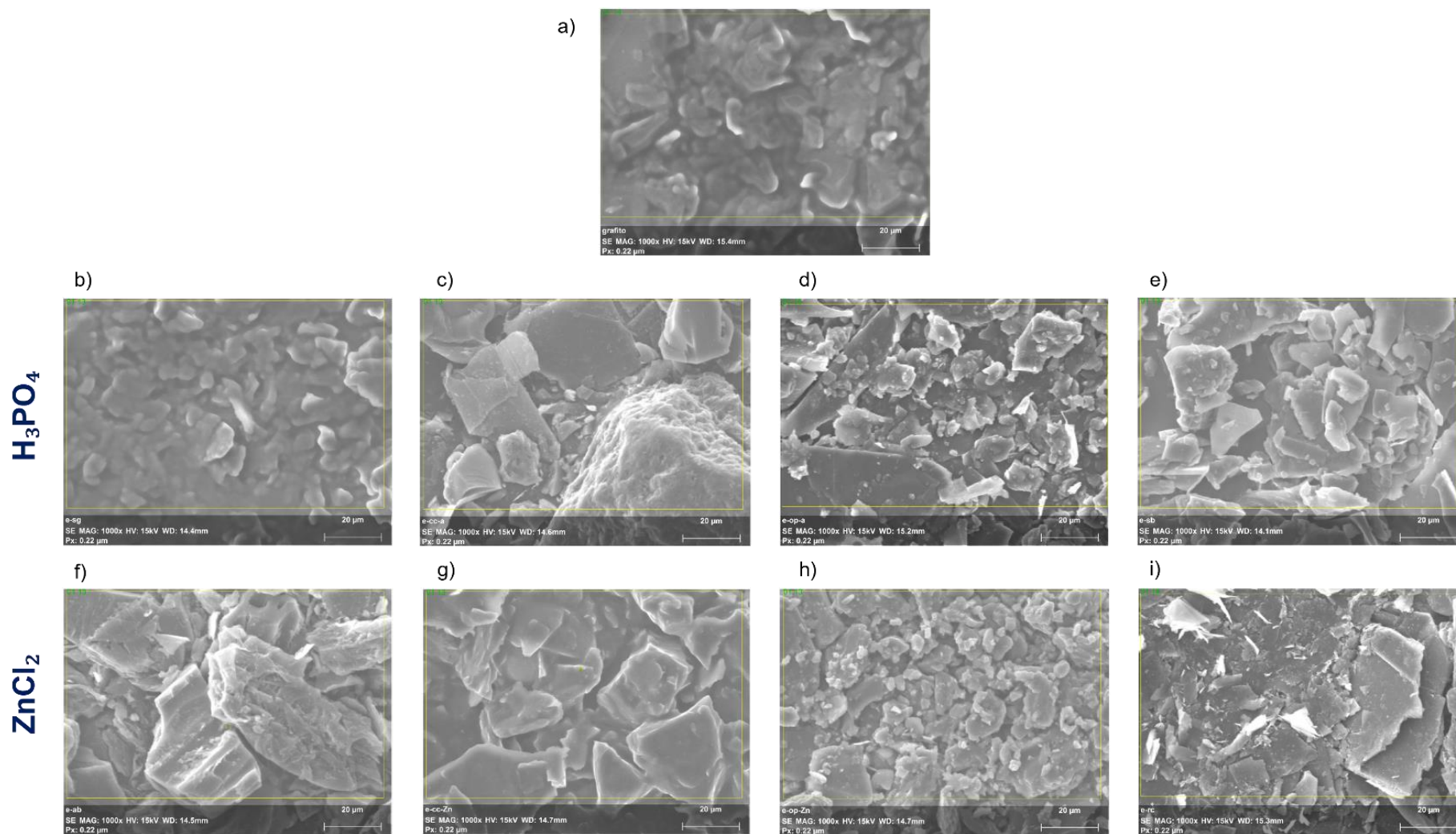


Figura 16 Micrografías de los electrodos de pasta sin modificar a) grafito y modificados con carbones activados con H_3PO_4 b) café, c) coco, d) naranja y e) caña, con ZnCl_2 f) agave, g) coco, h) naranja e i) cítricos. a 1000 X con una energía de aceleración del electrón de 6 eV

8.4.1.2. *Identificación de grupos funcionales mediante FTIR.*

Respecto a la identificación de enlaces vibracionales mediante FTIR, se identificaron los grupos funcionales presentes en la superficie de los electrodos de pasta modificados con carbones activados. Los espectros se observan en la **Figura 17a** H_3PO_4 y **Figura 17b** ZnCl_2 .

Los electrodos modificados con carbones activados de H_3PO_4 presentan señales alrededor de 1250 cm^{-1} y $2550\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$; lo anterior revela la presencia de ácidos carboxílicos, estructuras fenólicas y ésteres, identificados para las vibraciones C-O. También alrededor de 1000 cm^{-1} se atribuye al enlace P-O; una señal que se atribuye al agente activador; por debajo de 1000 cm^{-1} hay bandas que pueden atribuirse a la presencia de la conjugación del carbono sp^2 (28,80).

Para los electrodos modificados con carbones activados con ZnCl_2 , se identificaron en las muestras diferentes señales. A los 1600 cm^{-1} se refiere a los enlaces Zn-O (81), estiramiento Zn-O a 430 cm^{-1} (82) y finalmente 1050 cm^{-1} característico de los grupos C-O. Es posible observar que la intensidad en las señales se ve disminuida en los electrodos modificados carbones activados, lo cual se le asocia al aglutinante.

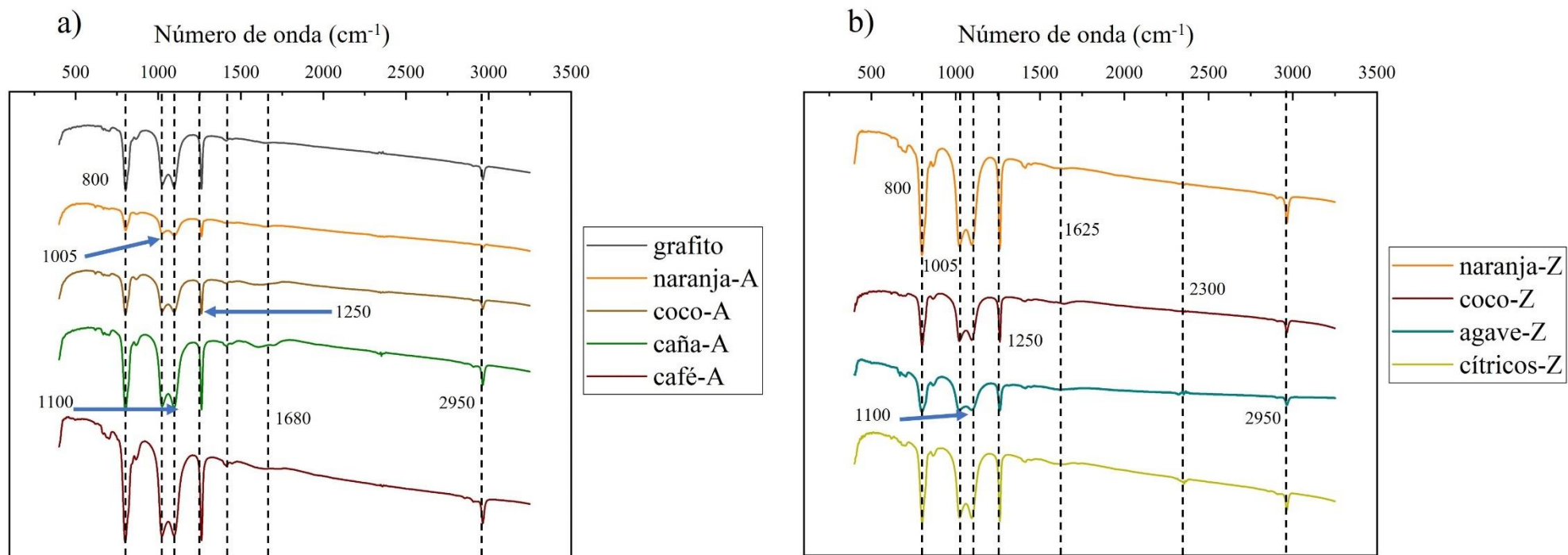


Figura 17 Espectro FTIR de los electrodos de pasta en el inciso a) modificados con carbones activados con H_3PO_4 y b) modificados con carbones activados con ZnCl_2 . Utilizando el equipo Spectrum Two Perkin Elmer empleando una fuerza entre 90-95 con un rango de 4000 a 400 cm^{-1} .

8.4.1.3. Caracterización química de los electrodos de pasta modificados con carbones activados

Las pastas de carbono al ser compuestas de 2 tipos de carbón poseen características diferentes; por ello las propiedades químicas son similares aumentando el PCC de las pastas modificados con H_3PO_4 están entre 3.04 - 3.7 y al emplear carbones con $ZnCl_2$ éste disminuyó 4 a 5.9. Los grupos superficiales básicos disminuyeron en ambos casos, como se observa en la **Tabla 10**.

Tabla 10 Caracterización química de los electrodos de pasta de carbón modificados

Electrodos de pasta de carbono modificados				
Carbón activado	Composición elemental EDS (%)	Titulación Boehm		PCC
		Grupos ácidos (meq/g)	Grupos básicos (meq/g)	
H ₃ PO ₄				
coco	P= 1.2, S= 0.29, C=78.20, O=15.99, Si=2.09, Otros =2.22	2.4 ± 0.02	1.10 ± 0.0	3.73
café	P= 2.22, S= 0, C=37.79, O=32.34, Si=26.04, Otros = 1.62	1.28 ± 0.12	0.92 ± 0.237	3.45
naranja	P= 0, S= 0, C=48.19, O=21.15, Si= 9.12, Otros = 21.55	2.1 ± 0.0	1.04 ± 0.080	3.19
caña	P= 2.05, S= 0, C=63.54, O=25.69, Si=6.16, Otros = 2.4	1.28 ± 0.040	0.92 ± 0.058	3.04
ZnCl ₂				
agave	C =68.73, O =28.95, Zn =0, Cl =0.12, Si=0.96, Otros = 1.22	4.31 ± 0.20	0.39 ± 0.064	5.97
naranja	C =51.95, O =23.12, Zn =1.71, Cl =0.61, Si=7.16, Otros =1.51	2.99 ±0	0.40 ± 0.052	5.06
coco	C =42.75, O =20.89, Zn =2.01, Cl =0.10, Si=16.74, Otros = 17.2	5.2 ± 0.130	0.3 ± 0.0	4.36
cítricos	C =61.88, O =9.6, Zn =0.86, Cl =0.31, Si=0.36, Otros = 26.97	2.0 ± 0.260	0.68 ± 0.150	4.05

8.4.2. Caracterización electroquímica de los electrodos de pasta de carbón modificado con carbones activados

Se evaluaron los electrodos mediante voltamperometría cíclica y se identificaron las señales de reducción y oxidación de la molécula sonda $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$; la ecuación que describe el comportamiento de la voltamperometría cíclica es Randles Sěvcik, dependiendo del proceso (reversible, cuasi- reversible o irreversible) se empleó una ecuación para calcular el área electroactiva (118).

Se observa que en los electrodos modificados con agave-Z, cítricos-Z, naranja-A y café-A, las señales se desplazaron más, pareciendo que las señales desaparecen; esto se debió a que la cinética fue muy lenta, dado que el proceso es irreversible. Por último, el electrodo de grafito (blanco) y el modificado con coco-A siguió un sistema reversible, los picos están muy cercanos y no se desplazaron mucho al aumentar la velocidad de barrido, debido a que la cinética fue rápida. Se puede observar lo antes mencionado en la **Figura 18**.

En la **Tabla 11** se muestran los parámetros electroquímicos que caracterizan los electrodos, el electrodo modificado con naranja-Z tiene la mayor área electroactiva, esto indica el área efectiva relacionada con los sitios activos donde se realizan las reacciones electroquímicas.

Tabla 11 Caracterización electroquímica de los electrodos de pasta modificados con carbón activado.

Electrodo	ΔE_{pc} (V) vs Ag AgCl	Área electroactiva (cm^2)	Rugosidad
grafito	0.00336	0.000686	0.202
naranja-Z	2.42	0.494	0.002
coco-A	0.59	0.121	0.448
coco-Z	0.51	0.104	0.975
caña-A	0.303	0.0619	0.322
agave-Z	0.207	0.0422	0.354
cítricos -Z	0.147	0.03	0.421
naranja-A	0.0915	0.0187	0.363
café-A	0.0523	0.0107	0.249

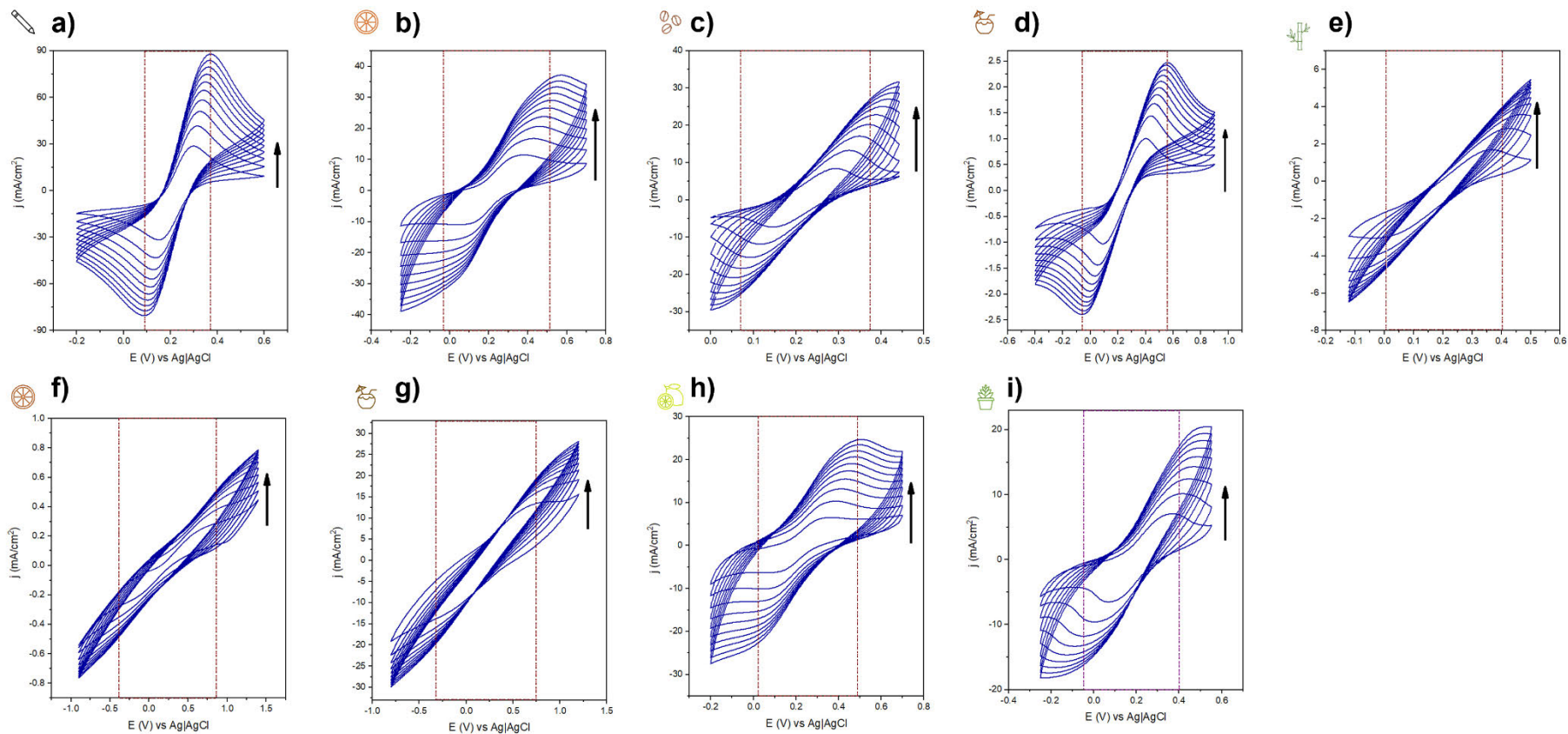


Figura 18 Voltamperometría cíclica con $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $[0.001\text{M}]$ $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ $[0.1\text{M}]$, pH 3 a 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mV s^{-1} con el sistema de electrodos ET CPE a) grafito, b) naranja-A, c) café-A, d) coco-A, e) caña-A, f) naranja-Z, g) coco-Z, h) cítricos-Z e i) agave-Z, CE Pt, ER Ag|AgCl.

8.5. Estudio de la reacción de reducción de oxígeno (RRO)

A continuación, en la **Figura 19** se muestran los voltamperogramas cíclicos de la reacción de reducción de oxígeno en los diferentes electrodos modificados; se utilizó un electrodo de pasta de grafito como blanco, y se identificaron los potenciales de reducción de oxígeno los cuales están entre -0.1 a -0.8 V vs Ag|AgCl. Al compararlo con el potencial de reducción de oxígeno del electrodo de carbón vítreo que es -0.66 V vs Ag|AgCl se distingue que algunos valores son electrocatalizadores requieren menor energía y otros no.

Algunos carbones activados fueron más resistivos para reaccionar con el oxígeno por ello al identificar el potencial de reducción de oxígeno sólo se percibió en velocidades de barrido muy bajas; la velocidad de la reacción es lenta, por lo tanto, al aumentar la velocidad de barrido va disminuyendo la señal hasta eliminarse.

Pero algunos carbones activados presentaron afinidad a la reducción de oxígeno debido a la química superficial; éstos poseen grupos superficiales oxigenados como: ácidos carboxílicos, carbonilos, quinonas que catalizaron el intercambio de electrones y la adsorción del oxígeno como lo mencionan Boulea L. (2022), Trevelin L (2020), Moreira J. (2019) y Sarappu (2010) (34,119–121) Un ejemplo de ello es el electrodo modificado con coco-A, el cual al emplear la molécula sonda siguió un sistema irreversible. Existe una resistencia para esta molécula, pero al identificar el potencial de reducción de oxígeno es uno de los electrodos en los que presenta una señal visible por la química superficial.

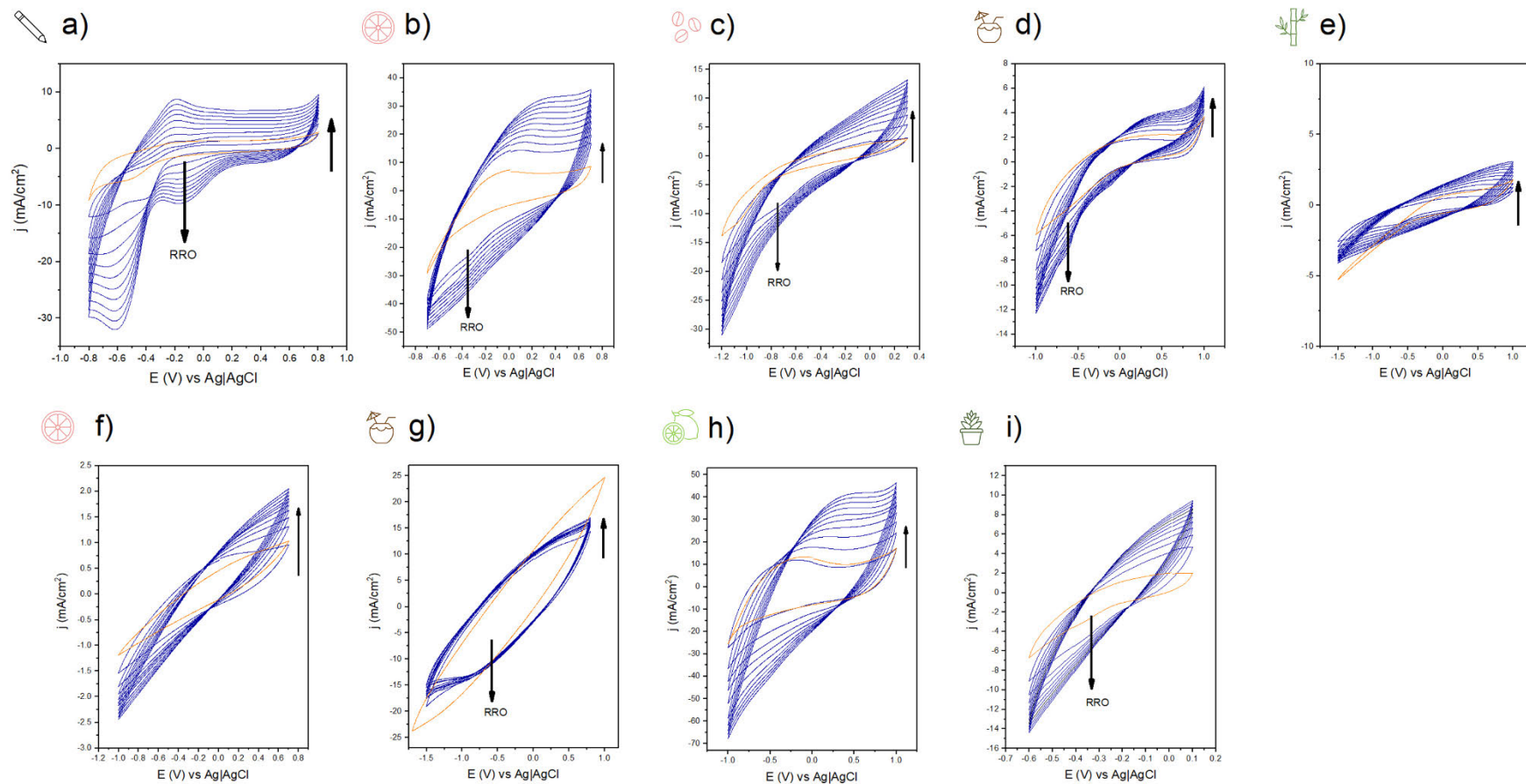


Figura 19 Voltamperometrias cíclica con $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ $[0.05 \text{ M}]$, pH 3 a 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mV s^{-1} con el sistema de electrodos ET CPE a) grafito, b) naranja-A, c) café-A, d) coco-A, e) caña-A, f) naranja-Z, g) coco-Z, h) cítricos-Z e i) agave-Z, CE Pt, ER Ag|AgCl.

8.5.1. Mecanismos propuestos para la reacción de reducción de oxígeno (RRO)

Existen diversos mecanismos para la RRO en medio ácido debido al número de parámetros que deben de tomar en cuenta. En la **Figura 20** se muestra la propuesta de Bagotskii (1972) (122), la cual describe que el oxígeno se encuentra en la solución y se adsorbe primero en la superficie del electrodo. Estando en la superficie la reducción electroquímica va directamente a agua vía 4 electrones o vía 2 electrones con intermediarios es decir formación de H_2O_2 . Los subíndices indican ads adsorbido en la superficie del electrodo y sol en solución.

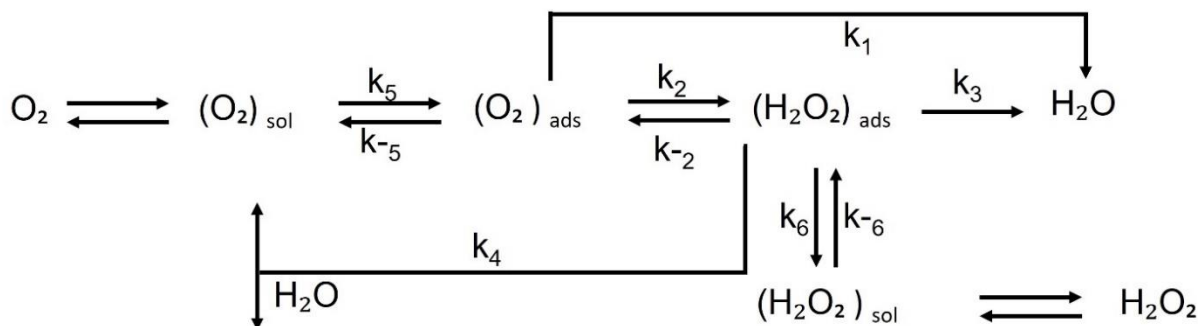
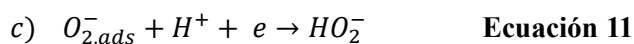
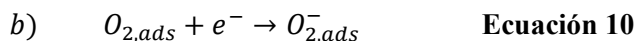
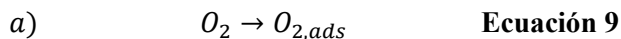


Figura 20 Esquema general de la RRO en medio ácido

Damjanovic (1966) menciona que faltan 2 constantes de velocidad y una de ellas es la desorción lenta del H_2O_2 (30).

Para la RRO vía 2 electrones Tarasevich (1977) (123) propusieron las siguientes reacciones como se muestra en la **Figura 20**. Como paso dominante de la RRO es la adsorción del oxígeno en la superficie del electrodo y como paso consecutivo es la transferencia de carga y la formación de H_2O_2



Con el tiempo Zurilla (1978) sugiere una combinación de las reacciones b y c como único paso determinante en la RRO, (124). Esto en materiales como el oro y carbón.

Al conocer los potenciales de reducción de oxígeno de los electrodos se realizó una cronoamperometría durante 2 horas para cuantificar la producción de H_2O_2 ; una de las técnicas empleadas para la cuantificación es colorimétrica. A continuación, se realiza la cuantificación.

8.5.2. Cuantificación *in-situ* de H₂O₂ electro-generado con los electrodos de pasta de carbono modificado

En la **Figura 21** se muestra la concentración producida *in-situ* de H₂O₂ en un tiempo de 2 horas, mediante la técnica colorimétrica de sulfato óxido de titanio. El electrodo modificado que destaca es agave-Z que produjo 10.08 mg/L de H₂O₂; posteriormente sigue el electrodo modificado con cítricos-Z con 9.48 mg/L. En tercer lugar, está el electrodo modificado con coco-A con 8.6 mg/L debido a que sus áreas electroactivas son mayores al resto de los electrodos y la superficie del electrodo tiene grupos superficiales como la quinona y carboxilo que cataliza la reacción de reducción como lo proponen varios autores Mirkhalaf F (2004), Huissoud A (1999), Gyenge (2003) y Chen (2006) (39–42).

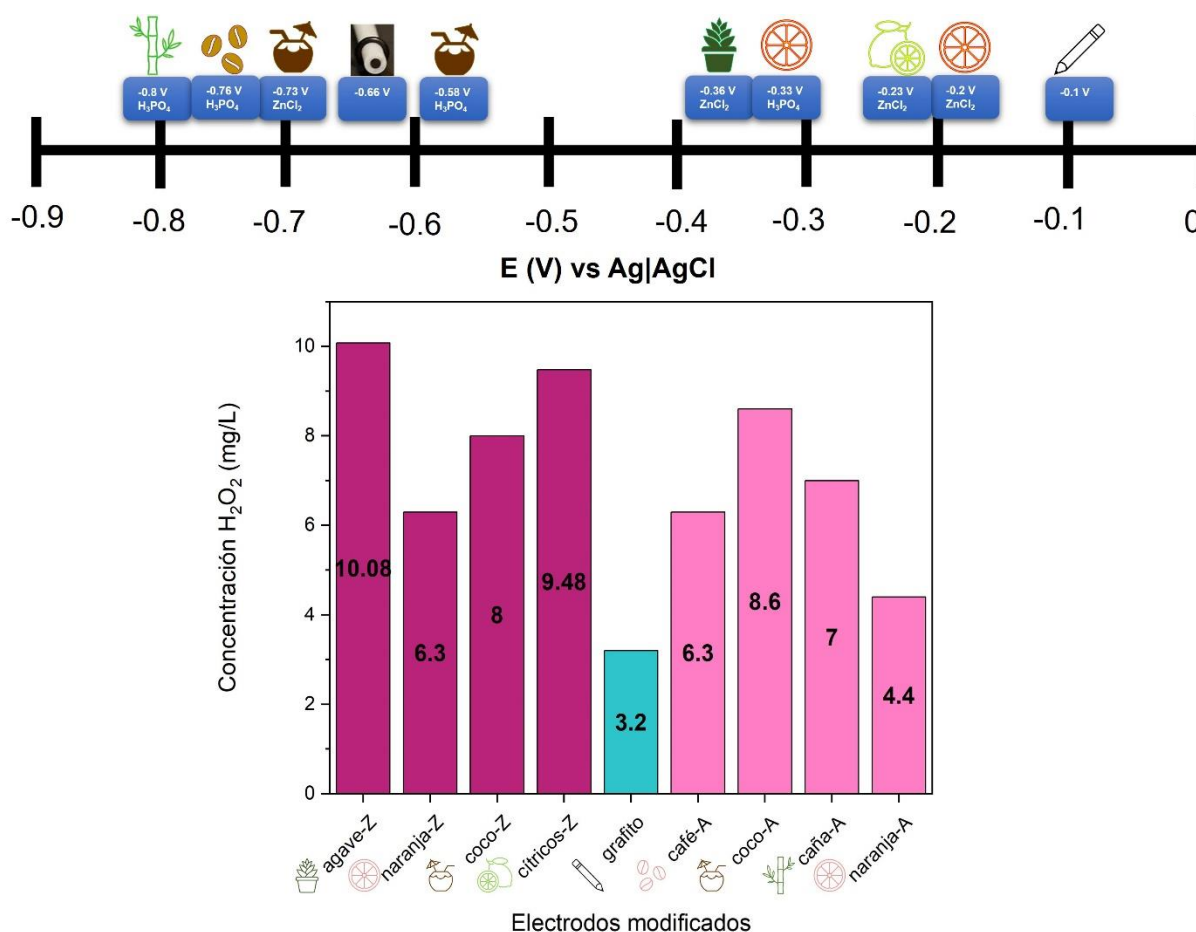


Figura 21 Comparación del potencial de reducción de oxígeno y la generación de H₂O₂ en electrodos de pasta modificados.

Los datos de la electro-generación de H_2O_2 se ajustaron a modelos cinéticos de primer orden, segundo orden y tercer orden. El mejor ajuste fue a primer orden, debido a que la velocidad de la reacción depende del oxígeno disuelto en el electrolito; al tener una concentración constante de oxígeno, se obtuvo la máxima electro-generación de H_2O_2 . Las constantes cinéticas se observan en la **Tabla 12**.

Tabla 12 Ajuste de datos experimentales a un modelo cinético predominante de la producción de H_2O_2 , y constantes asociadas

EPCM	Orden cinético	k_1 (1/s)	R^2
Grafito	1er orden	0.396	0.993
H_3PO_4			
coco	1er orden	0.662	0.996
café	1er orden	0.209	0.937
naranja	1er orden	0.311	0.734
caña	1er orden	0.628	0.92
$ZnCl_2$			
agave	1er orden	0.11	0.883
naranja	1er orden	0.233	0.624
coco	1er orden	0.277	0.984
cítricos	1er orden	0.293	0.789

8.6. Evaluación de los electrodos de pasta modificados en la eficiencia de la reacción electro-Fenton para moléculas de origen iónico opuesto

Al identificar los electrodos modificados más afines a la reacción de reducción de oxígeno se espera que sean ellos también quienes tengan una mayor eficiencia en el proceso de electro-Fenton. Sin embargo, algunos electrodos al estar en contacto con la molécula modelo catiónica se ve afectada su reacción de reducción de oxígeno, esto se debe a que la adsorción de la molécula modelo o el hierro en la solución se atrae a la superficie disminuyendo sitios para reducir el oxígeno a H_2O_2 (28,72,121) y reaccione con el hierro para formar radicales hidroxilos quienes oxidan las moléculas modelo.

Al emplear la molécula catiónica para evaluar los electrodos se observó que la mayoría de los carbones activados poseen una afinidad a los aniones. Por ello el desempeño de la decoloración será mayormente por electro-Fenton y en menor proporción por adsorción de la molécula.

En la **Figura 22** se muestran los resultados obtenidos de la decoloración de la molécula AM y los electrodos que sobresalen en la eficiencia son: agave-Z 42%, coco-A 33 %, coco-Z 32% y café-A 21%.

Al emplear la molécula aniónica naranja de metilo (NM) en el sistema electro-Fenton se identificó una mayor decoloración de éste debido a que la mayoría de los carbones tienen afinidad a la molécula modelo atrayéndola a la superficie del electrodo; así se aumenta la degradación por la generación del radical hidroxilo cercano a la superficie del electrodo.

En la **Figura 22** se observan los resultados de la decoloración de la molécula naranja de metilo alcanzando una eficiencia entre 42 a 70 %, Las mayores eficiencias fueron observadas en los electrodos modificados con: coco-A (70%), coco-Z (61%) y naranja-Z (60%), decoloración mayor a la molécula catiónica.

Al realizar la comparación de la degradación de las moléculas modelo aniónica y catiónica por agente activante, se observa la eficiencia de decoloración en el grupo de carbones activados con cloruro de zinc; siendo éstos los carbones que tienen propiedades que catalizan la reacción de reducción de oxígeno. Lo anterior es debido a que cuentan con centros metálicos, porque presentan en la superficie enlaces **Zn-O** aumentando el rendimiento de los carbones como catalizadores en la RRO, y por ello un mayor desempeño en la decoloración de las moléculas modelo.

El resultado obtenido con agave-Z para la molécula catiónica era el esperado, ya que la superficie del carbón es negativa, con afinidad a los cationes y adsorber oxígeno; lo anterior es debido a que tiene grupos superficiales carboxilos, quinonas y ácidos carboxílicos que catalizan la reacción de reducción de oxígeno aumentando la cantidad de peróxido de hidrógeno que interaccione con el hierro en la solución generando la reacción Fenton.

El único electrodo con una afinidad a los cationes es el modificado con agave-Z, y fue el electrodo con mayor decoloración de la molécula catiónica; de ahí los electrodos con carbón activado de cáscara de coco con ambos agentes activantes, lo cual es debido a la naturaleza del precursor.

Por otra parte, los carbones activados con H_3PO_4 tienen una mayor degradación de la molécula aniónica como se observa en la **Figura 22**. Esto se debe a que su carga superficial atrae a los aniones y los grupos superficiales oxigenados; en algunos casos la cantidad es similar por ello atraen a ambas moléculas, pero predomina a la molécula aniónica.

Como menciona Liu, los carbones que tienen fósforo **P** en su estructura o al doparlos son útiles para mejorar el rendimiento electrocatalítico en los catalizadores de carbono (125). Así como Jian Gao comenta que los carbones que tienen especies de **P, Fe, Mn, Co y Ni** se consideran como excelentes catalizadores para la RRO (35). El carbón de cáscara de coco fue el que tuvo una mayor remoción de color con ambas moléculas en el proceso de electro-Fenton, debido a su química superficial, pH de PCC que favorece a la reacción de reducción de oxígeno.

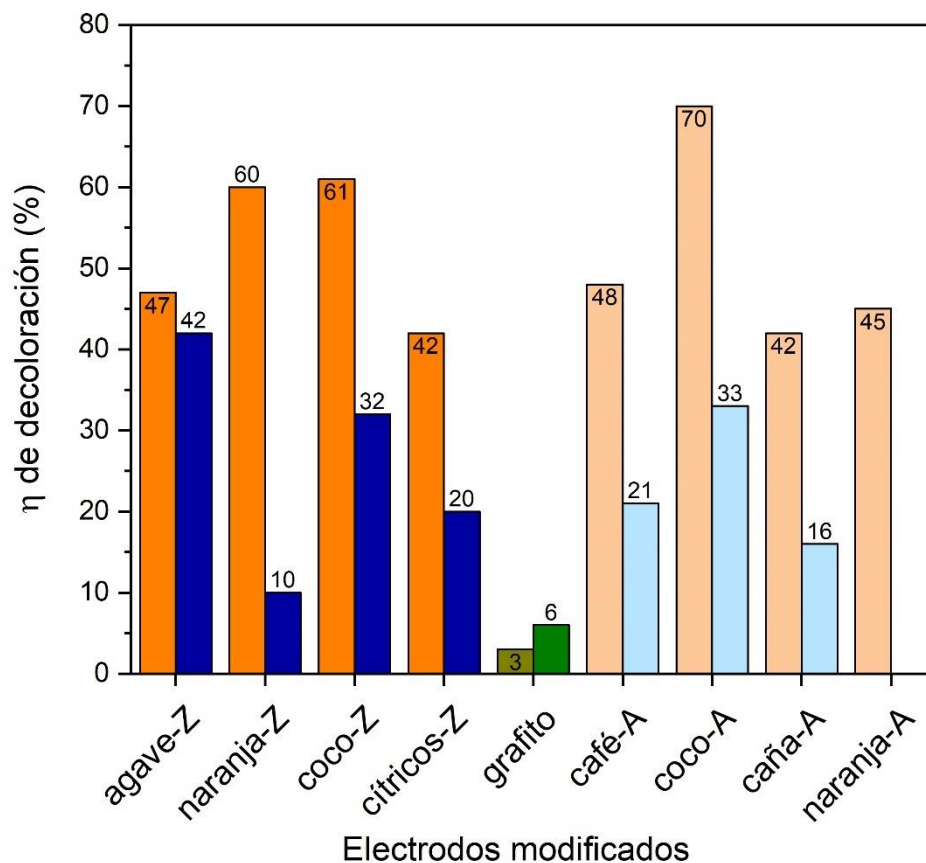


Figura 22 Comparación de la eficiencia de decoloración de moléculas aniónicas (NM) y catiónicas (AM), las barras de color pastel son los electrodos modificados con H_3PO_4 y las barras color fuerte son los electrodos modificados con $ZnCl_2$ para electrodo desnudo se empleó verde militar para (NM) y verde bandera para (AM).

Se observa en la **Tabla 13** el ajuste a los datos obtenidos en la decoloración de naranja de metilo. La mayoría de los electrodos modificados se ajustan a un modelo cinético de segundo orden y tienen constantes de velocidad pequeños; lo anterior indica que la reacción es muy rápida, y por ello se alcanzan buenas eficiencias de decoloración

Por otra parte, en la decoloración del azul de metileno los valores se ajustaron a segundo orden como se observa en la **Tabla 13**. Al obtener una constante de velocidad más baja que al decolorar naranja de metilo las eficiencias son más bajas, así como una cierta facilidad para decolorar el naranja de metilo, mientras que el azul de metileno se electro-adsorbe en la superficie del electrodo.

Tabla 13 Ajuste de datos cinéticos de los electrodos de pasta modificados a modelos de orden cinético preferentes en la decoloración naranja de metilo y azul de metileno.

	EPCM	Orden cinético	k_2 (1/Ms)	R^2
H_3PO_4	Molécula de origen aniónico (NM)			
	coco	2do orden	0.063	0.988
	café	2do orden	0.025	0.995
	naranja	2do orden	0.024	0.993
	caña	2do orden	0.019	0.988
	Molécula de origen catiónico (AM)			
	coco	2do orden	0.015	0.951
	café	2do orden	0.009	0.996
	naranja	2do orden	0.007	0.898
	caña	2do orden	0.006	0.538
$ZnCl_2$	Molécula de origen aniónico (NM)			
	agave	2do orden	0.024	0.867
	naranja	2do orden	0.041	0.955
	coco	2do orden	0.041	0.975
	cítricos	2do orden	0.019	0.994
	Molécula de origen catiónico (AM)			
	agave	2do orden	0.019	0.965
	naranja	2do orden	0.007	0.66
	coco	2do orden	0.014	0.986
	cítricos	2do orden	0.006	0.932
Molécula de origen aniónico (NM)				
grafito		2do orden	0.003	0.572
Molécula de origen catiónico (AM)				
grafito		2do orden	0.002	0.608

8.7. Correlación entre las propiedades químicas y electrocinéticas de los electrodos de pasta modificados en el desempeño de la reacción Fenton

En la **Tabla 14** se presenta la caracterización química de los carbones activados y las pastas de carbón modificado; se observa la diferencia en cuanto la cantidad de grupos superficiales mediante Boehm, FTIR.

También se observa el cambio de pH cuando forma parte de la superficie del electrodo por medio de punto de carga cero; al obtener estos datos se identificaron las relaciones entre las propiedades químicas vs la reacción de reducción de oxígeno, así como la decoloración por electro-Fenton de las moléculas NM y AM.

El electrodo que tuvo un mayor desempeño en la RRO fue el electrodo de agave-Z que electro-generó 10.08 mg/L, así como la mayor eficiencia de decoloración de la molécula catiónica azul de metileno de 42 %.

En cuanto a la decoloración de naranja de metilo el electrodo modificado con coco-A alcanzó una eficiencia del 70 %, y en la electro-generación de H_2O_2 produjo 8.6 mg/L.

La cantidad de grupos superficiales oxigenados de la pasta de carbón modificado depende de cada carbón activado y del grafito, así como el pH de punto de carga cero.

Se realizaron diversas figuras las cuales representan la relación que existe entre la caracterización antes mencionada con la producción de H_2O_2 , eficiencia de decoloración de naranja de metilo y azul de metileno.

En la **Figura 23** se muestra la conexión entre los grupos superficiales oxigenados en el eje de las ordenadas en color (morado) y el pH de punto de carga cero en eje de las ordenadas en color (rosa). Se observa la respuesta entre la cantidad de grupos superficiales en la superficie de EPC y el punto de carga cero. Los carbones activados con H_3PO_4 tienen una proporción de grupos ácidos y básicos muy similares, aunque poseen mayor cantidad de ácidos carboxílicos, éstos proporcionan la acidez en las pastas, en cambio los carbones activados con cloruro de zinc presentan una mayor cantidad de grupos superficiales ácidos que básicos. Cabe mencionar que estos carbones contienen más grupos carbonilos y fenoles que ácidos carboxílicos por ello el pH de PCC es mayor que los carbones activados con H_3PO_4 . Estos grupos superficiales presentes en las pastas catalizan algunas reacciones redox.

Tabla 14 Propiedades químicas y electroquímicas de los electrodos de pasta modificados con carbones activados y su efecto en la actividad electrocatalítica.

EPC modificados con carbones activados	Electrodo de pasta de grafito						
	Titulación Boehm		pH de punto de carga cero	Área electroactiva cm²	Concentración de H ₂ O ₂ (mg/L)	Eficiencia de decoloración (%)	
	Grupos ácidos	Grupos básicos				Molécula aniónica NM	Molécula catiónica AM
	(meq/g)	(meq/g)					
Carbones activados con H ₃ PO ₄							
coco	1.4 ± 0.02	1.10 ± 0.0	3.73	0.121	8.6	70 ± 0.40	33 ± 2.28
café	1.28 ± 0.12	0.92 ± 0.237	3.45	0.011	6.2	48 ± 2.07	21 ± 0.76
naranja	1.16 ± 0.0	1.04 ± 0.080	3.19	0.019	4.3	45 ± 1.19	17 ± 1.02
caña	1.28 ± 0.040	0.92 ± 0.058	3.04	0.062	7.1	42 ± 0.55	16 ± 2.49
Carbones activados con ZnCl ₂							
coco	2.8 ± 0.130	0.3 ± 0.0	4.36	0.104	7.9	61 ± 1.29	32 ± 0.56
naranja	1.9 ± 0	0.40 ± 0.052	5.06	0.494	6.2	60 ± 0.42	10 ± 0.98
agave	2.31 ± 0.20	0.39 ± 0.064	5.97	0.042	10.08	47 ± 1.84	42 ± 1.37
cítricos	2.0 ± 0.260	0.68 ± 0.150	4.05	0.03	9.48	42 ± 0.39	20 ± 1.63

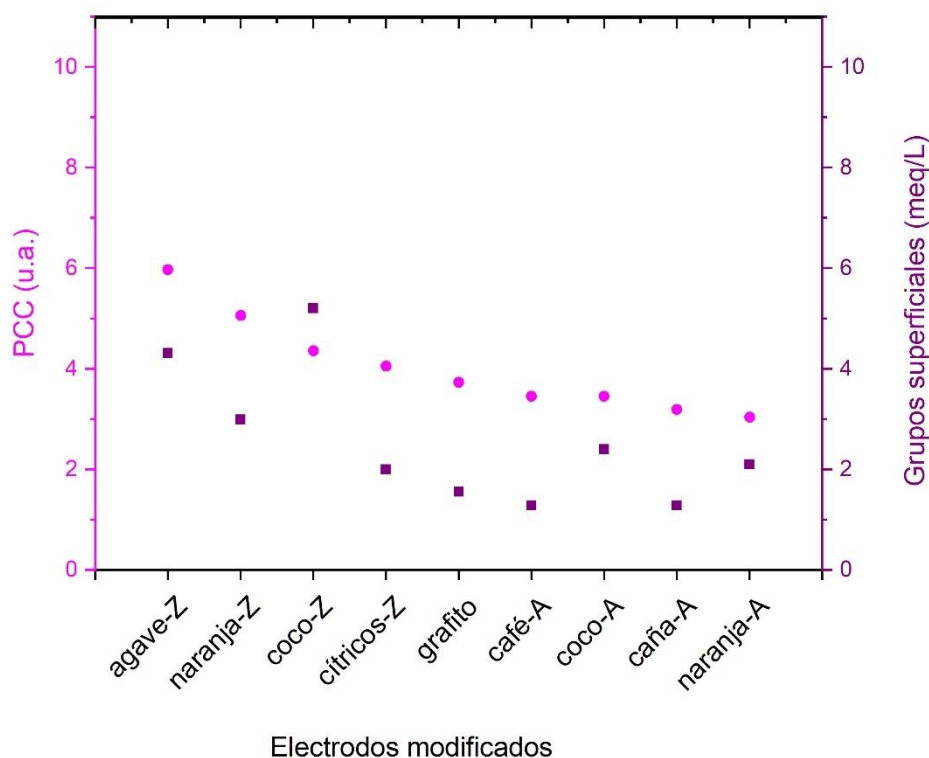


Figura 23 Conexión entre los grupos superficiales oxigenados en el eje de las ordenadas en color (morado) y el pH de punto de carga cero en eje de las ordenadas en color (rosa).

Respecto a la producción de peróxido de hidrógeno existe una relación con el punto de carga cero (PCC). En la **Figura 24** se observa que entre mayor sea el PCC se produce más peróxido de hidrógeno, esto es debido a que el electrodo está polarizado negativamente y sobre la superficie está desprotonada o existe una mayor cantidad de grupos superficiales (OH), carboxilos y ácido carboxílico que al estar en contacto con la solución protonada y el oxígeno disuelto facilite la electro-generación de H_2O_2 .

En cuanto a la decoloración de la molécula aniónica debe recordarse que la superficie del electrodo está polarizada negativamente, la molécula aniónica está protonada al tener un pH de 3. La molécula de naranja de metilo es atraída a la superficie del electrodo y sugiere una mayor decoloración alcanzando una eficiencia de decoloración de 70%, debido a la cantidad de grupos superficiales oxigenados y la producción de peróxido de hidrógeno.

Por otra parte, el azul de metileno al estar en contacto con los electrodos polarizados negativamente y la molécula al ser catiónica y protonada existe una atracción y posiblemente haya una electro-adsorción de la molécula azul de metileno la cual disminuye sitios para reducir el oxígeno disuelto y electro-generar H_2O_2 , reduciendo la decoloración, dando como resultado una eficiencia menor al 50 %.

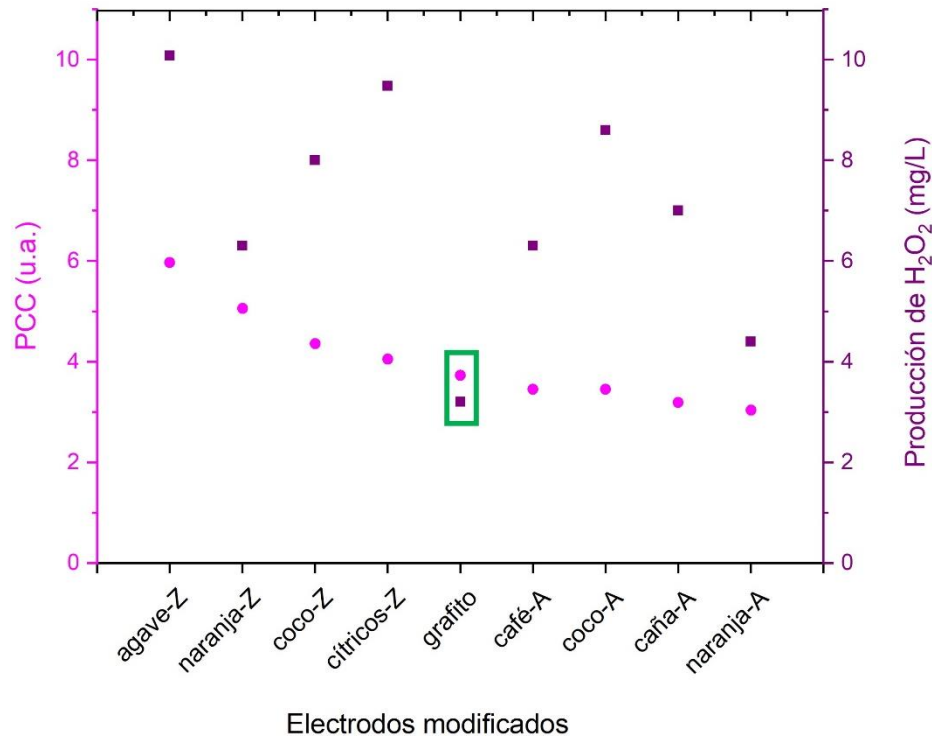


Figura 24 Relación entre pH de punto de carga cero en el eje de las ordenadas en color (rosa) y producción de H_2O_2 en el eje de las ordenadas en color (morado).

En la **Figura 25a** en el eje derecho se observa una relación en la decoloración de azul de metilo contra la producción de peróxido de hidrógeno, la cual es directamente proporcional. En la decoloración de naranja de metilo se destaca el electrodo modificado con cáscara de coco alcanzando el 70% de decoloración; esta relación no la sigue el electrodo modificado con agave-Z debido a que tiene una afinidad a los cationes y existe cierta repulsión entre ellos provocando una menor decoloración de NM. En cuanto a la pasta de cítricos-Z ésta tiene una buena producción de peróxido de hidrógeno, pero esto no significa que tenga una mayor decoloración debido a que en el seno de la solución tiene sulfato ferroso y éste pueda adsorberse en la superficie del electrodo como lo sugieren Ortiz Martínez (2021) y Trevelin (2020) (28,121) disminuyendo los sitios para llevar a cabo la electro-generación de H_2O_2 .

En la **Figura 25b** muestra que entre mayor cantidad de grupos superficiales existe una mayor decoloración de ambos colorantes, pero sigue una relación directamente proporcional entre la decoloración de azul de metileno respecto a la cantidad de grupos superficiales, entre más grupos superficiales existe una mayor decoloración. El electrodo modificado con agave-Z produce mayor cantidad de H_2O_2 ; tiene cierta afinidad a esta molécula; por ello alcanzó la máxima eficiencia de decoloración de 42%, en cambio con el naranja de metilo existe un concentrado de datos respecto a la cantidad de grupos superficiales.

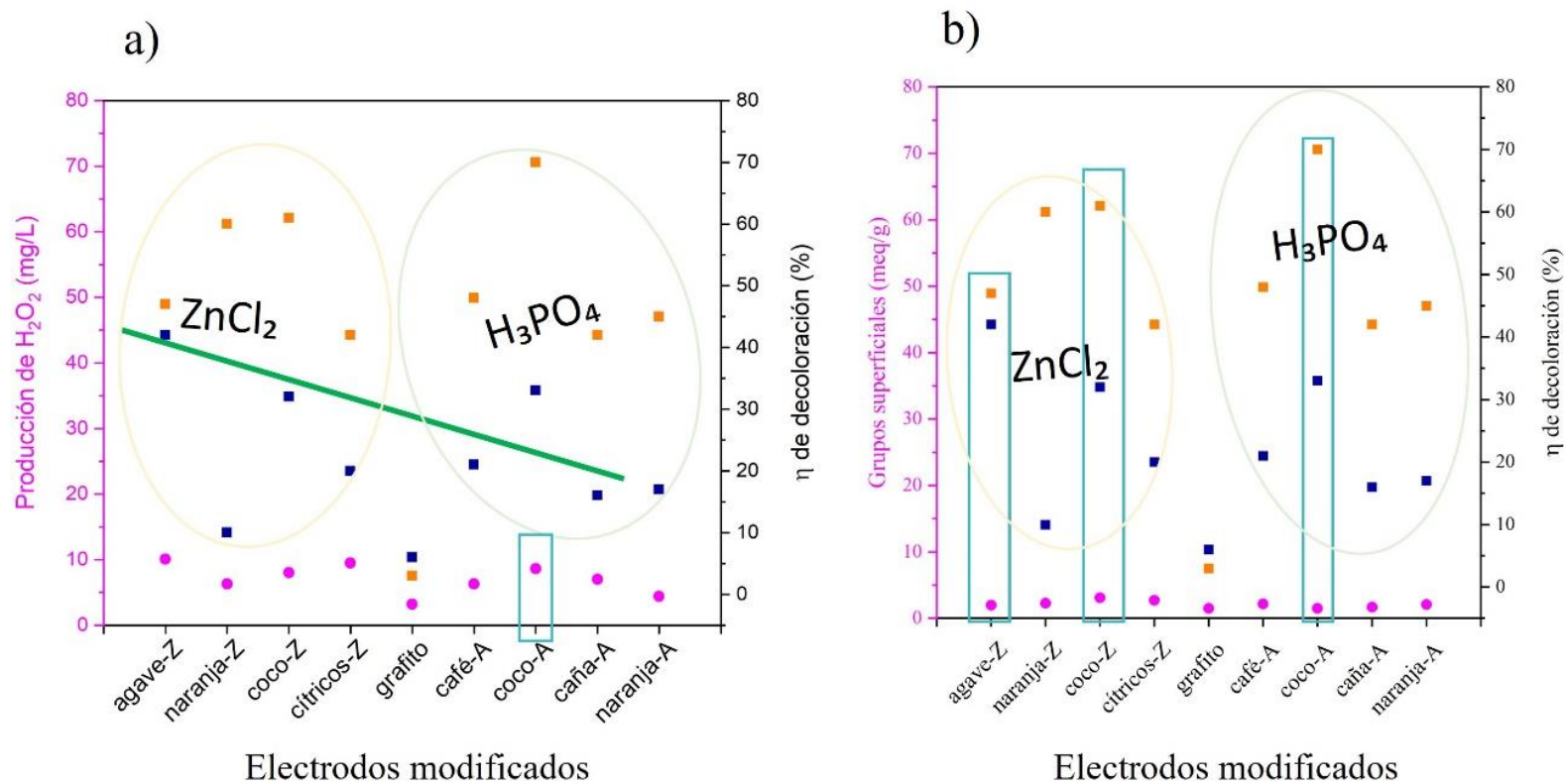


Figura 25 Comparación entre la producción de H_2O_2 en el eje de la ordenada (rosa) y grupos superficiales en el eje de la ordenada (rosa) con las variables de respuesta eficiencia de decoloración del naranja de metilo y azul de metileno en el eje de la ordenada en color (negro).

8.8. Espectroscopía de impedancia electroquímica

A los electrodos de pasta con las mejores condiciones coco-A y agave-Z y de referencia (desnudo de grafito) se realizó el estudio de impedancia electroquímica. La pasta de los electrodos está compuesta por el material conductor (grafito), aglomerante (aceite de silicona) y el modificador (carbones activados agroindustriales) posee ciertas características químicas. Las pastas van a presentar diferentes comportamientos por ello se realizó el estudio con diversas frecuencias desde una alta a baja y se realizó el diagrama de Nyquist; este gráfico permite identificar la resistencia que existe al tener un electrolito, resistencia a la transferencia de carga que está determinada por la naturaleza del electrodo o material en la superficie y la resistencia en la difusión. En la **Figura 26** se observan los diagramas de Nyquist de los electrodos de pasta de carbono modificado con coco-A y agave-Z y el de referencia. Por ello se realizó este estudio para identificar el paso dominante de la reacción de reducción de oxígeno con este tipo de electrodos carbonosos.

El electrodo de grafito posee una menor resistencia, ya que el grafito posee una excelente conductividad eléctrica; la resistencia que presenta en el electrolito es debido al agente activante y por el aglomerante éste último genera resistencia por no ser conductor.

Cuando presentan curvatura los gráficos de Nyquist indican resistencia; el electrodo de pasta de bagazo de agave activado con ZnCl_2 tiene una mayor resistencia al electrolito, pero es menor la resistencia a la transferencia de electrones por las propiedades del modificador como son los grupos superficiales y PCC; por ello se supone que tenga una mayor electro-generación de H_2O_2 .

El electrodo de pasta de cáscara de coco activado con H_3PO_4 tiene una menor resistencia al electrolito, pero una mayor la resistencia a la transferencia de electrones por las propiedades del modificador como son los grupos superficiales y PCC afectando en la RRO y con esto una concentración menor de H_2O_2 .

En la **Tabla 15** se muestran los resultados de la caracterización electroquímica de los electrodos, así como el desempeño en la reacción de reducción de oxígeno y decoloración mediante electro-Fenton.

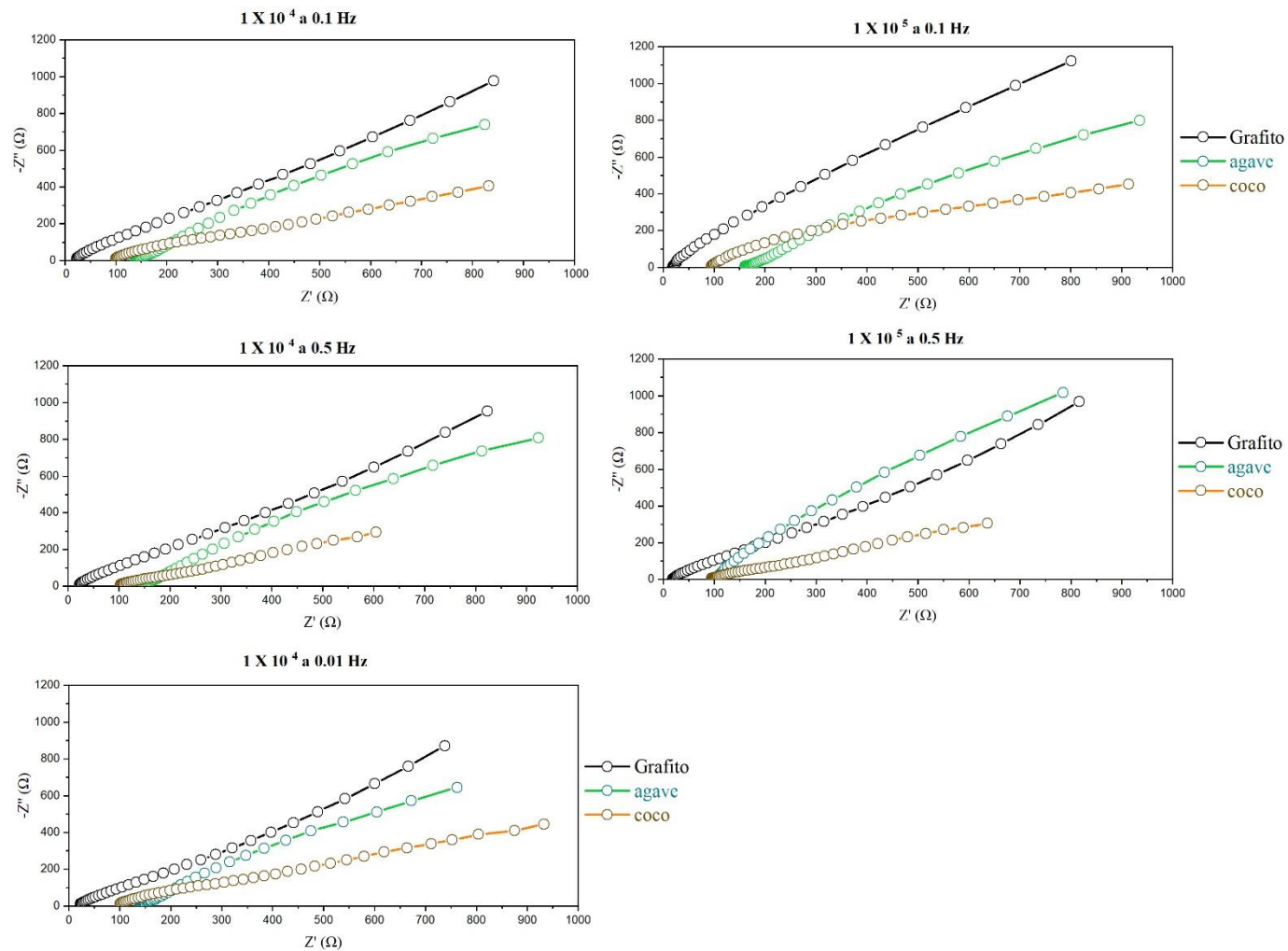


Figura 26 Impedancia electroquímica empleando diversas frecuencias y una amplitud de 0.1V

Tabla 15 Comparación de la actividad electrocatalítica de los carbones activados como material modificador en un electrodo de pasta de grafito mediante los parámetros electroquímicos

Parámetros	Grafito	agave-Z	cítricos-Z	coco-Z	naranja-Z	café-A	caña-A	coco-A	naranja-A
Producción de H ₂ O ₂ (mg/L)	4.03	10.79	9.49	7.95	6.29	6.28	7.35	8.66	4.39
Electro-Fenton eficiencia NM (%)	4.2 ± 0.85	47 ± 1.84	42 ± 0.39	61 ± 1.29	60 ± 0.42	48 ± 2.07	42 ± 0.55	70 ± 0.40	45 ± 1.19
Electro-Fenton eficiencia AM (%)	6.4 ± 0.71	42 ± 1.37	20 ± 1.63	32 ± 0.56	10 ± 0.98	21 ± 0.76	16 ± 2.49	33 ± 2.28	17 ± 1.02
área electroactiva (cm ²)	0.0068	0.042	0.03	0.104	0.494	0.010	0.061	0.121	0.018
Rugosidad	0.00033	0.20	0.14	0.51	2.41	0.05	0.30	0.59	0.09
ΔE (V)	0.202	0.354	0.322	0.974	1.286	0.249	0.421	0.448	0.363
Resistencia (Ω) R _s	170.17	127.13	N a	N a	N a	N a	N a	210.06	N a
Resistencia (Ω) R _p	17205	583.83	N a	N a	N a	N a	N a	87067	N a

8.9. Identificación de la interfase sólida/líquida en la RRO

Los electrodos modificados presentan una mayor resistencia de la transferencia de carga y sean capacitivos, esto se puede observar en las voltamperometrías cíclicas con el electrolito soporte, la señal de RRO no eran visibles.

Al evaluar los datos cinéticos de la RRO y los datos obtenidos de impedancia electroquímica se propone el siguiente mecanismo de la RRO vía $2e^-$ en medio ácido.

Al emplear como electrolito soporte Na_2SO_4 [0.05 M] a pH3, oxigenado antes y durante la electro-generación, la agitación disminuye la capa difusa, facilitando la difusión de oxígeno del seno de la solución a la interfase, donde la superficie del electrodo está funcionalizado; esto es debido a los grupos oxigenados superficiales (quinonas, carbonilo, carboxilos y ácidos carboxílicos) en los carbones activados, siendo sitios activos para la adsorción del oxígeno. Lo anterior facilita el intercambio de electrones para formar H_2O_2 el cual es electro-adsorbido en la superficie del electrodo, y posteriormente se desorbe y se difunde al seno de la solución.

Al tener en la pasta del electrodo aceite de silicona se propicia hidrofobicidad y resistencia a la transferencia de electrones (28); la reacción de reducción de oxígeno será afectada en la velocidad de la reacción y en la electro-generación de H_2O_2 .

El paso que determina la RRO es la adsorción del oxígeno en la superficie debido a los grupos superficiales en la pasta de carbono y las fuerzas electrostáticas que catalizan la reacción.

En la **Figura 27** se representan las posibles rutas que determinan la RRO:

- Difusión del O_2 hacia la superficie del electrodo.
- Adsorción y electro-adsorción del O_2 sobre los grupos superficiales.
- Al estar adsorbido el O_2 en la superficie y la solución protonada y aplicando un flujo de electrones reaccionan y produce el H_2O_2 .
- Se adsorbe en la superficie y posteriormente se desorbe y viaja al seno de la solución, donde se cuantifica la concentración de H_2O_2 en la solución.

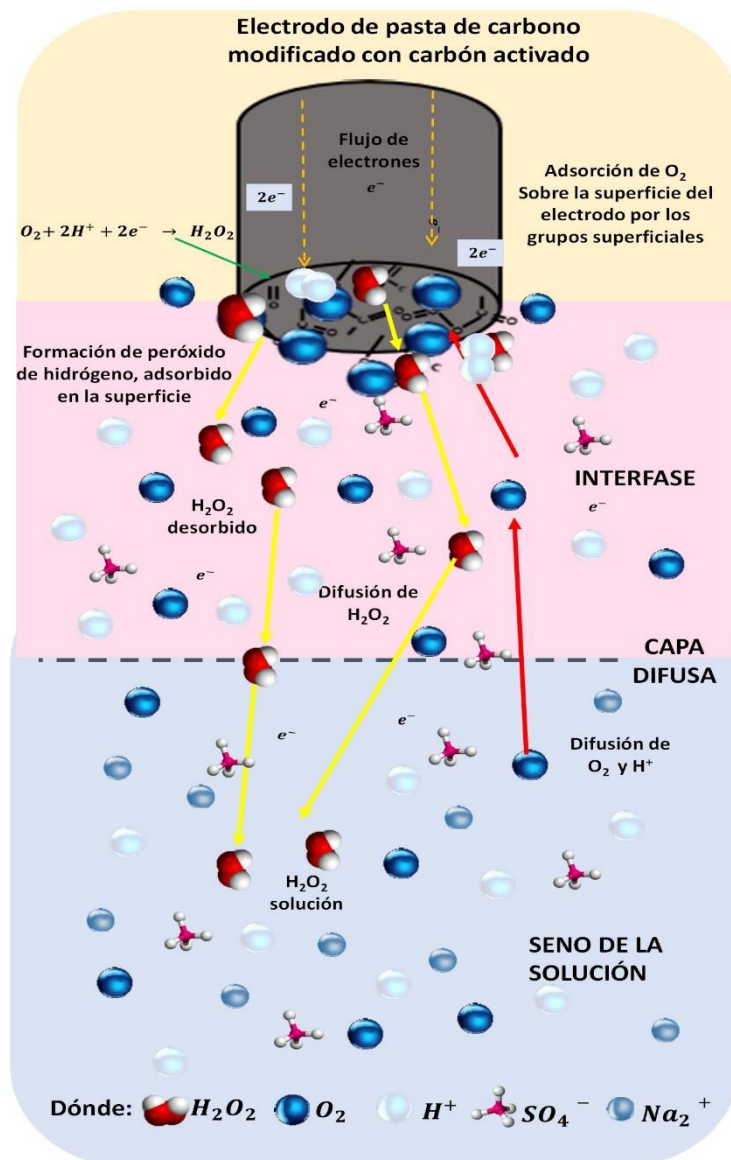


Figura 27 Posibles rutas para la RRO.

9. CONCLUSIONES

Las conclusiones se dividieron respecto a los resultados conforme los objetivos específicos, con los cuales se cumplió el objetivo general

1. Impacto de la activación química

Las propiedades intrínsecas de los precursores, la temperatura de pirólisis y la activación con H_3PO_4 y ZnCl_2 impactan sobre la superficie del carbón activado, generan una rica química superficial, haciendo disponibles más grupos superficiales. La predominancia de los grupos superficiales oxigenados: lactonas, ácidos carboxílicos, carboxilos y fenólicos genera una afinidad predominante hacia las moléculas aniónicas. En este estudio la mayoría de los carbones activados tiene esta predominancia; algunos con mayor afinidad, se mencionan de orden descendente: coco-Z > caña-Z > caña-A > agave-Z > naranja-Z > café-Z > cítricos-Z > cedro-A > cedro-Z > café-A > coco-A > naranja-A.

2. Afinidad de adsorción y selectividad

Por lo que se refiere a los carbones activados de agave-Z y cítricos-Z tienen en mayor proporción grupos superficiales básicos: cromeno, quinona y pirona causando una afinidad predominante a cationes. Los carbones activados de agave y cítricos activados con ZnCl_2 pueden emplearse como material adsorbente y material electrocatalítico para reacciones redox por ejemplo la RRO vía 2 electrones porque contienen grupos superficiales que benefician dicha reacción.

Los carbones activados tienen un comportamiento similar a los materiales anfóteros, ya que poseen una gran capacidad de adsorber contaminantes con carga positiva o negativa. Para corroborar la afinidad se emplearon 2 moléculas de origen iónico opuesto y se identificaron las capacidades de adsorción. Los carbones activados que se citan a continuación están ordenados de forma descendente en la adsorción del NM: coco-Z > naranja-A > agave-Z > coco-A > naranja-A > café-A > caña-A > cítricos-Z; y para el AM: coco-A > naranja-A > coco-Z > naranja-Z > agave-Z > caña-A > cítricos-Z > café-A.

3. Desempeño electroquímico

Mediante el cálculo de DFT se identificaron las interacciones presentes en el adsorbato y los carbones activados con H_3PO_4 , dando interacciones débiles como puentes de hidrógeno, π - π y fuerzas electrostáticas. Con las interacciones presentes en el proceso de adsorción se concluye que es una fisisorción. Esta es una ventaja en la aplicación porque pueden regenerarse por diferentes métodos aumentando su tiempo de vida y disminuir el consumo de carbón activado.

Por otra parte, los carbones activados con ZnCl_2 proporcionan interacciones débiles y fuertes como: enlaces covalentes, puentes de hidrógeno, π - π y fuerzas electrostáticas. Al estar en contacto el Zn con las moléculas comparten electrones formando enlace covalente y con algunos grupos superficiales como ácido carboxílico las interacciones son débiles.

Una vez que los carbones activados se utilizaron como material modificador en electrodos de pasta de carbono, se observó que cada material responde a un potencial de reducción de oxígeno (E_{RRO}) particular; este comportamiento se asocia a sus propiedades químicas, antes mencionadas. A continuación, se muestra de forma ascendente los electrodos modificados según el E_{RRO} : naranja-Z > cítricos-Z > naranja-A > agave-Z > coco-A > coco-A > café-A > caña-A. Con base en la literatura se sabe que los grupos superficiales oxigenados: carbonilo, ácido carboxílico y quinona son empleados como sitios activos de adsorción de oxígeno convirtiéndose en catalizadores para la RRO.

Al cuantificar la electro-generación de H_2O_2 se destacaron 4 electrodos: agave-Z, cítricos-Z, coco-A y coco-Z, generando las siguientes concentraciones 10.79, 9.49, 8.66 y 7.95 mg/L de H_2O_2 respectivamente. Al comparar los resultados del grupo de trabajo éstos son mayores a los obtenidos (1.53 y 0.43 mg/L) empleando carbón activado de cáscara de naranja y borra de café activado con H_3PO_4 . Esto es porque los carbones activados con ZnCl_2 tienen una superficie rica de grupos ácidos que benefician a la RRO, por ello la concentración de H_2O_2 es mayor a los carbones activados con H_3PO_4 .

4. Correlación entre propiedades químicas y desempeño

Con objeto de entender la relación de estas propiedades con la conductividad eléctrica de los materiales se empleó espectroscopía de impedancia electroquímica a dos electrodos representativos. Se mencionan los electrodos de mayor a menor las resistencias antes mencionadas agave-Z > Grafito > coco-A. Estas resistencias se observaron en las voltamperometrías cíclicas, al no ser definido el potencial de RRO.

El estudio de las propiedades químicas de los carbones es importante en los procesos de: adsorción y en la reacción de reducción de oxígeno, en especial los grupos superficiales oxigenados: ácidos carboxílicos, carbonilos y quinonas son sitios activos que atraen la molécula modelo o al oxígeno en cada proceso. Esto es consecuencia de las propiedades intrínsecas y la activación de los carbones activados, por ello la importancia de enlazar las propiedades químicas y estructurales de los carbones activados para hacer el uso correcto de ellos y potencializar algún proceso en el cual estén involucrados.

Con objeto de correlacionar las propiedades químicas con el desempeño del material, se pone como ejemplo el carbón de cáscara de coco activado con H_3PO_4 .

La cáscara de coco está constituida principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosa que al ser activadas y transformadas a carbón activado se descomponen y originan grupos superficiales. Mediante titulación Boehm se cuantificó los grupos superficiales oxigenados, obteniendo 1.40 meq/g de ácidos carboxílicos, carboxilos, fenoles y lactonas y 1.22 meq/g de pironas, quinonas y cromenos lo que genera una predominancia hacia grupos superficiales oxigenados ácidos. La acidez de este carbón es generada por los grupos ácidos carboxílicos obteniendo un pH de 2.68; por lo tanto, la superficie tiene una predominancia positiva, tendiendo una afinidad hacia a los aniones. Sin embargo, en el proceso de adsorción tuvo una mayor capacidad de adsorción por la molécula catiónica azul de metileno.

Durante el modelado de adsorción mediante DFT con las moléculas de origen opuesto se identificaron las interacciones moleculares. Se observó que la molécula de NM se “flexiona” porque el doble enlace del nitrógeno es atraído por el ácido carboxílico formando puentes de hidrógeno, ocupando una mayor área, disminuyendo la superficie disponible para formar interacciones. Por otra parte, el AM es una molécula plana que al interactuar con los grupos superficiales no cambia su formación permitiendo que las moléculas interactúen con la superficie generando una mayor capacidad de adsorción. Experimentalmente se obtuvieron las siguientes capacidades de adsorción, 36 mg/g de NM y 39 mg/g de AM. Aunque la superficie tenga una predominancia de grupos ácidos y una afinidad hacia los aniones no obtuvo una mayor adsorción de la molécula aniónica, debido al comportamiento de la molécula de NM ya que al estar flexionada no permitió una mayor interacción entre la molécula y el carbón activado, afectando en la capacidad de adsorción.

Al estudiar electroquímicamente la pasta de carbono modificado, las propiedades del grafito aumentan debido a la química superficial del carbón activado. Al realizar las voltamperometrías cíclicas con la molécula sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ se observó que se refiere a un sistema reversible, la transferencia de carga es constante, también se tiene una mayor área electroactiva 0.121 cm^2 ; en otras palabras, hay mayor disponibilidad de sitios activos ácidos que catalizan la reacción de reducción de oxígeno. Por ello electro-generó 8.66 mg/L de H_2O_2 , al validar el electrodo en el sistema electro-Fenton su eficiencia de decoloración de NM fue de 70% y 33% de eficiencia de decoloración de AM.

Con este ejemplo de correlación, se entiende que las propiedades intrínsecas del material afectan directamente el desempeño del material

5. Aplicaciones y relevancia práctica

Al validar los electrodos modificados mediante el proceso de electro-Fenton utilizando las moléculas antes estudiadas, en el proceso de adsorción, se obtuvo la mayor eficiencia de decoloración del 70% de NM, con el electrodo modificado con coco-A y para el AM el 42% de eficiencia empleando el electrodo de agave-Z.

Aunque los materiales resultaron adecuados para estudiar la RRO es indispensable conocer las propiedades electrocatalíticas de los carbones activados como la conductividad eléctrica o la resistencia a la transferencia de electrones y al medio electrolítico; puesto que de manera natural no cuenta con un arreglo ordenado en la cadena de carbonos, y sólo existan algunos sitios con una hibridación sp^2 como el grafito, disminuye la conductividad eléctrica en los carbones activados.

10. RECOMENDACIONES

Con base al estudio realizado se sugieren las siguientes aplicaciones para el mejor uso y desempeño de los carbones activados y electrodos de pasta de grafito modificado.

- a) Se recomienda diseñar un filtro de carbón activado para remediación del aire, emplear los carbones activados de coco-A, agave-A, agave-Z y naranja-A, para adsorber los siguientes gases de efecto invernadero CO_2 , CO y NOX 's, así como la regeneración electroquímica del filtro.
- b) Se recomienda activar con H_3PO_4 y ZnCl_2 el grafito empleado en los electrodos de pasta para aumentar sus propiedades químicas y estructurales, para obtener un mayor desempeño en el proceso electro-Fenton para disminuir la concentración de fármacos y colorantes.
- c) Se sugiere estudiar la sensibilidad de los electrodos de pasta de carbono modificado para emplearlos como sensores de moléculas o elementos en solución, y determinar la concentración, así como el cambio de la geometría de los electrodos.
- d) Se propone realizar una modificación superficial del electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo con tintas con base de nafión líquido y carbón activado y estudiar la cinética de la RRO, así como la formación de H_2O_2 , para completar este estudio.

11. REFERENCIAS CONSULTADAS

1. Hernández-Cázares A, Real-Luna N, Delgado-Blancas I, Bautista-Hernández, J] Velasco-Velasco J. Residuos Agroindustriales Con Potencial De Compostaje. *Agroproductividad*. 2016;9(8):10–7.
2. Muñoz D, Cuatin M, Pantoja A. Potencial energético de residuos agroindustriales del departamento del Cauca, a partir del poder calorífico inferior. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial: BSAA*. 2013;11(2):156–63.
3. Saval S. Aprovechamiento de Residuos Agroindustriales: Pasado, Presente y Futuro. *Revista De La Sociedad Mexicana De Biotecnología Y Bioingeniería AC*. 2012;16(2):14–46.
4. Matthey PE, Robayo RA, Díaz JE, Delvasto S, Monzó J. Aplicación de ceniza de cascarilla de arroz obtenida de un proceso agro-industrial para la fabricación de bloques en concreto no estructurales. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 2015;35(2):285–94.
5. INEGI. Censo 2022 agropecuario. 2022 Nov 21 [cited 2024 Aug 7]; Available from: https://www.inegi.org.mx/contenidos/programas/ca/2022/doc/ca2022_rdnal.pdf
6. Bhatnagar A, Hogland W, Marques M, Sillanpää M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. Vol. 219, *Chemical Engineering Journal*. 2013. p. 499–511.
7. Izquierdo MT, Martínez de Yuso A, Rubio B, Pino MR. Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics. *Biomass Bioenergy*. 2011 Mar;35(3):1235–44.
8. Álvarez Merino MÁ, Carasco Marin F, Maldonado Hódar FJ. Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón. *Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón*. 2014.
9. Martín Martínez JM. Porosidad de Carbones I Distribución de Tamaños de Poros Histeresis a Baja Presión. *Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones*. Universidad de Alicante; 1990.
10. Gao Y, Yue Q, Gao B, Li A. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *Science of The Total Environment*. 2020 Dec;746:141094.
11. Dao MU, Le HS, Hoang HY, Tran VA, Doan VD, Le TTN, et al. Natural core-shell structure activated carbon beads derived from *Litsea glutinosa* seeds for removal of methylene blue: Facile preparation, characterization, and adsorption properties. *Environ Res*. 2021 Jul 1;198.
12. Rodríguez-Reinoso F. Production and Applications of Activated Carbons. Vol. 3, *Handbook of Porous Solids*. Federal Republic of Germany; 2002. 1766–1827 p.
13. Strand G. Activated carbon for purification of alcohol. *Reproduction [Internet]*. 2001;1–28. Available from: www.homedistillation.com/freebook.htm
14. Braghiroli FL, Bouafif H, Neculita CM, Koubaa A. Activated Biochar as an Effective Sorbent for Organic and Inorganic Contaminants in Water. *Water Air Soil Pollut*. 2018 Jul 1;229(7).

15. Cortés JC, Giraldo L, García AA, García C, Moreno JC. Oxidation of an activated carbon commercial and characterization of the content of superficial acid groups. *Revista Colombiana de Química*. 2008;37(1):55–65.
16. Kwiatkowski JE. Activated carbon classifications, Properties and Applications. New York; 2012. 573 p.
17. Bansal, R.C, Donnet JB and S. Active Carbon. Marcel Dekker. New York: Marcel Dekker; 1998. 482 p.
18. Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. Characterization of Activated Carbon. *Activated Carbon*. 2006. 143–242 p.
19. Ira N. Levine. Principios de Fisicoquímica. 5 ta. Brooklyn, Nueva York: McGRAW-HILL; 2004. 483–489 p.
20. Mestanza M. Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes [Internet] [Doctoral]. [Madrid, España]: Universidad Complutense de Madrid; 2012. Available from: <https://eprints.ucm.es/15692/1/T33799.pdf>
21. Foo K.Y. BHH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Institution of Chemical Engineers*. 2010;76(1):332–40.
22. Ho YS, McKay G. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*. 1998;76(4):332–40.
23. Qiu H, Lv L, Pan BC, Zhang QJ, Zhang WM, Zhang QX. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University: Science A*. 2009;10(5):716–24.
24. Vasanth Kumar K, Ramamurthi V, Sivanesan S. Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora* sp., a fresh water algae. *Dyes and Pigments*. 2006 Jan;69(1–2):102–7.
25. Bharathi KS, Ramesh ST. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Appl Water Sci*. 2013 Dec 17;3(4):773–90.
26. Salazar ML. Desarrollo de una tecnología electro-Fenton de tratamiento de agua superficial mediante un dispositivo móvil alimentado por energía solar [Maestría]. Centro De Investigación Y Desarrollo Tecnológico En Electroquímica; 2019.
27. Vásquez-Gómez NF, Martínez RJ, Banda-Alemán JA, Espejel-Ayala F, García-Espinoza JD, Godínez LA, et al. Estudio de la viabilidad del uso de carbón activado de residuos agroindustriales en un filtro electro-Fenton como alternativa al carbón activado comercial para el tratamiento de agua residual textil. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 2024 Oct 18;40.
28. Ortiz-Martínez AK, Godínez LA, Martínez-Sánchez C, García-Espinoza JD, Robles I. Preparation of modified carbon paste electrodes from orange peel and used coffee ground. New materials for the treatment of dye-contaminated solutions using electro-Fenton processes. *Electrochim Acta*. 2021 Sep;390:138861.
29. Kinoshita K. *Electrochemical Oxygen Technology*. 1992. 448 p.

30. Damjanovic A, Genshaw MA, O'M Bockris J. Distinction between intermediates produced in main and side electrodic reactions. *J Chem Phys.* 1966;45(11):4057–9.
31. Sepa DB, Vojnovic M V., Vracar LM, Damjanovic A. Different views regarding the kinetics and mechanisms of oxygen reduction at Pt and Pd electrodes. *Electrochim Acta.* 1987 Jan 1;32(1):129–34.
32. Appleby AJ, Savy M. Kinetics of oxygen reduction reactions involving catalytic decomposition of hydrogen peroxide. Application to porous and rotating ring-disk electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 1978;92(1):15–30.
33. Yeager E. Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure. *Journal of Molecular Catalysis.* 1986;38(1–2):5–25.
34. Bouleau L, Pérez-Rodríguez S, Quílez-Bermejo J, Izquierdo MT, Xu F, Fierro V, et al. Best practices for ORR performance evaluation of metal-free porous carbon electrocatalysts. *Carbon N Y.* 2022;189:349–61.
35. Gao J, Chu X, He C, Yin Z, Lu H, Li X, et al. Biomass-derived carbon for ORR: pine needles as a single source for efficient carbon electrocatalyst. *J Appl Electrochem.* 2020 Dec 1;50(12):1257–67.
36. Alemany-Molina G, Quílez-Bermejo J, Navlani-García M, Morallón E, Cazorla-Amorós D. Efficient and cost-effective ORR electrocatalysts based on low content transition metals highly dispersed on C₃N₄/super-activated carbon composites. *Carbon N Y.* 2022;196(April):378–90.
37. Taylor R, Humffray A. Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: II. Oxygen reduction in solutions of high pH (pH>10). *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem.* 1975;64(1):63–84.
38. Paliteiro C, Hamnett A, Goodenough JB. The electroreduction of oxygen on pyrolytic graphite. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem.* 1987;233(1):147–59.
39. Mirkhalaf F, Tammeveski K, Schiffrin DJ. Substituent effects on the electrocatalytic reduction of oxygen on quinone-modified glassy carbon electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2004;1321–7.
40. Huissoud A, Tissot P. Electrochemical reduction of 2-ethyl-9,10-anthraquinone (EAQ) and mediated formation of hydrogen peroxide in a two-phase medium Part II: Production of alkaline hydrogen peroxide by the intermediate electroreduction of EAQ in a flow-by porous electrode in . *J Appl Electrochem.* 1999;29(1):17–25.
41. Gyenge EL, Oloman CW. Electrosynthesis of hydrogen peroxide in acidic solutions by mediated oxygen reduction in a three-phase (aqueous/organic/gaseous) system Part I: Emulsion structure, electrode kinetics and batch electrolysis. *J Appl Electrochem.* 2003;33(8):655–63.
42. Chen Q. Toward cleaner production of hydrogen peroxide in China. *J Clean Prod.* 2006;14(8):708–12.

43. Rahim PS, Abdul AA, Wan DW. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;21:53–69.
44. Martinez-Huitle CA, Brillas E. Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review. *Appl Catal B*. 2009;87(3):105–45.
45. Sires I, Brillas E, Oturan M, Rodrigo M, & Panizza M. Electrochemical Advanced Oxidation Processes: Today and Tomorrow. A Review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2014;21:8336–67.
46. Brillas E, Martínez-Huitle CA. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl Catal B*. 2015 May;166–167:603–43.
47. El-Ghenymy A, Oturan N, Oturan MA, Garrido JA, Cabot PL, Centellas F, et al. Comparative electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide using a stirred BDD/air-diffusion tank reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2013 Dec;234:115–23.
48. Hernández R, Rosario J, Luevano L, Silva Z, Isabel C, Muñoz M, et al. Obtención del carbón activado a partir de residuos de madera de la industria mueblera del estado de Aguascalientes. *Conciencia Tecnológica*. 2003;(23).
49. Raut ER, Bedmohata MA, Chaudhari AR. Comparative study of preparation and characterization of activated carbon obtained from sugarcane bagasse and rice husk by using H₃PO₄ and ZnCl₂. *Mater Today Proc*. 2022 Jan 1;66:1875–84.
50. Primera-Pedrozo O, Colpas Castillo F, Meza Fuentes E, Fernández-Maestre R. Carbones activados a partir de bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz para la adsorción de cadmio y plomo. *Rev Acad Colomb Cienc Exactas Fis Nat*. 2011;35(136):387–96.
51. Villegas Aguilar Pedro Julio, Quincoces Suárez Magalis, Prieto García Julio Omar, Llópez Yurell Julio César. Producción de carbón activado a partir de residuos de la industria azucarera. *Revista de química teórica y aplicada*. 2004;51:139–46.
52. Giraldo S, Robles I, Ramirez A, Flórez E, Acelas N. Mercury removal from wastewater using agroindustrial waste adsorbents. *SN Appl Sci* [Internet]. 2020;2(6). Available from: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2736-x>
53. Köseoğlu E, Akmil-Başar C. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*. 2015;26(3):811–8.
54. Nassar H, Zyoud A, El-Hamouz A, Tanbour R, Halayqa N, Hilal HS. Aqueous nitrate ion adsorption/desorption by olive solid waste-based carbon activated using ZnCl₂. *Sustain Chem Pharm*. 2020 Dec 1;18.
55. Peña H. Karen J., Liliana Giraldo, Juan Carlos Moreno. Preparation of activated carbon from orange peel by chemical activation physical and chemical characterization. *colomb quim*

[Internet]. 2012 Jul 16;41:311–23. Available from: <https://revistas.unal.edu.co/index.php/rcolquim/article/view/39377/42002>

56. El-Nemr MA, El Nemr A, Hassaan MA, Ragab S, Tedone L, De Mastro G, et al. Microporous Activated Carbon from Pisum sativum Pods Using Various Activation Methods and Tested for Adsorption of Acid Orange 7 Dye from Water. *Molecules*. 2022 Aug 1;27(15).
57. Behloul H, Ferkous H, Bougdah N, Djellali S, Alam M, Djilani C, et al. New insights on the adsorption of CI-Reactive Red 141 dye using activated carbon prepared from the ZnCl₂-treated waste cotton fibers: Statistical physics, DFT, COSMO-RS, and AIM studies. *J Mol Liq*. 2022 Oct 15;364.
58. Tovar AK, Godínez LA, Espejel F, Ramírez-Zamora RM, Robles I. Optimization of the integral valorization process for orange peel waste using a design of experiments approach: Production of high-quality pectin and activated carbon. *Waste Management* [Internet]. 2019;85:202–13. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.029>
59. Franca AS, Oliveira LS, Ferreira ME. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination* [Internet]. 2009;249(1):267–72. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.017>
60. Robles I, Espejel-Ayala F, Velasco G, Cárdenas A, Godínez LA. A statistical approach to study the valorization process of spent coffee ground. *Biomass Convers Biorefin* [Internet]. 2020; Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s13399-020-00854-3>
61. Hernández-Rodríguez M, Otero-Calvis A, Falcón-Hernández YY. Características fisicoquímicas del carbón activado de conchas de coco modificado con HNO₃. *Revista Cubana de Química*. 2017 Sep 15;29(1):26–38.
62. Razali NS, Abdulhameed AS, Jawad AH, ALOthman ZA, Yousef TA, Al-Duaij OK, et al. High-Surface-Area-Activated Carbon Derived from Mango Peels and Seeds Wastes via Microwave-Induced ZnCl₂ Activation for Adsorption of Methylene Blue Dye Molecules: Statistical Optimization and Mechanism. *Molecules*. 2022 Oct 1;27(20).
63. Velásquez J., Mejía L., Carrasquilla F., R. López, B. Garcés. Obtención de carbón activado a partir de cáscara de coco pre-tratada con vapor. *Investigaciones Aplicadas*. 2007;1(1):1–5.
64. Sánchez K, Colina G, Pire M, Díaz A. Adsorption capacity of activated carbon on total chromium from tannery waste Capacidad de adsorción del carbón activado sobre cromo total proveniente de los desechos de tenerías. 2013;36(1):45–52.
65. Zhao H, Zhong H, Jiang Y, Li H, Tang P, Li D, et al. Porous ZnCl₂-Activated Carbon from Shaddock Peel: Methylene Blue Adsorption Behavior. *Materials*. 2022 Feb 1;15(3).
66. Paredes-Laverde M, Salamanca M, Diaz-Corrales JD, Flórez E, Silva-Agredo J, Torres-Palma RA. Understanding the removal of an anionic dye in textile wastewaters by adsorption on ZnCl₂activated carbons from rice and coffee husk wastes: A combined experimental and theoretical study. *J Environ Chem Eng*. 2021 Aug 1;9(4).
67. Bal Altuntaş D, Akgül G, Yanik J, Anik Ü. A biochar-modified carbon paste electrode. *Turk J Chem*. 2017;41:455–65.

68. Bañuelos JA. “Tratamiento de agua contaminada mediante el uso de un electrodo tridimensional de carbón activado y/o modificado con hierro acoplado a un proceso Fenton electroquímico [Internet]. [Qro, México]: CIDETEQ; 2015 [cited 2025 Jan 28]. Available from: <https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1021/220>
69. Hu S. Electrocatalytic reduction of molecular oxygen on a sodium montmorillonite-methyl viologen carbon paste chemically modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999;463(2):253–7.
70. Tyagi A, Banerjee S, Singh S, Kar KK. Biowaste derived activated carbon electrocatalyst for oxygen reduction reaction: Effect of chemical activation. *Int J Hydrogen Energy*. 2020 Jul 3;45(34):16930–43.
71. Wei Yin, Han Zhou, Qi Li, Shihuan Lv, Xiaofei Liu, Huanbao Fa, et al. Electrocatalytic Activity of Carbon paste electrode modified with Porphyrin and SWCNT for Oxygen Reduction Reaction. *Asian Journal of Chemistry*. 2015;27(7):2457–9.
72. Vela-Carrillo AZ, Godínez LA, García-Espinoza JD, Martínez RJ, Franco-Hernández MO, Piña-Guzmán AB, et al. Carbon Paste Electrodes Obtained from Organic Waste After a Biodrying Process and Validation in an Electro-Fenton System Towards Alternative Valorization. *Chem Soc* [Internet]. 2023;67(4). Available from: <http://dx.doi.org/10.29356/jmcs.v67i4.1962>
73. Sánchez Martínez Betsy- Saili. Elaboración y caracterización física y química de carbonos activados obtenidos a partir de residuos agroindustriales. [Estado de México]: Tecnológico de estudios superiores de san Felipe del progreso; 2021.
74. Castilla-Caballero D, Barraza-Burgos J, Gunasekaran S, Roa-Espinosa A, Colina-Márquez J, Machuca-Martínez F, et al. Experimental data on the production and characterization of biochars derived from coconut-shell wastes obtained from the Colombian Pacific Coast at low temperature pyrolysis. *Data Brief*. 2020;28:1–11.
75. Ramírez Muñoz AP, Giraldo S, Flórez Yepes E, Acelas Soto NY. Preparación de carbón activado a partir de residuos de palma de aceite y su aplicación para la remoción de colorantes. *Revista Colombiana de Química*. 2017;46(1):33.
76. Giraldo S, Robles I, Ramirez A, Flórez E, Acelas N. Mercury removal from wastewater using agroindustrial waste adsorbents. *SN Appl Sci*. 2020;2(6).
77. Nieto-Delgado C, Terrones M, Rangel-Mendez JR. Development of highly microporous activated carbon from the alcoholic beverage industry organic by-products. *Biomass Bioenergy* [Internet]. 2011;35(1):103–12. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.025>
78. Ribeiro JPN, Segundo MA, Reis S, Lima JLFC. Spectrophotometric FIA methods for determination of hydrogen peroxide: Application to evaluation of scavenging capacity. *Talanta*. 2009;79(4):1169–76.
79. Vela-Carrillo AZ, Martínez RJ, Godínez LA, García-Espinoza JD, Aldeco-Pérez E, Robles I. Study of chemical, kinetic, and theoretical sorption properties of activated carbons obtained from agroindustrial origin, comparison of anionic and cationic model molecules: Part II—ZnCl₂ activation. *Biomass Convers Biorefin*. 2024;

80. Fanning PE, Vannice MA. A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon* N Y. 1993;31(5):721–30.
81. Tabatabaei majd M, Bahlakeh G, Dehghani A, Ramezanzadeh B, Ramezanzadeh M. Combined molecular simulation, DFT computation and electrochemical studies of the mild steel corrosion protection against NaCl solution using aqueous Eucalyptus leaves extract molecules linked with zinc ions. *J Mol Liq.* 2019;294:111550.
82. Thampy USU, Krishna CR, Reddy CV, Babu B, Reddy YP, Rao PS, et al. Spectral Investigations on Cu²⁺-Doped ZnO Nanopowders. *Appl Magn Reson.* 2011;41(1):69–78.
83. Karim NA, Ramli MM, Ghazali CMR, Mohtar MN. Synthetic graphite production of oil palm trunk chip at various heating rate via pyrolysis process [Internet]. Vol. 16, *Materials Today: Proceedings*. 2019. Available from: www.sciencedirect.comwww.materialstoday.com/proceedings2214-7853
84. Perumbilavil S, Sankar P, Priya Rose T, Philip R. White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400-700 nm region. *Appl Phys Lett.* 2015 Aug 3;107(5).
85. Sun Y, Zhang JP, Wen C, Zhang L. An enhanced approach for biochar preparation using fluidized bed and its application for H₂S removal. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 2016 Jun 1;104:1–12.
86. Plenča K, Cvetnić S, Prskalo H, Kovačić M, Cvetnić M, Kušić H, et al. Biomass Pyrolysis-Derived Biochar: A Versatile Precursor for Graphene Synthesis. *Materials.* 2023 Dec 1;16(24).
87. Paz DS, Baiotto A, Schwaab M, Mazutti MA, Bassaco MM, Bertuol DA, et al. Use of papaya seeds as a biosorbent of methylene blue from aqueous solution. *Water Science and Technology.* 2013 Jul 1;68(2):441–7.
88. Binh QA, Kajitvichyanukul P. Adsorption mechanism of dichlorvos onto coconut fibre biochar: the significant dependence of H-bonding and the pore-filling mechanism. *Water Science and Technology.* 2019 Mar 1;79(5):866–76.
89. Li H, Sun Z, Zhang L, Tian Y, Cui G, Yan S. A cost-effective porous carbon derived from pomelo peel for the removal of methyl orange from aqueous solution. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2016 Jan 20;489:191–9.
90. Yakout SM, Hassan MR, El-Zaidy ME, Shair OH, Salih AM. Kinetic study of methyl orange adsorption on activated carbon derived from pine (*Pinus strobus*) sawdust. *Bioresources.* 2019;14(2):4560–74.
91. Yönten V, Sanyürek NK, Kivanç MR. A thermodynamic and kinetic approach to adsorption of methyl orange from aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from *Vitis vinifera* L. *Surfaces and Interfaces.* 2020;20(May):1–8.
92. Aboua KN, Yobouet YA, Yao KB, Goné DL, Trokourey A. Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit. *J Environ Manage.* 2015;156:10–4.
93. Yu J, Zhang X, Wang D, Li P. Adsorption of methyl orange dye onto biochar adsorbent prepared from chicken manure. *Water Science and Technology.* 2018;77(5):1303–12.

94. Martini BK, Daniel TG, Corazza MZ, De Carvalho AE. Methyl orange and tartrazine yellow adsorption on activated carbon prepared from boiler residue: Kinetics, isotherms, thermodynamics studies and material characterization. *J Environ Chem Eng*. 2018;6(5):6669–79.
95. Rattanapan S, Srikram J, Kongsune P. Adsorption of Methyl Orange on Coffee grounds Activated Carbon. *Energy Procedia*. 2017;138:949–54.
96. Zubair M, Mu'azu ND, Jarrah N, Blaisi NI, Aziz HA, A. Al-Harthi M. Adsorption Behavior and Mechanism of Methylene Blue, Crystal Violet, Eriochrome Black T, and Methyl Orange Dyes onto Biochar-Derived Date Palm Fronds Waste Produced at Different Pyrolysis Conditions. *Water Air Soil Pollut*. 2020;231(5).
97. Zhang B, Wu Y, Cha L. Removal of methyl orange dye using activated biochar derived from pomelo peel wastes: performance, isotherm, and kinetic studies. *J Dispers Sci Technol*. 2020 Jan 2;41(1):125–36.
98. Bello MO, Abdus-Salam N, Adekola FA, Pal U. Isotherm and kinetic studies of adsorption of methylene blue using activated carbon from ackee apple pods. *Chemical Data Collections*. 2021;31:100607.
99. Tuli FJ, Hossain A, Kibria AKMF, Tareq ARM, Mamun SMMA, Ullah AKMA. Removal of methylene blue from water by low-cost activated carbon prepared from tea waste: A study of adsorption isotherm and kinetics. *Environ Nanotechnol Monit Manag*. 2020 Dec 1;14:100354.
100. Li Z, Hanafy H, Zhang L, Sellaoui L, Schadeck Netto M, Oliveira MLS, et al. Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations. *Chemical Engineering Journal*. 2020 May 15;388:124263.
101. Patawat C, Silakate K, Chuan-Udom S, Supanchaiyamat N, Hunt AJ, Ngernyen Y. Preparation of activated carbon from *Dipterocarpus alatus* fruit and its application for methylene blue adsorption. *RSC Adv*. 2020;10(36):21082–91.
102. Han Q, Wang J, Goodman BA, Xie J, Liu Z. High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. *Powder Technol*. 2020;366:239–48.
103. Yusop MFM, Ahmad MA, Rosli NA, Manaf MEA. Adsorption of cationic methylene blue dye using microwave-assisted activated carbon derived from acacia wood: Optimization and batch studies. *Arabian Journal of Chemistry*. 2021;14(6):103122.
104. Franca AS, Oliveira LS, Ferreira ME. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*. 2009;249(1):267–72.
105. Dawood S, Sen TK, Phan C. Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone biochar in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: Kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic. *Bioresour Technol*. 2017;246:76–81.
106. Rosas-Castor JM, Garza-González MT, García-Reyes RB, Soto-Regalado E, Cerino-Córdova FJ, García-González A, et al. Methylene blue biosorption by pericarp of corn, alfalfa, and agave bagasse wastes. *Environmental Technology (United Kingdom)*. 2014;35(9):1077–90.

107. Giraldo S, Robles I, Godínez LA, Acelas N, Elizabeth F. Experimental and theoretical insights on methylene blue removal from wastewater using an adsorbent obtained from the residues of the orange industry. *Sometido: Molecules*. 2021;
108. Ding G, Wang B, Chen L, Zhao S. Simultaneous adsorption of methyl red and methylene blue onto biochar and an equilibrium modeling at high concentration. *Chemosphere*. 2016 Nov;163:283–9.
109. Vela-Carrillo AZ, Martínez RJ, Godínez LA, Pérez-Bueno J de J, Espejel-Ayala F, Robles I. Study of chemical, kinetic, and theoretical sorption properties of activated carbons obtained from agroindustrial origin: comparison of anionic and cationic model molecules. *Biomass Convers Biorefin* [Internet]. 2022 Jan 27; Available from: <https://link.springer.com/10.1007/s13399-022-02367-7>
110. Amran F, Zaini MAA. Valorization of Casuarina empty fruit-based activated carbons for dyes removal – Activators, isotherm, kinetics and thermodynamics. *Surfaces and Interfaces*. 2021 Aug 1;25.
111. Wu J, Yang J, Feng P, Wen L, Huang G, Xu C, et al. Highly efficient and ultra-rapid adsorption of malachite green by recyclable crab shell biochar. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022 Sep 25;113:206–14.
112. Jafarian S, Bolouk AML, Norouzian R sadat, Taghavi S, Mousavi F, Kianpour E, et al. Sargassum macro-algae-derived activated bio-char as a sustainable and cost-effective adsorbent for cationic dyes: A joint experimental and DFT study. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 2023 Dec 5;678.
113. Vargas AMM, Cazetta AL, Kunita MH, Silva TL, Almeida VC. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal*. 2011 Apr 1;168(2):722–30.
114. Almoneef MM, Rouabeh J, Mbarek M. Theoretical assessment of the adsorption mechanism of methylene blue and malachite green on metalloporphyrin. *Synth Met*. 2022 Nov 1;290.
115. Spagnoli AA, Giannakoudakis DA, Bashkova S. Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. *J Mol Liq*. 2017 Mar;229:465–71.
116. Suhaimi A, Abdulhameed AS, Jawad AH, Yousef TA, Al Duaij OK, ALOthman ZA, et al. Production of large surface area activated carbon from a mixture of carrot juice pulp and pomegranate peel using microwave radiation-assisted ZnCl₂ activation: An optimized removal process and tailored adsorption mechanism of crystal violet dye. *Diam Relat Mater*. 2022 Dec 1;130.
117. De Smedt J, Heynderickx PM, Arauzo PJ, Ronsse F. Adsorption mechanism of different dyes on chemical activated carbon as quantitative assessment for wastewater treatment: Comparative study between ZnCl₂ and its eutectic. *Sep Purif Technol*. 2024 Apr 14;334.
118. Pletcher D., Greff R., Peat R., Peter J.L. M. Instrumental methods in electrochemistry. *Lexikologie*. Woodhead Publishing; 2010. 948–952 p.

119. Sarapuu A, Helstein K, Vaik K, Schiffrin DJ, Tammeveski K. Electrocatalysis of oxygen reduction by quinones adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite electrodes. *Electrochim Acta* [Internet]. 2010;55(22):6376–82. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.055>
120. Moreira J, Bocalon Lima V, Athie Goulart L, Lanza MRV. Electrosynthesis of hydrogen peroxide using modified gas diffusion electrodes (MGDE) for environmental applications: Quinones and azo compounds employed as redox modifiers. *Appl Catal B*. 2019;248(January):95–107.
121. Trevelin LC, Valim RB, Carneiro JF, De Siervo A, Rocha RS, Lanza MRV. Using black carbon modified with NbMo and NbPd oxide nanoparticles for the improvement of H₂O₂ electrosynthesis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [Internet]. 2020;877:114746. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114746>
122. Bagotskii VS, TMFVy. Allowance for the Adsorption Stage in the Calculation of Kinetic Parameters for the Reactions of Oxygen and Hydrogen Peroxide. *soviet Electrochem*. 1972;8:81–4.
123. Tarasevich MR, Radiyschkina KA, Androuseva SI. Electrocatalysis of oxygen reduction on organic metallic complexes. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. 1977 Jan;4(1):18–29.
124. Zurilla RW, Sen RK, Yeager E. The Kinetics of the Oxygen Reduction Reaction on Gold in Alkaline Solution. *J Electrochem Soc* [Internet]. 1978 Jul 1;125(7):1103–9. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2131628>
125. Liu Y, Li K, Liu Y, Pu L, Chen Z, Deng S. The high-performance and mechanism of P-doped activated carbon as a catalyst for air-cathode microbial fuel cells. *J Mater Chem A Mater*. 2015 Sep 9;3(42):21149–58.