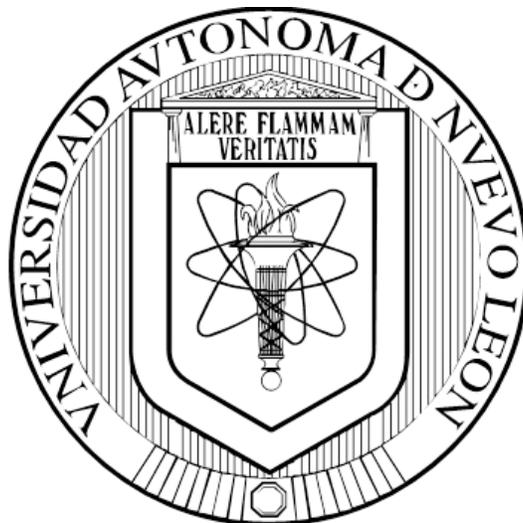


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DESARROLLO DE CÁTODOS DE CARBÓN MESOPOROSO PARA LA
MINERALIZACIÓN DE AMOXICILINA MEDIANTE EL PROCESO DE
FOTO ELECTRO-FENTON**

POR

M C. BENJAMÍN RAYMUNDO GARZA CAMPOS

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL**

MAYO, 2018

**DESARROLLO DE CÁTODOS DE CARBÓN MESOPOROSO PARA LA
MINERALIZACIÓN DE AMOXICILINA MEDIANTE EL PROCESO DE FOTO
ELECTRO-FENTON**

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz
Presidente

Dra. Leonor María Blanco Jerez
Secretario

Dra. Diana Morales Acosta
Vocal 1

Dr. Azael Martínez de la Cruz
Vocal 2

Dr. Jorge Luis Guzmán Mar
Vocal 3

Dra. María Araceli Hernández Ramírez
Sub directora de estudios de posgrado

RESUMEN

M. C. Benjamín Raymundo Garza Campos Fecha de Graduación: Mayo, 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: DESARROLLO DE CÁTODOS DE CARBÓN MESOPOROSO PARA LA MINERALIZACIÓN DE AMOXICILINA MEDIANTE EL PROCESO DE FOTO ELECTRO-FENTON.

Número de páginas: 132

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental.

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental.

Propósito y Método del Estudio

El propósito de este estudio es el desarrollo de electrodos de difusión de aire (EDA) utilizando carbón mesoporoso (CM) como material catalítico para su uso en los procesos electroquímicos como: electro-Fenton (EF) y foto electro-Fenton solar (FEFS). Los electrodos desarrollados se fabricaron a partir de CM sintetizado por vía autoensamble orgánico-orgánico y con CM comercial. Los electrodos desarrollados se utilizaron para el tratamiento de agua contaminada con amoxicilina (AMX) mediante EF y FEFS.

Contribuciones y Conclusiones:

Se desarrollaron EDA con CM sintetizado y comercial para la electrogeneración de H_2O_2 y poder llevar a cabo los procesos de EF y FEFS para el tratamiento de agua contaminada con AMX. Se logró la electrogeneración de H_2O_2 en concentraciones de van desde 5.6 hasta 15 $mmol L^{-1}$, suficientes para poder llevar a cabo los procesos de EF y FEFS. Se logró la completa degradación de la AMX en tiempos menores a 20 min aplicando densidades de corriente de 50-150 $mA cm^{-2}$. A sí mismo, se llegó a la mineralización casi completa obteniendo un 86 % de abatimiento del carbón orgánico total (COT) utilizando los electrodos con CM sintetizado y hasta 91% con el CM comercial. El empleo de CM como material catalítico para la electrogeneración in-situ de H_2O_2 resulta una opción viable para su aplicación en los procesos de EF y FEFS para el tratamiento de agua contaminada con sustancias recalcitrantes o emergentes.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

Principalmente quiero agradecer a mi familia por su apoyo constante durante estos 3 años, principalmente a mi madre Ma. Guadalupe Campos y a mi abuela Gregoria Campos (QEPD) que en las etapas más difíciles de mi doctorado siempre estuvieron ahí dándome su apoyo, a ellas les dedicó esta tesis

Quiero agradecer a mi Director de tesis el Dr. Edgar Ruiz y Co-Directora la Dra. Aracely Hernández, que gracias a su apoyo y consejos logré superar cada reto que se presentó durante el doctorado en donde hubo etapas difíciles pero siempre creyeron en mí y logré salir adelante, al Dr. Jorge Mar, la Dra. Laura Hinojosa y la Dra. Diana Morales por sus consejos y sugerencias que sirvieron para enriquecer este trabajo, al Dr. Juan Manríquez que me abrió las puertas de su laboratorio en CIDETEQ (Qro.) y de quien aprendí mucho durante los 2 meses que estuve ahí.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios y a la Facultad de Ciencias Químicas por permitirme el uso de sus instalaciones y equipos para la realización de este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio quienes fueron como una segunda familia para mí y con quienes conviví cada día durante esta etapa, que cuando quise abandonar no me dejaron hacerlo y conté con su apoyo hasta el final, principalmente a Jacinto Hernández y Héctor Vigil, finalmente a Karla Mar que durante mi último año me brindó su apoyo, tiempo y comprensión incondicionalmente.

Abuelita, este logro va con dedicación especial para ti, que en todo momento te preocupaste por mí, gracias por estar a mi lado durante todos mis estudios, no podré compartir contigo este último paso, pero sé que donde estés, estarás muy orgullosa de mí.

Tabla de contenido

Título	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Fundamento teórico	4
1.1.1. Procesos Avanzados de Oxidación	4
1.1.1.1. Oxidación anódica sobre electrodos de DDB	6
1.1.1.2. Procesos Fenton, electro-Fenton y foto electro-Fenton	7
1.1.2. Reacción de reducción de oxígeno.....	9
1.1.3. Carbón Mesoporoso (CM)	11
1.1.3.1. Métodos de síntesis de CM	12
1.2. Antecedentes	15
1.3. Análisis crítico	18
1.4. Aportación científica.....	19
1.5. Hipótesis... ..	19
1.6. Objetivos... ..	19
1.6.1. Objetivo general.....	19
1.6.2. Objetivos específicos	20
2. METODOLOGÍA	22
2.1. Reactivos.....	22
2.2. Material y equipo de laboratorio.....	23

2.3. Síntesis de carbón mesoporoso	23
2.4. Desarrollo de electrodos de CM.....	25
2.5. Técnicas analíticas	26
2.5.1. Espectroscopía UV-Vis.....	26
2.5.1.1. Cuantificación de H ₂ O ₂ producido con los electrodos de CM	26
2.5.2. Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.....	28
2.5.3. Carbón Orgánico Total.....	28
2.6. Caracterización de los materiales de carbón	28
2.6.1. Caracterización morfológica y estructural	28
2.6.2. Caracterización electroquímica.....	29
2.6.2.1. Voltamperometría cíclica.....	31
2.6.2.2. Voltamperometría lineal con disco rotatorio.....	32
2.7. Degradación de AMX	32
2.8. Disposición de Residuos	33
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
3.1. Síntesis de carbón mesoporoso	34
3.2. Generación y cuantificación de peróxido de hidrógeno.....	36
3.2.1. Cuantificación de H ₂ O ₂ con los materiales sintetizados en la primera etapa.....	36
3.2.2. Cuantificación de H ₂ O ₂ en EDO con los materiales sintetizados en la segunda etapa.....	41
3.3. Caracterización del CM y *CM	45
3.3.1. Caracterización por fisisorción de nitrógeno BET	45

3.3.2. Caracterización estructural por DRX	49
3.3.3. Caracterización por espectroscopia Raman	53
3.3.4. Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido SEM	55
3.3.5. Caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica.....	56
3.3.6. Caracterización electroquímica por voltamperometría lineal con disco rotatorio	60
3.4. Degradación de la amoxicilina.....	65
3.5. Mineralización de la amoxicilina.....	72
3.5.1. Eficiencia de corriente de mineralización de amoxicilina	77
3.5.2. Consumo energético para la mineralización de amoxicilina.....	79
3.6. Identificación de subproductos de degradación	81
4. CONCLUSIONES	85
APÉNDICES.....	88
APÉNDICE 1.....	89
Curvas de Calibración y parámetros analíticos.....	89
Espectroscopia UV-Vis.....	90
Cromatografía de Líquidos en fase reversa.....	93
Cromatografía de Líquidos de exclusión iónica	95
APÉNDICE 2.....	99
Evaluación de materiales de CM para la generación de H ₂ O ₂	99
Evaluación de materiales de CM para la generación de H ₂ O ₂	102
APÉNDICE 3.....	103

Resultados de degradación de AMX con los materiales de carbón microporoso	103
Degradación y mineralización de AMX con los materiales de carbón microporoso	104
Degradación de AMX a densidad de corriente constante	104
Degradación de AMX a potencial de electrodo constante	106
Mineralización de AMX a densidad de corriente constante	108
Mineralización de la AMX a potencial de electrodo constante	109
Técnicas analíticas y de caracterización de materiales.....	110
Espectroscopia UV-Vis.....	110
Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.....	111
Carbono Orgánico Total.....	113
Microscopía electrónica de barrido.....	117
Resumen Autobiográfico.....	118
REFERENCIAS.....	119

Lista de tablas

Tabla	Página
Tabla I. Procesos Avanzados de Oxidación.....	5
Tabla II. Reactivos utilizados para la síntesis de CM y mineralización de AMX.	21
Tabla III. Material y equipo utilizado para la síntesis de CM, su evaluación para la RRO y en la degradación de AMX.....	22
Tabla IV. Condiciones cromatográficas para la separación y medición de la AMX.	27
Tabla V. Condiciones cromatográficas para la medición de ácidos orgánicos.....	28
Tabla VI. Condiciones para elaborar los electrodos modificados.....	30
Tabla VII. Disposición final de residuos generados.	32
Tabla VIII. Condiciones utilizadas para la síntesis de CM.....	34
Tabla IX. Condiciones utilizadas para la síntesis de CM.....	35
Tabla X. Concentración de H ₂ O ₂ en mmol L ⁻¹ acumulada en 240 min de electrólisis con los electrodos elaborados.....	43
Tabla XI. Propiedades texturales obtenidas de los materiales de *CM y CM.....	48
Tabla XII. Intensidades de las bandas D y G obtenidas por Raman.	53
Tabla XIII. Tiempo de degradación completa para la AMX (min) a diferentes densidades de corriente con los EDO elaborados.	69
Tabla XIV. ECM (%) de la AMX a diferentes densidades de corriente con los electrodos elaborados.....	79

Tabla XV. Parámetros analíticos de las curvas de calibración obtenidas para la cuantificación de H_2O_2	92
Tabla XVI. Parámetros analíticos obtenidos de la curva de calibración de la amoxicilina.	94
Tabla XVII. Parámetros analíticos obtenidos de las curvas de calibración de los ácidos carboxílicos.	98
Tabla XVIII. Reactivos utilizados para la síntesis de CM-CIQA.	100

Lista de figuras

Figura	Página
Figura 1. Esquema de la síntesis de CM utilizando como precursores orgánicos el resorcinol-formaldehído.	14
Figura 2. Electrodo de difusión de oxígeno.	25
Figura 3. Producción de H ₂ O ₂ utilizando los electrodos planos modificados con a) S1, S2, S3, S4, S7, b) S5, S6, S8 y S9, en un medio de Na ₂ SO ₄ 0.1 mol L ⁻¹ a pH 3 aplicando 100 mA cm ⁻²	37
Figura 4. Generación final de H ₂ O ₂ utilizando los electrodos modificados con CM: S1 al S9 en Na ₂ SO ₄ 0.1 mol L ⁻¹ a pH 3, E= -0.4(■), -0.5(■), -0.6(■) y -0.7(■) V vs Ag/AgCl después de 3 h.	38
Figura 5. Producción de H ₂ O ₂ utilizando EDO con los materiales CC, S10, S11, S12 y S13, en un medio de Na ₂ SO ₄ 0.1 mol L ⁻¹ a pH 3 aplicando 100 mA cm ⁻²	41
Figura 6. Producción de H ₂ O ₂ utilizando EDA con los materiales CC, S10, S12 y S13, en un medio de Na ₂ SO ₄ 0.1 mol L ⁻¹ a pH 3 aplicando a) 50, b) 100 y c) 150 mA cm ⁻²	42
Figura 7. a) Isotermas de adsorción-desorción y b) gráfico de distribución de tamaño de poro de los materiales S1, S2 y S5.	46
Figura 8. a) Isotermas de adsorción-desorción y b) gráfico de distribución de tamaño de poro de los materiales CC, S10, S12 y S13.	47
Figura 9. Patrón de difracción de rayos X de los materiales a) S1, S2, S3, S4, S7, b) S5, S6, S8 y S9.	50

Figura 10. Patrón de difracción de los materiales CC, S10, S11, S12 y S13.....	51
Figura 11. Espectros Raman de los materiales S10, S11, S12, S13 y CC.	52
Figura 12. Imagen SEM del a) S2 en polvo y b) CC.	54
Figura 13. Imagen SEM de los electrodos con a) S10 b) S12 y c) CC.	55
Figura 14. Voltamperometría lineal en electrodo de Pt en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a 25 mV s^{-1} a diferentes tiempos de suministro de aire a 1 psi.	56
Figura 15. Voltamperometría cíclica del material S10 en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a 25 mV s^{-1} utilizando como agente aglomerante a) acrilamida y b) Nafion.	57
Figura 16. Voltamperometría cíclica de los materiales S10, S12 y CC en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a 25 mV s^{-1} en ausencia de oxígeno.....	58
Figura 17. Voltamperometría cíclica de los materiales a) S10, S12 y b) CC en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a 25 mV s^{-1} en ausencia y presencia de O_2	59
Figura 18. Voltamperometrías con disco rotatorio para los materiales a) S10 y b) S12 en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a 10 mV s^{-1} en presencia de O_2	61
Figura 19. Voltamperometrías con disco rotatorio para el material CC en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a 10 mV s^{-1} en presencia de O_2	62
Figura 20. Gráficos de Koutecky-Levich para los materiales S10, S12 y CC.	64
Figura 21. Fotólisis y pruebas de adsorción de AMX utilizando EDA con los materiales CC, S10 y S12 en un medio de Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} a pH 3.	67
Figura 22. Degradación de AMX (50 mg L^{-1}) utilizando EDA con los materiales CC, S10 y S12 a 50, 100 y 150 mA cm^{-2} en un medio de Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} a pH 3 y Fe^{2+} 0.1 mmol L^{-1}	68
Figura 23. Degradación de AMX (50 mg L^{-1}) mediante OA-DDB utilizando como cátodo S10 a 50, 100 y 150 mA cm^{-2} en un medio de Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} a pH 3.	70

Figura 24. Degradación de AMX (50 mgL ⁻¹) mediante FEFS utilizando como cátodo los materiales CC, S10 y S12 a 150 mA cm ⁻² en un medio de Na ₂ SO ₄ 0.1 mol L ⁻¹ a pH 3 y Fe ²⁺ 0.1 mmol L ⁻¹	71
Figura 25. Mineralización de AMX (50 mg L ⁻¹) utilizando EDA mediante OA-DDB y EF aplicando densidad de corriente de a) 50 y b) 100 mA cm ⁻² en un medio de Na ₂ SO ₄ 0.1 mol L ⁻¹ a pH 3 con Fe ²⁺ 0.1 mmol L ⁻¹	74
Figura 26. Mineralización de AMX (50 mgL ⁻¹) utilizando EDA mediante a) OA-DDB, EF y b) FEFS aplicando densidad de corriente de 150 mAcm ⁻² en un medio de Na ₂ SO ₄ 0.1 molL ⁻¹ a pH 3 con Fe ²⁺ 0.1mmolL ⁻¹	76
Figura 27. Coloración de la disolución durante los primeros 60 min (izquierda) y después de 60 min (derecha).	77
Figura 28. Eficiencia de corriente en la mineralización de AMX (50 mg L ⁻¹) mediante EF y FEFS utilizando como cátodo los materiales CC, S10 y S12 a 150 mA cm ⁻²	78
Figura 29. Consumo energético (kW h g ⁻¹) para la mineralización de AMX (50 mg L ⁻¹) mediante EF y FEFS utilizando como cátodo los materiales CC, S10 y S12 a 150 mA cm ⁻²	80
Figura 30. Formación de a) ácido oxálico y b) ácido oxámico en la degradación de AMX mediante OA-DDB, EF y FEFS utilizando como cátodo el material S10 (línea continua) y CC (línea punteada) a 150 mA cm ⁻²	83
Figura 31. Espectro de absorción (λ =200-400 nm) para la amoxicilina en Na ₂ SO ₄ 0.1 mol L ⁻¹ a pH 3.....	90
Figura 32. Espectro de absorción (λ =200-600 nm) para el complejo TiO ₂ •H ₂ O ₂	91
Figura 33. Curva de Calibración de H ₂ O ₂ para electrodos planos a λ =407 nm	91
Figura 34. Curva de Calibración de H ₂ O ₂ para EDO a λ =407 nm.....	92

Figura 35. Cromatograma de la amoxicilina en columna C18, fase móvil $\text{KH}_2\text{PO}_4:\text{MeOH}$ (70:30) a 0.8 mL min^{-1}	93
Figura 36. Curva de Calibración de amoxicilina a pH 3 en 0.1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 , $\lambda=230 \text{ nm}$...	94
Figura 37. Cromatograma de la mezcla de ácidos carboxílicos en columna de exclusión iónica, fase móvil H_2SO_4 4 mmol L^{-1} a 0.8 mL min^{-1} a $\lambda=210 \text{ nm}$	95
Figura 38. Curva de Calibración de ácido oxálico a $\lambda=210 \text{ nm}$, $t_R= 5.9 \text{ min}$	96
Figura 39. Curva de Calibración de ácido maleico a $\lambda=210 \text{ nm}$, $t_R= 7.0 \text{ min}$	96
Figura 40. Curva de Calibración de ácido oxámico a $\lambda=210 \text{ nm}$, $t_R= 8.6 \text{ min}$	97
Figura 41. Curva de Calibración de ácido fumárico a $\lambda=210 \text{ nm}$, $t_R= 15.8 \text{ min}$	97
Figura 42. Tela de acero modificada con CM.....	101
Figura 43. Producción de H_2O_2 utilizando electrodos planos con los materiales CMO-F1, CMO-F2, CMO-F2f y CMO-D, en un medio de Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} a pH 3 aplicando 100 mA cm^{-2} .	102
Figura 44. Adsorción (-I-) y degradación de 50 mg L^{-1} de AMX mediante los procesos de Fotólisis (-◇-), OA (-■-), EF- $0.03 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-▲-), EF- $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-■-), EF- $0.3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-●-) y FEFS (-■-) utilizando electrodos de *CM en Na_2SO_4 a pH 3, $j=100 \text{ mA cm}^{-2}$	105
Figura 45. Adsorción (-I-) y degradación de 50 mg L^{-1} de AMX mediante los procesos de Fotólisis (-◇-), OA (-■-), EF- $0.03 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-▲-), EF- $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-■-), EF- $0.3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-●-) y FEFS (-■-) utilizando electrodos de *CM en Na_2SO_4 a pH 3, $E= -0.4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl.....	107
Figura 46. Mineralización de 50 mg L^{-1} de AMX mediante los procesos de OA (-■-), EF- $0.03 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-▲-), EF- $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-■-), EF- $0.3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-●-) y FEFS (-■-) utilizando electrodos de CM en Na_2SO_4 a pH 3, $j=100 \text{ mA cm}^{-2}$	108

Figura 47. Mineralización de 50 mg L^{-1} de AMX mediante los procesos de OA (-■-), EF- $0.03 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-▲-), EF- $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-■-), EF- $0.3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-●-) y FEFS (-■-) utilizando electrodos de CM en Na_2SO_4 a pH 3, $E = -0.4 \text{ V vs Ag/AgCl}$ 109

Abreviaturas

PAO	Procesos avanzados de oxidación
PEAO	Proceso electroquímico avanzado de oxidación
CM	Carbón mesoporoso
*CM	Carbón microporoso
UV-Vis	Ultra violeta-Visible
RRO	Reacción de reducción de oxígeno
AMX	Amoxicilina
EDA	Electrodo difusor de aire
EDO	Electrodo difusor de oxígeno
EDG	Electrodo difusor de gas
CAG	Carbón activado granular
TBA	Terbutil antraquinona
FC-Co	Ftalocianina de Cobalto
FC-Fe	Ftalocianina de Hierro
OA	Oxidación anódica
DDB	Diamante dopado con Boro
FF	Foto-Fenton
EF	Electro-Fenton
FEF	Foto electro-Fenton
FEFS	Foto electro-Fenton solar
COT	Carbono orgánico total
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
SEM	Microscopía electrónica de barrido
DRX	Difracción de rayos X
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
VC	Voltamperometría cíclica
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
ECS	Electrodo de calomel saturado
DR	Disco rotatorio
DAR	Disco anillo rotatorio

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día la contaminación ambiental es uno de los problemas de mayor importancia que afecta a nuestro planeta. Ésta surge cuando se produce un desequilibrio en el medio ambiente, como resultado de la adición de cualquier sustancia en cantidades que sobrepasen los niveles aceptables en la naturaleza¹, causando efectos adversos a los ecosistemas.

En la actualidad, la contaminación causada por las actividades antropogénicas es el principal problema en los sistemas acuáticos y ha adquirido gran relevancia debido a la cantidad de compuestos que se han detectado en concentraciones que podrían causar un efecto adverso a los seres vivos. Cada día, se vierten sustancias contaminantes al drenaje o a los mantos acuíferos, entre ellos podemos destacar fármacos, compuestos perfluorados, hormonas, productos de cuidado o higiene personal. Este tipo de contaminantes conforman el grupo de los denominados “contaminantes emergentes” o “contaminantes de interés emergente”². Estos se definen como sustancias químicas que no se encuentran reguladas y cuya presencia en el medioambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de esta. Por lo que en la actualidad se están desarrollando procesos o métodos para la eliminación de estos contaminantes emergentes.

Sin embargo, el tratamiento de efluentes contaminados con este tipo de sustancias por procesos convencionales (físicos, químicos y biológicos) no permite su eliminación eficaz de los efluentes acuosos. Para tratar este tipo de contaminantes, se han propuesto

los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) tales como: la oxidación electroquímica, fotocátalisis heterogénea, Fenton, electro-Fenton (EF) y foto electro-Fenton (FEF), entre otros. Estos procesos han demostrado ser una alternativa viable a los métodos tradicionales de degradación que no son aplicables o bien que presentan baja eficiencia para el tratamiento de aguas contaminadas con fármacos y otros contaminantes orgánicos altamente recalcitrantes³⁻⁶.

Durante las últimas décadas, se ha generado un gran interés en mejorar o eficientizar estos PAO. En particular, para el proceso de electro-Fenton, es de gran importancia la electrogeneración *in situ* de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ya que es uno de los reactivos empleados en la reacción de Fenton para llevar a cabo la eliminación de contaminantes orgánicos recalcitrantes en agua.

En este contexto, el material con el que se construye el cátodo es fundamental para lograr una producción eficiente de H_2O_2 , por lo que el desarrollo tecnológico se ha centrado en la investigación de cátodos basados en carbono, entre los que se destacan: diamante dopado con boro (DDB)⁷, nanotubos de carbono-politetrafluoroetileno (C-PTFE)⁸, fibra de carbón⁹, tela de grafito¹⁰ o incluso se ha destacado el uso de electrodos de difusión de oxígeno utilizando los materiales mencionados para incrementar la cantidad del oxidante electrogenerado¹¹⁻¹³.

En años recientes se han desarrollado nuevos materiales basados en carbón poroso, ya que puede ser utilizado en diversas aplicaciones como la separación de gases, la purificación del agua, catalizadores y en electrodos para celdas de combustible¹⁴⁻¹⁷. Entre estos materiales se encuentra el carbón mesoporoso (CM) y una de sus principales

aplicaciones ha sido como soporte de catalizadores (Pt, Ru, Co, etc.) en dispositivos electroquímicos generadores de energía eléctrica, particularmente las celdas de combustible^{18,19}. Los materiales de carbón como el CM son capaces de llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno vía $2 e^-$, produciendo H_2O_2 como intermediario de reacción, el cual es indispensable para la reacción para la reacción de Fenton

En este trabajo de investigación es de gran interés la obtención de CM ya que presenta características estructurales que le proporcionan buena conductividad eléctrica, área superficial elevada, estabilidad química y mecánica. Estas propiedades pueden ser aprovechadas en la construcción de electrodos de difusión de oxígeno (EDO) para la producción de H_2O_2 en el proceso EF.

Por otra parte, los procesos EF y FEF se han aplicado para el tratamiento de efluentes contaminados con fármacos. La manera más habitual de incorporación de los fármacos al medio ambiente es a través de la excreción por la orina, heces y estiércol; y eventualmente alcanzan los cuerpos de agua superficial, subterránea e incluso al agua potable a través del ciclo del agua²⁰.

Entre el gran número de fármacos considerados como contaminantes emergentes podemos destacar a la amoxicilina (AMX) ácido (2S,5R,6R)-6-[(R)-2-amino-2-(4-hidroxifenil)-acetamido]-3,3-dimetil-7-oxo-4-tio-1-azabicyclo [3.2.0] heptano-24 carboxílico, el cual es un antibiótico de amplio espectro derivado de la ampicilina. Es uno de los más administrados mundialmente en el área de la medicina y veterinaria para el tratamiento de varias enfermedades e infecciones²¹. En el cuerpo humano la AMX es absorbida solo entre el 10 y 20% cuando se administra por vía oral, mientras que el resto

se elimina por excreción sin ser metabolizada. La AMX excretada llega a los efluentes de agua residual municipal²², en donde se ha reportado su detección en concentraciones que van desde 10 hasta 620 ng/L²³⁻²⁵.

La presencia de este u otros antibióticos en baja concentración en el medio ambiente conlleva el desarrollo de bacterias resistentes a ellos, por lo que podrían ser responsables de nuevas respuestas infecciosas o potencializar las ya existentes^{22,26,27}. Sin embargo, hasta los límites permisibles legales no han sido establecidos en ninguna parte del mundo²⁷. Por eso la importancia de llevar a cabo un tratamiento eficiente para eliminarlos, ya sea hasta compuestos fácilmente biodegradables o incluso llegar a su completa mineralización. Bajo este contexto, los procesos electroquímicos avanzados de oxidación (PEAO) son una opción con gran viabilidad.

Tomando en consideración lo antes expresado, en este proyecto se desarrollaron electrodos de difusión de aire EDA a partir de CM, los cuales fueron utilizados para llevar a cabo la electro-generación de H₂O₂ para la degradación y mineralización de AMX mediante los procesos EF y FEF utilizando radiación solar.

1.1. Fundamento teórico

1.1.1. Procesos Avanzados de Oxidación

Los PAO se definen según Glaze *et al.*²⁸ como *"los procesos de tratamiento de agua en condiciones de temperatura y presión cercanas al ambiente que implican la generación de un agente oxidante muy potente como el radical hidroxilo (OH•) en solución, en suficiente cantidad para llevar a cabo la purificación del agua de forma eficiente"*. El potencial de oxidación del radical hidroxilo es de 2.8 V vs ENH, lo que le

brinda una gran capacidad para la degradación de compuestos orgánicos de manera no selectiva²⁹⁻³⁴. Además, existen diversos procesos que involucran reacciones químicas, fotoquímicas y electroquímicas, lo que le confiere una gran versatilidad de aplicaciones como se muestra la Tabla I, en la cual se presentan los PAO más importantes.

Tabla I. Procesos Avanzados de Oxidación³⁵

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
• Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
• Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	• UV/peróxido de hidrógeno
• Procesos Fenton (Fe ²⁺ :H ₂ O ₂) y relacionados	• Foto-Fenton y relacionadas
• Oxidación electroquímica	• UV/O ₃
• Radiólisis γ , tratamiento con haz de electrones	• Ferrioxalato y otros complejos de Fe ³⁺
• Plasma no térmico	• UV/Peryodato
• Descarga electrohidráulica – ultrasonido	• Fotocatálisis heterogénea
• Oxidación en agua sub- y supercrítica	

Los PAO son especialmente útiles como pretratamiento de aguas que presentan contaminantes resistentes a la biodegradación o bien, como procesos de post-tratamiento para efectuar un depurado del agua antes de la descarga a los cuerpos receptores³⁵.

Estos procesos poseen diversas ventajas sobre los métodos convencionales de tratamiento de aguas. A continuación, se destacan las más importantes:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante.

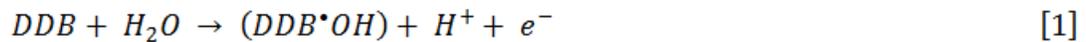
- No generan lodos que requieren de un proceso posterior de tratamiento y/o disposición final.
- Son muy útiles en la degradación de contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para eliminar contaminantes presentes en agua en muy baja concentración (hasta $\mu\text{g L}^{-1}$).
- No se forman subproductos tóxicos de reacción, o en caso de formarse lo hacen en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- En muchos casos consumen menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).

Con base en los puntos anteriores, resultan evidentes las ventajas y la versatilidad que ofrecen los diversos procesos, a continuación, se describen de manera más detallada los PEAO que se utilizaron durante este proyecto.

1.1.1.1. Oxidación anódica sobre electrodos de DDB

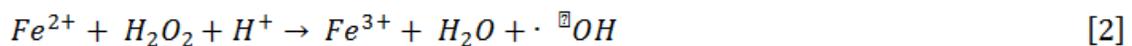
Uno de los aspectos más importantes de la oxidación anódica (OA), es el material con el que está construido el ánodo. En especial, se ha encontrado que el DDB es un material nuevo e innovador, efectivo para la degradación de contaminantes orgánicos o de gran toxicidad como el cianuro, fenoles, pesticidas, poliacrilatos, diversos colorantes, tensoactivos, disruptores endócrinos y contaminantes emergentes³⁶⁻³⁹.

En medios práticos y electrolíticos, el DDB presenta una amplia ventana de potencial electroquímico que le permite realizar una serie de conversiones electroquímicas, entre las cuales se encuentra la reacción con el medio acuoso para generar radicales libres. La reacción de electrólisis que ocurre en el ánodo de DDB promueve la producción y débil adsorción del radical hidroxilo en la superficie del ánodo de DDB ($DDB \cdot OH$) el cual reacciona con la materia orgánica y la destruye⁴⁰⁻⁴³. La reacción [1] que involucra la formación de este intermediario es la siguiente:



1.1.1.2. Procesos Fenton, electro-Fenton y foto electro-Fenton

La reacción de Fenton consiste en hacer reaccionar una mezcla de H_2O_2 y Fe^{2+} , que de acuerdo con la ecuación [2], da como resultado la generación del radical hidroxilo. Esta reacción se lleva a cabo de manera más eficiente en medio ácido, específicamente, a pH de 3^{44,45}.



El proceso de electro-Fenton (EF) es un PEAO basado en la electro-generación del reactivo de Fenton⁴⁴. En este proceso, el H_2O_2 se forma por la reducción de O_2 de acuerdo con la reacción [3] en un cátodo de material carbonáceo conductor como grafito, carbón activado, tela de carbón, carbón vítreo reticulado, DDB y recientemente CM⁴⁶⁻⁴⁸.



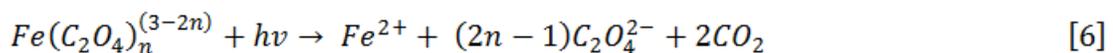
Una ventaja del proceso de EF, en comparación con el Fenton clásico, es la capacidad de regeneración del Fe^{2+} mediante la reducción del Fe^{3+} que paralelamente tiene lugar sobre el cátodo, de acuerdo con la ecuación [4], mejorando la capacidad auto catalítica de la reacción. Por lo tanto, la oxidación de compuestos orgánicos se favorece con el exceso de OH^\bullet producidos en este proceso⁴⁹⁻⁵¹.



Por otro lado, tanto la reacción de Fenton como la de EF pueden ser mejoradas utilizando radiación UV-A (315-400 nm) proveniente de lámparas especiales o bien, de la radiación solar. A estos procesos se les conoce como foto-Fenton (FF) o foto electro-Fenton (FEF) según corresponda. La acción catalítica de la radiación en los procesos de FF y FEF se puede explicar mediante dos efectos importantes: *i*) la producción de radical hidroxilo mediante la foto-reducción del Fe^{3+} de la especie $Fe(OH)^{2+}$ que es predominante a pH cercano a 3, como se explica con la reacción [5]



y *ii*) la fotólisis rápida de los complejos Fe^{3+} -carboxilato que se forman de la oxidación de los fragmentos formados durante la degradación, los cuales pueden ser mineralizados de acuerdo con la reacción [6]⁵²⁻⁵⁵.



Sin embargo, para los procesos de EF y FEF lo más importante es la producción de H_2O_2 , la cual depende en gran medida del material con el cual esté construido el cátodo,

como se mencionó anteriormente. En el siguiente apartado se explica cómo se lleva a cabo la RRO en este tipo de materiales.

1.1.2. Reacción de reducción de oxígeno

El oxígeno es el elemento más abundante en la corteza terrestre, siendo la respiración biológica la reacción de reducción de oxígeno (RRO) más importante en la que se encuentra involucrado este elemento. La RRO en solución acuosa ocurre principalmente por dos vías: la reducción directa por vía $4 e^-$ de O_2 a H_2O y la reducción por vía $2 e^-$ o reducción parcial para formar H_2O_2 .

El mecanismo electroquímico de la RRO implica muchos intermediarios, dependiendo principalmente de la naturaleza del material del electrodo, el catalizador y el electrolito. A continuación, se presentan de manera general las RRO con sus correspondientes potenciales redox en condiciones estándar vs ENH^{56} .

Reacción de reducción de oxígeno en medio ácido:



Reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino





Se ha observado que en materiales de naturaleza carbonácea la RRO en medio ácido se lleva a cabo por vía $2e^-$, en las reacciones [12-17] se describe el mecanismo que se ha reportado sobre esta reacción en este tipo de materiales. El mecanismo que ocurre en la superficie del electrodo es el siguiente⁵⁶:



El subíndice " ads" significa que la especie se encuentra adsorbida en la superficie del electrodo, la adsorción del oxígeno puede darse en sitios no activos del material y tiene que migrar a sitios activos para poder llevar a cabo el proceso de reducción, como se presenta en la reacción [14], en este caso la especie en corchetes esta adsorbida en

sitios no activos del material, mientras que la especie sin corchetes está en un sitio activo.

El mecanismo previamente mostrado puede llevarse a cabo en materiales de carbono, entre los cuales se encuentra el CM, a continuación, se explican las características de este material y el método de síntesis que se llevó a cabo para su obtención.

1.1.3. Carbón Mesoporoso (CM)

Los materiales mesoporosos de carbón han cobrado gran importancia en muchas aplicaciones tecnológicas hoy en día. El CM es un material de carbono con tamaño de poro que varía entre 2 y 50 nm, de acuerdo con la IUPAC⁵⁷ y se puede clasificar dependiendo del arreglo de su estructura en carbón mesoporoso ordenado y desordenado⁵⁸.

El CM se caracteriza por tener baja densidad, elevada conductividad eléctrica y térmica además de gran estabilidad mecánica y química. Posee además elevada área superficial superior a $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mesoporos bien interconectados y volumen de poro adecuado para facilitar la difusión y transporte de reactantes. Por lo tanto, estas características promueven una adecuada distribución de los reactantes y la transferencia de masa se favorece, brindando una mayor actividad catalítica^{57,59}.

La combinación de estas propiedades permite que este material tenga gran potencial en una amplia gama de aplicaciones como en procesos de adsorción, celdas de combustible, baterías, sensores, catalizadores, soportes de catalizador y en condensadores de doble capa electroquímica⁶⁰⁻⁶². Por tal motivo, para este proyecto de investigación resulta de gran interés desarrollar electrodos a partir de CM sintetizado,

con propiedades fisicoquímicas adecuadas, así como alta capacidad de generación de H_2O_2 para su aplicación como cátodo en los procesos de EF y FEF con un desempeño similar a un material de tipo comercial. Los materiales de carbón mesoporoso fueron sintetizados mediante el método autoensamble orgánico-orgánico y caracterizados para la generación de peróxido de hidrógeno. En el siguiente apartado se hablará sobre los diversos métodos de síntesis del CM.

1.1.3.1. Métodos de síntesis de CM

Existen diferentes métodos para controlar la formación de la mesoporosidad en los materiales de carbono, tales como:

- a) Activación química, física o la combinación de ambas.
- b) Carbonización de mezclas de polímeros “geles” orgánicos.
- c) Carbonización de precursores de carbono en presencia de sales metálicas o compuestos organometálicos.
- d) Carbonización de un aerogel de polímero sintetizado en condiciones de secado supercrítico.

Si bien, todos estos métodos permiten obtener materiales con una elevada proporción de mesoporos, el volumen de microporos suele ser también considerable y la distribución de tamaño de poro bastante amplia⁶³. Los métodos más utilizados para la síntesis de CM pueden ser clasificados en métodos de plantilla dura y métodos de plantilla suave.

El primero de estos métodos fue reportado por primera vez en 1999 por los grupos de investigación de Ryoo y Hyeon^{64,65}. En éste se requiere la pre-síntesis de sílice mesoporosa ordenada, que sirve principalmente como molde para dar forma al material de carbón mesoporoso. Durante este proceso no se generan interacciones químicas importantes entre las plantillas y los precursores de carbono como resorcinol, formaldehído, fenol, entre otros⁶⁶.

Las estructuras porosas obtenidas mediante el método de plantilla dura están predeterminadas por las plantillas, que tienen nano-estructuras bien definidas. Hasta la fecha, se han sintetizado una gran variedad de materiales de CM por este método, sin embargo, éste implica infiltraciones sucesivas de los precursores, largos periodos de tiempo y su costo no justifica su producción a mayor escala⁶⁷.

Por otra parte, el método de plantilla suave (autoensamble orgánico-orgánico) implica la utilización de plantillas blandas (tensoactivos), que generan las nano-estructuras a través de autoensamblaje de moléculas orgánicas. Las relaciones molares entre los precursores de carbón, los solventes y catalizadores utilizados, además de las condiciones de síntesis y la temperatura de carbonización de la resina formada, son los factores que determinan las estructuras de poro correspondientes⁶⁷. Las interacciones químicas entre las plantillas y los precursores de carbono juegan un papel clave en el éxito de la síntesis de autoensamble⁶⁸.

Uno de los métodos de plantilla suave para obtener CM es el que se lleva a cabo a partir de la polimerización del resorcinol-formaldehído en fase acuosa. Primero, se realiza una pre-polimerización entre el resorcinol y el formaldehído que puede ser

catalizada por una base o un ácido. En presencia de un catalizador ácido, el formaldehído se protona y reacciona con el resorcinol para producir un intermediario inestable hidroximetilo (reacción de adición); el grupo hidroximetilo se protona para formar el ion carbonio bencilo, que reacciona a su vez con otra molécula de resorcinol para formar la estructura resorcinolica con puente de metileno (reacción de condensación), como se muestra en la Figura 1⁶⁹.

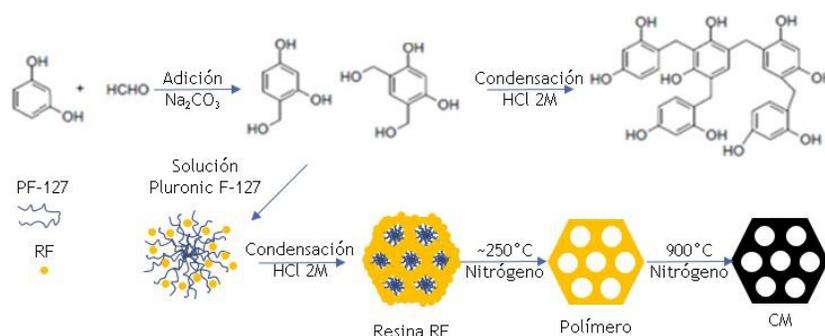


Figura 1. Esquema de la síntesis de CM utilizando como precursores orgánicos el resorcinol-formaldehído.

La etapa determinante para la polimerización es la reacción de adición. Sin embargo, si la reacción de polimerización se lleva a cabo utilizando un catalizador básico (Na_2CO_3), el resorcinol puede reaccionar rápidamente con el formaldehído a bajas temperaturas (preferiblemente ambiente o inferior) para producir los compuestos de hidroximetilo, pero la reacción de condensación entre estos compuestos es lenta con respecto a la reacción de adición. Así que, si la reacción de polimerización de resorcinol-formaldehído es catalizada por una base en el primer paso (adición) y luego se cataliza la reacción de condensación con un ácido, se obtienen rápidamente polímeros altamente entrecruzados⁶⁹.

Como agente de dirección estructural, es decir, quien dará la estructura mesoporosa al material, se emplea el surfactante Pluronic[®] F-127, que se agrega después de iniciar la reacción de adición, seguido de la reacción de condensación en condiciones ácidas para formar el gel. El polímero-gel formado es secado para eliminar los restos de solvente y posteriormente carbonizado en atmósfera inerte de nitrógeno para la formación del CM⁶⁹.

1.2. Antecedentes

Con base en el contexto general de este trabajo de investigación, se ha realizado una búsqueda bibliográfica de los trabajos más relevantes y recientes como evidencia del estado del arte concerniente al desarrollo de EDA para la electro-generación de H₂O₂ y su aplicación en el proceso EF. Se han reportado trabajos con materiales como CM, fieltro de carbón, carbón negro, carbón activado y/o modificaciones de estos para mejorar la producción de H₂O₂. A continuación, se mencionan algunos trabajos de investigación relacionados con este tipo de electrodos.

En 2013 Wang *et al.*⁷⁰ desarrollaron un EDA utilizando CM como material catalítico, el cual fue sintetizado por el método de plantilla dura, empleando como sustrato conductor papel carbón. Para la producción de H₂O₂ se aplicó un potencial de electrodo de -0.5 V vs ECS logrando generar 1.29 mmol L⁻¹. En ese mismo año Valim⁷¹ y Barros⁷² desarrollaron electrodos de difusión utilizando como material catalítico carbón negro modificado con *terbutil-antraquinona* (TBA) y *ftalocianina de cobalto* (FC-Co), respectivamente. Se logró producir una concentración de 5.17 mmol L⁻¹ con el carbón negro, mientras que los electrodos modificados generaron 8.82 mmol L⁻¹ con la modificación con TBA y 9.70 mmol L⁻¹ con FC-Co. Además, en este trabajo se estudió

el mecanismo de reducción de oxígeno mediante la técnica de disco-anillo rotatorio (DAR), en el cual con los electrodos de carbón negro sin modificar reportaron un intercambio de $2.6 e^-$ mientras que con los electrodos modificados se redujo a $2.2 e^-$ con TBA y $2.3 e^-$ con FC-Co. En 2014, Silva *et al.*⁷³ realizaron un estudio similar, pero modificando con ftalocianina de Fe (II) (FC-Fe), obteniendo hasta 7.06 mmol L^{-1} , también reportaron el estudio del mecanismo de reducción de oxígeno mediante voltamperometría lineal acoplada con DAR obteniendo $2.7 e^-$ intercambiados. En los tres estudios se varió el potencial de electrodo aplicado hasta obtener los mejores resultados en generación de H_2O_2 .

Bañuelos *et al.*⁷⁴ en 2014 construyeron un electrodo de difusión de aire empacado con carbón activado granular (CAG). Mediante electrólisis y aplicando una corriente de 300 mA durante 360 min; obtuvieron una concentración de 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 . Yu *et al.*^{75,76} en 2015 trabajaron con la modificación de fieltro de carbón con carbón negro para construir un EDA, el cual fue evaluado a pH 7, aplicando densidades de corriente de 5 y 7.1 mA cm^{-2} logrando obtener 13.82 y $16.76 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , respectivamente. Sin embargo, el mecanismo de RRO involucrado en la formación de peróxido no fue evaluado.

En relación con el uso de los EDA en PEO, hasta nuestro conocimiento, no se han encontrado trabajos reportados para la degradación de AMX. No obstante, se han reportado algunos estudios sobre la aplicación de diversos PAO como Fenton, foto-Fenton y oxidación electroquímica para la degradación de este fármaco. En todos ellos se ha logrado degradar este compuesto eficientemente, sin embargo, no se ha conseguido

mineralizar completamente los subproductos formados después de la degradación. Se citan a continuación algunos de estos trabajos.

Ay y Kargi⁷⁷ en 2010 realizaron un estudio estadístico experimental (Box–Behnken) de la degradación y mineralización de AMX mediante el proceso Fenton, para diferentes relaciones de H_2O_2 :Fe:AMX. La degradación completa fue obtenida con la composición 255:25:105 en mg L^{-1} en un tiempo de 15 min, sin embargo, bajo estas condiciones sólo se logró el 37% de mineralización.

En 2011 Trovó *et al.*⁷⁸ estudiaron la degradación y mineralización de una disolución acuosa que contenía 50 mg L^{-1} de AMX mediante el proceso foto Fenton, evaluaron como fuente de Fe^{2+} al FeSO_4 y FeC_2O_4 , ambos con la adición de 0.05 mmol L^{-1} y 3.53 mmol L^{-1} de H_2O_2 a pH 3. Los resultados mostraron una mineralización de 73% utilizando el sulfato ferroso y de 81% utilizando oxalato ferroso en 240 min de reacción. Sopaj *et al.*⁷⁹ en 2015 realizaron la degradación y mineralización de AMX (36 mg L^{-1}) mediante oxidación anódica utilizando diferentes materiales como fieltro de carbón, fibra de carbón, grafito, Pt, DSA ($\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$), PbO_2 , y DDB. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando un electrodo de DDB, degradándola completamente en 100 min y mineralizándola casi completamente (>90%) en 6 h de reacción. En 2016 Ganiyu *et al.*⁸⁰, realizaron la degradación y mineralización de 70 mg L^{-1} de AMX mediante OA en donde se utilizó un ánodo de Ti_4O_7 , logrando mineralizar sólo el 70% de la carga de COT inicial, obteniendo una eficiencia menor que el trabajo reportado por Sopaj⁷⁹.

1.3. Análisis crítico

A partir del análisis de la literatura consultada sobre el tema de desarrollo de EDA, así como lo referente a la degradación y mineralización de AMX mediante PAO, se pueden destacar los siguientes aspectos.

El uso de CM como material catalítico para la electrogeneración de H_2O_2 mediante EDO y su utilización en el proceso EF, solamente ha sido reportado por Wang *et al.* en el 2013⁷⁰, la concentración producida (1.29 mmol L^{-1}) fue inferior a la obtenida con otros materiales como: CAG (10 mmol L^{-1}) o carbón negro (5 mmol L^{-1}) por lo cual se buscó en este trabajo desarrollar EDO que lograran producir concentraciones superiores a las obtenidas con estos materiales. Además, el método de síntesis empleado por Wang (plantilla dura) para la obtención del CM tiene la desventaja de requerir la pre-síntesis de la plantilla de sílice que suele ser muy difícil de remover del material.

Por otro lado, se ha reportado que el CM sintetizado por la vía autoensamble orgánico-orgánico proporciona materiales que llevan a cabo la reducción de oxígeno por la vía de $2 e^-$ lo que permite su aplicación en la preparación de EDO para la producción de H_2O_2 en los procesos EF y FEF.

En cuanto a la AMX, su degradación y mineralización ha sido estudiada mediante la aplicación de diversos PAO en donde se ha reportado la degradación completa en diferentes periodos de tiempo entre 240 y 360 min, o bien, su mineralización parcial o cercana al 90% mediante OA-DDB. Sin embargo, se requieren periodos largos de electrólisis (6 h) lo cual incrementa el costo energético del proceso. Considerando los procesos Fenton y relacionados, se ha logrado obtener resultados muy diversos para la

degradación de AMX. Particularmente, con el proceso foto Fenton se mineralizó 73 y 81% utilizando sulfato y oxalato ferroso, respectivamente, como fuente de Fe^{2+} . Mientras que con el proceso Fenton se mineralizó sólo un 37%. Comparando estos dos últimos trabajos queda claro que utilizar radiación solar favorece en gran medida la mineralización de AMX.

De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada en cuanto a la síntesis de CM y su aplicación en el desarrollo de EDO, así como a la mineralización de AMX mediante PAOE surge la siguiente aportación científica e hipótesis para el presente trabajo.

1.4. Aportación científica

Desarrollo y evaluación de electrodos de CM para la electro-generación de H_2O_2 y su aplicación en la degradación de contaminantes emergentes en agua, mediante los procesos de EF y FEF.

1.5. Hipótesis

La utilización de cátodos de CM para la generación de H_2O_2 durante el proceso FEF, mejora la producción del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) para mineralizar completamente la AMX en tiempo menor a 4 h.

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo general

Desarrollar electrodos de CM para la electrogeneración de H_2O_2 que permitan mineralizar completamente la amoxicilina mediante el proceso de foto electro-Fenton

1.6.2. Objetivos específicos

- Desarrollar electrodos de difusión de oxígeno de CM comercial y CM sintetizado mediante el método de autoensamble orgánico-orgánico (plantilla suave), con un área geométrica mínima de 1 cm^2 .
- Cuantificar el H_2O_2 generado en los electrodos desarrollados, evaluando tres densidades de corriente.
- Caracterizar morfológica y estructuralmente los materiales sintetizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis textural por fisisorción de nitrógeno (BET), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman.
- Caracterizar electroquímicamente los materiales mediante voltamperometría cíclica (VC).
- Determinar el mecanismo de la RRO mediante la técnica de voltamperometría de disco rotatorio (RDE) en medio acuoso ácido.
- Degradar y mineralizar AMX en disolución acuosa mediante EF y FEF empleando los electrodos de CM.
- Evaluar la degradación de AMX e identificar los subproductos generados mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) y exclusión iónica, así como determinar el grado de mineralización mediante la cuantificación del Carbono Orgánico Total (COT).

2. METODOLOGÍA

En esta sección se presenta la metodología seguida para la síntesis del CM y su caracterización morfológica, estructural y electroquímica. De igual manera se describe el procedimiento empleado en la preparación de los EDA. Se incluyen también la descripción de las técnicas analíticas empleadas para evaluar la degradación y la mineralización de la AMX mediante los procesos de EF y FEF.

2.1. Reactivos

Tabla II. Reactivos utilizados para la síntesis de CM y mineralización de AMX.

Compuesto	Fórmula	Pureza	Marca
Amoxicilina	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$	90%	Sigma-Aldrich
Pluronic [®] F-127	$H(OCH_2CH_2)_x(OCH_2CH)_yCH_3(OCH_2CH_2)_zOH$	90%	Sigma-Aldrich
Resorcinol	$C_6H_6O_2$	99%	Sigma-Aldrich
Formaldehído	CH_2O	38%	Sigma-Aldrich
Etanol	C_2H_6O	99.5%	Merck
Ácido clorhídrico	HCl	38%	J.T. Baker
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	99.95%	Sigma-Aldrich
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	97.7%	J.T. Baker
Sulfato de sodio anhidro	Na_2SO_4	99%	LeMont
Sulfato de hierro (II) hepta-hidratado	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	99%	Jalmek
Acetonitrilo	CH_3CN	99.9%	Sigma Aldrich
Oxisulfato de titanio	$TiOSO_4$	99.99%	Riedel-de Haën
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	30%	LeMont
Metanol	CH_4O	99.9%	Sigma Aldrich
Fosfato monobásico de potasio	KH_2PO_4	99%	Sigma Aldrich
Nafion [®]	$C_7HF_{13}O_5S \cdot C_2F_4$	5%	Sigma Aldrich
Isopropanol	C_3H_8O	99%	J.T. Baker

2.2. Material y equipo de laboratorio

Tabla III. Material y equipo utilizado para la síntesis de CM, su evaluación para la RRO y en la degradación de AMX.

Equipo y/o material	Marca	Modelo
Potenciostato-galvanostato	BASi	Epsilon
Rotor para electrodos de disco rotatorio	BASi	RDE 2
Analizador de carbono orgánico total	Shimadzu	TOC-VCSH
Cromatógrafo de líquidos de alta resolución	Perkin Elmer	Serie 200
	HPLC System	YL9100
Cromatógrafo de intercambio iónico	Thermo Scientific	Dionex ICS-1100
Espectrofotómetro de UV-Vis	Varian	Cary 50
Horno tubular	MTI Corporation	GSL-1100X
Microscopio electrónico de barrido	JEOL	JSM6510-LV
Difractómetro de rayos X	Siemens	D-5000
Analizador de partículas	Quantachrome	Autosorb-1
Micro-espectrofotómetro Raman	Thermo Scientific	DXR
Balanza analítica	Ohaus Corporation	PA224C
	Ohaus Corporation	Explorer
pH metro	Thermo Scientific	ORION STAR A111
Baño de ultra sonido		
	Cole-Parmer	8890
Plancha de calentamiento y agitación	IKA	C-MAG HS10
	Thermo Scientific	Cimarec
Fuente de poder		MPL-1303
Bomba de aire para pecera	Elite	799
Material de vidrio	PYREX	NA
Crisol de combustión	COORS	NA
Bomba de vacío	Felisa	NA
Electrodos de DDB (7.5cm ²)	Adamant y Metaken	NA
Electrodo de malla de platino (6.5cm ²)	ND	NA
Electrodo de disco rotatorio de Pt	BASi	NA
Electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo	BASi	NA
Electrodo de carbón vítreo	BASi	NA

2.3. Síntesis de carbón mesoporoso

La síntesis de CM se realizó mediante el método de autoensamble orgánico-orgánico, en el cual se usa como precursores de carbono, resorcinol-formaldehído y Pluronic[®] F-127 como templete para la formación de la mesoestructura hexagonal de acuerdo con la Figura 1. En la primera fase de la síntesis, se requieren de condiciones alcalinas para llevar a cabo la reacción de adición (pre-polimerización), utilizando Na₂CO₃ como

catalizador. Mientras que, en la etapa final, para llevar a cabo la reacción de condensación (polimerización) es necesario realizarse en medio ácido, utilizando HCl (2 mol L^{-1}) como catalizador para formar la resina final.

A continuación, se detalla cada etapa de la síntesis hasta la obtención del polvo de CM. Las cantidades varían debido a que se sintetizaron 13 materiales diferentes, en la sección de resultados se especifican las cantidades de cada reactivo:

- Se disolvió 0.022 g de Na_2CO_3 en formaldehído y se dejó bajo agitación durante 15 min posteriormente se agregó lentamente el resorcinol para dar inicio a la reacción de adición y se mantuvo en agitación durante 1 h.
- Por separado se preparó una disolución de 20.0 g de etanol (25.4 mL) y 16 mL de agua a la cual se le adicionó lentamente el surfactante Pluronic[®] F-127 hasta su disolución completa. Posteriormente se agregó de la misma manera esta disolución a la reacción del resorcinol-formaldehído y se varió el tiempo de agitación para llevar a cabo la pre-polimerización sobre las micelas formadas por el Pluronic[®] F-127.
- Finalmente, se agregó el HCl 2 M para llevar a cabo la reacción de condensación, se midió el tiempo de separación de fases y se dejó reposar durante 24 h para que se formara la resina en la solución acuosa.
- Pasando las 24 h se decantó el solvente para separar el polímero formado, la resina obtenida se secó durante 24 h a 80°C y posteriormente se calcinó en atmósfera de nitrógeno a 900°C durante 3 h. La rampa de calentamiento fue: 5°C min^{-1} hasta 250°C , de 2°C min^{-1} de 250°C a 400°C y de 5°C min^{-1} de 400°C hasta 900°C .

- El CM obtenido fue molido en un molino de vibración durante 5 minutos, hasta obtener un polvo fino, el cual fue lavado en una disolución de isopropanol:agua (1:1), finalmente el polvo obtenido se caracterizó y se utilizó para la modificación de los electrodos planos y para el desarrollo de los electrodos de difusión de oxígeno.

2.4. Desarrollo de electrodos de CM

Los electrodos de CM se desarrollaron a partir de la modificación de tela de acero inoxidable, la cual se recubrió con una pasta de CM. Cada pasta de CM fue preparada con 50 mg de CM, 0.2 mL de Nafion[®] y 0.4 mL de alcohol isopropílico, posteriormente, la pasta fue dispersada sobre la tela de acero y secada a temperatura ambiente durante 12 h. Posteriormente los electrodos fueron prensados bajo 3 toneladas de presión durante 5 min en una prensa marca CARVER modelo C.

En la Figura 2 se muestra el electrodo de difusión de oxígeno elaborado para el desarrollo de esta tesis, así como las partes externas e internas que lo componen: 1) cuerpo hueco del electrodo que contiene el conductor eléctrico y por donde fluye el aire/oxígeno suministrado, 2) manguera de suministro de aire/oxígeno, 3) tapa del electrodo con la tela modificada con CM, 4) conductor eléctrico (alambre de cobre), 5) tela de acero modificada con CM, 6) empaque del electrodo y 7) tapa del electrodo.

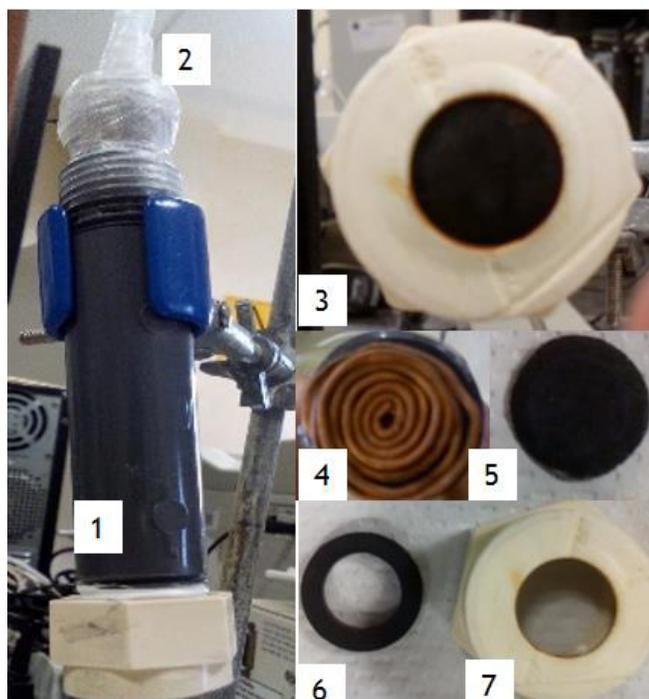


Figura 2. Electrodo de difusión de oxígeno.

2.5. Técnicas analíticas

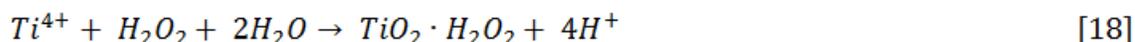
2.5.1. Espectroscopia UV-Vis

Mediante esta técnica se determinó la longitud de onda de máxima absorción para la amoxicilina mediante un barrido espectral de 200 a 800 nm, también se utilizó para cuantificar la cantidad de H_2O_2 generado en la celda electroquímica como se explicará en la siguiente sección. El espectrofotómetro empleado fue un Varian modelo Cary 50 de doble haz con detector de arreglo de diodos.

2.5.1.1. Cuantificación de H_2O_2 producido con los electrodos de CM

La concentración de H_2O_2 en la disolución se determinó por el método espectrofotométrico de titulación con TiOSO_4 , el cual se basa en la formación del

complejo $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{TiO}_2$ de color amarillo. En la ecuación [18] se describe la reacción de formación de este complejo:



Se determinó en 407 nm la longitud de onda de máxima absorción para el complejo de $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ y se elaboró una curva de calibración en el intervalo de concentración de 0.1 a 40 mmol L^{-1} para el H_2O_2 . Para mayor detalle de esta curva de calibración consultar el apéndice 1.

La electrogeneración de H_2O_2 se llevó a cabo en una celda electroquímica de un sólo compartimento con un volumen de 200 mL de una disolución 0.1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 con pH ajustado a 3 con la adición de H_2SO_4 al 10% v/v. Como cátodo se usaron los electrodos elaborados con el CM (descritos anteriormente) y como ánodo una lámina de platino de 4 cm^2 . Se aplicaron densidades de corriente de 50, 100 y 150 mA cm^{-2} , la disolución fue previamente burbujeada durante 30 min con oxígeno/aire para asegurar una adecuada saturación de O_2 en la solución. El flujo de aire u oxígeno se mantuvo durante todo el experimento.

Durante la electrólisis se tomaron 2 mL de muestra cada 20 min durante la primera hora y cada 30 min el resto de la reacción. Cada muestra se colocó en un matraz de aforación de 10 mL y se le añadieron 0.5 mL de TiOSO_4 para llevar a cabo la reacción con el H_2O_2 , cabe mencionar que este factor de dilución fue igual al de la curva de calibración. Posteriormente se aforó con agua destilada y se leyó en el espectrofotómetro a $\lambda=407$ nm. La electrólisis se detuvo después de 4 h, o bien, cuando la producción de H_2O_2 se mantuvo de forma asintótica debido a su poca variación con el tiempo.

2.5.2. Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución

Se utilizó la cromatografía de líquidos en fase reversa para dar seguimiento a la degradación de la AMX, previamente se realizó la curva de calibración para este compuesto en un rango de 1 a 60 mg L⁻¹ (para mayor detalle consultar el apéndice 1). Cada estándar fue filtrado con un filtro de nylon de 45 µm antes de ser inyectado al cromatógrafo marca HPLC System, Serie YL9100 equipado con detector de UV-Vis con arreglo de diodos. Las condiciones cromatográficas se indican en la Tabla IV.

Tabla IV. Condiciones cromatográficas para la separación y medición de la AMX.

Fase Móvil	KH ₂ PO ₄ : MeOH (70:30)
Columna	Phenomenex Luna C18 (5 µm, 250 x 4.6 mm)
Tipo de elución	Isocrática
Caudal	0.8 mL min ⁻¹
Longitud de onda del detector	230 nm
Volumen de inyección	20 µL
Detector	Arreglo de diodos

Para dar seguimiento a la formación de ácidos carboxílicos se utilizó una columna de exclusión iónica. Se obtuvieron las curvas de calibración de los posibles ácidos que se pudieran formar, que de acuerdo con la literatura fueron ácido oxálico, ácido oxámico, fumárico y maleico (mostradas en el apéndice 1)^{79,80}. También se inyectaron estándares de ácido tartárico, ácido málico, ácido acético y ácido fórmico, sin embargo, la sensibilidad del equipo no permitió cuantificar por debajo de 20 mg L⁻¹ para los ácidos málico y tartárico y concentraciones inferiores de 50 mg L⁻¹ para los ácidos acético y fórmico.

Se prepararon seis estándares con los ácidos en mezcla y fueron filtrados con filtro de nylon de 45 µm y posteriormente inyectados al cromatógrafo marca HPLC System,

Serie YL9100 con detector de arreglo de diodos. El resto de las condiciones cromatográficas se muestran en la Tabla V.

Tabla V. Condiciones cromatográficas para la medición de ácidos orgánicos.

Fase Móvil	H ₂ SO ₄ 4mM
Columna	Bio-Rad Aminex HPX 87H, 300 mm x 7.8 mm (d. i.)
Tipo de elución	Isocrática
Caudal	0.8 mL min ⁻¹
Longitud de onda del detector	210 nm
Volumen de inyección	20 µL
Detector	Arreglo de diodos

2.5.3. Carbón Orgánico Total

Con el objetivo de dar seguimiento a la mineralización de la AMX se analizó el contenido de Carbón Orgánico Total (COT) durante el proceso de degradación de la AMX. Los análisis se llevaron a cabo mediante el Analizador de Carbón Orgánico Total marca Shimadzu modelo TOC-V CSH.

Para llevar a cabo este análisis, se tomaron muestras de 5 mL a $t = 0$ como muestra inicial y cada media hora las primeras 2 h y cada hora el resto la electrólisis. A las muestras tomadas se les añadieron 5 mL de agua bidestilada para diluir y obtener el volumen requerido por el analizador, sin afectar el volumen contenido en el reactor durante la electrólisis. Posteriormente los viales se taparon y fueron analizados en el equipo de cuantificación de COT.

2.6. Caracterización de los materiales de carbón

2.6.1. Caracterización morfológica y estructural

Los materiales de CM sintetizados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para analizar su morfología y una estimación del rango de

tamaño de partícula. Mediante fisisorción de nitrógeno se determinó su área superficial y porosidad utilizando un analizador de partículas marca Quantachrome modelo Autosorb-1.

Además, se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D-5000 con lámpara de radiación Cu-K α , para identificar la fase cristalina del material. Las mediciones Raman se llevaron a cabo con un micro-espectrofotómetro Raman marca Thermo Scientific modelo DXR, con un láser de $\lambda = 780 \pm 2$ nm con potencia ajustada a 7.0 mW (50% potencia máxima) y una resolución espectral de 10-18.4 cm $^{-1}$. En todos los casos los espectros se realizaron de 3379 a 23 cm $^{-1}$.

2.6.2. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó modificando un electrodo de carbón vítreo (GCE) de área geométrica 0.07 cm 2 mediante la preparación de una tinta con los materiales analizados (Tabla VI). La tinta se elaboró mezclando 5 mg del material con 400 μ L de disolvente, se dejó en un baño de ultrasonido durante 20 min, posteriormente se añadieron 12 μ L de Nafion $^{\text{®}}$ (1.5% p/p) a la mezcla y se volvió a sonicar durante 20 min. El electrodo de trabajo fue previamente pulido con una suspensión de alúmina en agua desionizada. Para la modificación del electrodo se agregó la tinta sobre el electrodo y se dejó secar a temperatura ambiente y posteriormente se eliminó el resto de solvente con aire caliente. En la Tabla VI se muestran las condiciones con las cuales se prepararon los electrodos.

Tabla VI. Condiciones para elaborar los electrodos modificados.

Material	Solvente	Volumen de tinta depositada	Tiempo de secado con aire caliente
S10	Agua	5 μL	2 min
S12	Agua	5 μL	2 min
CC	Isopropanol	20 μL	10 min

2.6.2.1. Voltamperometría cíclica

Esta técnica se utilizó para evaluar la RRO en los materiales de carbón, como electrodo de trabajo se utilizó un mili-electrodo de carbón vítreo (3 mm) modificado con el CM, como electrodo auxiliar un alambre de Pt y como electrodo de referencia Ag/AgCl 3M NaCl. El primer material evaluado fue el S10, el cual fue dispersado en 400 μl agua y 12 μl de aglomerante. Se consideraron dos soluciones como aglomerantes: Nafion[®] y Acrilamida (AA). El electrolito soporte utilizado fue H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹. Cada material se evaluó mediante VC a una velocidad de barrido de 10 y 25 mVs⁻¹. Previo a la obtención de los VC's, el sistema fue saturando con nitrógeno durante 30 min. Posteriormente, el sistema fue saturado con O₂ durante 10 min y se llevó a cabo la evaluación bajo las mismas condiciones. Todas las mediciones se realizaron utilizando un potenciostato marca BASi modelo Epsilon con el software BASi Epsilon-EC para la adquisición de datos.

Antes de realizar la VC en presencia de O₂ se realizó un barrido en un intervalo de potencial de -0.5 a 1.2 V vs Ag/AgCl 3M NaCl con un total de 9 ciclos para oxidar restos de disolvente en el material y estabilizar el electrodo. La VC en presencia y ausencia de oxígeno se llevó a cabo en sentido catódico aplicando como potencial inicial el potencial de circuito abierto hasta -0.5 V.

2.6.2.2. Voltamperometría lineal con disco rotatorio

Se obtuvo una familia de voltamperometrías lineales aplicando diferentes velocidades de rotación, que variaron entre 100 y 6000 rpm a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} en un intervalo de potencial de 0.30 a -0.32 V vs Ag/AgCl 3M NaCl. La solución de trabajo se saturó previamente con aire durante 10 min, y durante 1 min entre cada medición. Todas las mediciones se realizaron utilizando un potenciostato marca BASi modelo Epsilon con el software BASi Epsilon-EC para la adquisición de datos. A partir de las corrientes obtenidas con los voltamperogramas a las diferentes velocidades de rotación se realizaron gráficos de tipo Koutecky-Levich para determinar el número de electrones intercambiados en la RRO.

2.7. Degradación de AMX

La degradación de AMX se llevó a cabo en una celda electroquímica de dos electrodos con un volumen de 200 mL de una disolución de 50 mg L^{-1} de AMX en 0.1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 con pH ajustado a 3. Como cátodo se usaron los electrodos elaborados con el CM (descritos anteriormente) y como ánodo un electrodo de DDB de 4 cm^2 de área geométrica. Se aplicaron densidades de corriente de 50, 100 y 150 mA cm^{-2} , la disolución fue previamente burbujeadada durante 10 min con oxígeno o aire para asegurar una adecuada saturación de O_2 en la solución. Esta se realizó mediante 3 PEAOs: OA-DDB, EF y FEFS en donde se evaluaron diferentes materiales de CM en los EDA. A lo largo de la reacción se tomaron muestras para ser analizadas mediante COT y HPLC, como se mencionó con anterioridad en el apartado correspondiente.

Para el proceso de OA sobre DDB, se utilizó un ánodo de DDB y un EDO como cátodo, en este caso se suministró nitrógeno al cátodo para evitar la formación de H_2O_2 y

evaluar solamente el efecto oxidativo del DDB sobre la AMX, se aplicaron diferentes densidades de corriente (50, 100 y 150 mA cm⁻²) y se llevaron a cabo en ausencia de radiación.

En los procesos de electro-Fenton (EF) y foto electro-Fenton solar (FEFS) se utilizó la misma configuración de celda que para la OA, sin embargo, se utilizaron EDA contruidos con los materiales de CM sintetizados que presentaron el mejor desempeño para la electrogeneración de H₂O₂. Es decir, los materiales evaluados fueron S10, S12 y CC. Antes de iniciar la electrólisis, se añadió FeSO₄, como catalizador de la reacción de Fenton, para conseguir una concentración de Fe²⁺ de 0.1 mmol L⁻¹. Posteriormente, para el proceso de FEFS, la reacción se llevó a cabo bajo radiación solar en la ciudad de Monterrey (25°40'0"N 100°18'0"O) en el laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la FCQ en horarios de 11 a.m. a 3 p.m. en el horario de verano. La radiación UV promedio registrada fue de 48 W m⁻².

2.8. Disposición de Residuos

De acuerdo con la clasificación de residuos peligrosos establecida por el departamento de manejo y control de residuos de laboratorio de la FCQ-UANL los residuos generados fueron dispuestos de la siguiente manera:

Tabla VII. Disposición final de residuos generados.

Tipo de residuo	Colector
Residuos de la síntesis de CM	C
Residuos de la cuantificación de H ₂ O ₂	H
Residuos de los procesos de EF y FEFS	A
Residuos de análisis de HPLC	C
Residuos de análisis de COT	E orgánico

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización del CM, así como los resultados obtenidos de producción y cuantificación de peróxido de hidrógeno con los materiales sintetizados comparados con un CM comercial, además los resultados de degradación y mineralización de amoxicilina utilizando electrodos de difusión de oxígeno.

3.1. Síntesis de carbón mesoporoso

Previo a la síntesis de CM en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental (LAFEAM), se realizaron pruebas preliminares con materiales sintetizados por el método de plantilla suave que se emplean en celdas de combustible. Se estudiaron 4 materiales para establecer las condiciones de síntesis más adecuadas para la obtención de un material que permita la mayor generación de H_2O_2 . Se evaluó la capacidad de generación de H_2O_2 de cada material. Para ello se modificó una malla de acero con CM para obtener electrodos planos y con ellos llevar a cabo la electrogeneración de peróxido de hidrógeno, los resultados de estos materiales se encuentran en el Apéndice 2.

Después de las pruebas de producción de H_2O_2 con estos materiales, se determinó que el material con mejor capacidad de generación de peróxido era el CMO-D, por lo cual se llevó a cabo la síntesis del CM en nuestro laboratorio tomando como referencia sus condiciones de síntesis: 4.4 g de resorcinol, 12.5 mL de formaldehído, 6.4 g de surfactante (Pluronic F-127), 8 mL de HCl 2 mol L^{-1} y tiempo de pre-polimerización de 1 h. Este material se etiquetó como S1. Adicionalmente, se consideró una variación a la

síntesis duplicando el tiempo de pre-polimerización (2 h) para determinar los cambios en las propiedades físicas (S2).

De acuerdo con los resultados empleando los materiales S1 y S2 para la producción de H₂O₂, se concluyó que el material con mayor generación de peróxido fue el S2, por lo que se fijaron sus condiciones de síntesis como base para la obtención de otros materiales con algunas variaciones. Los factores que se consideraron fueron: la cantidad de surfactante Pluronic® F127 (6.4 y 9.6 g), el tiempo de pre-polimerización (2 y 4 h) y la cantidad de HCl 2 M (8 y 12 mL), ya que, al variar la cantidad de estos reactivos se ve modificado el ordenamiento del CM, el volumen y diámetro de poro⁶⁹.

Por lo tanto, en la primera etapa de síntesis se prepararon 9 materiales de CM bajo diferentes condiciones, como se indica en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Condiciones utilizadas para la síntesis de CM.

Material	Pluronic F-127® (g)	t _{pp} (h)	HCl 2M (mL)
S1	6.4	1	8
S2	6.4	2	8
S3	9.6	2	8
S4	6.4	2	12
S5	6.4	4	8
S6	6.4	4	12
S7	9.6	2	12
S8	9.6	4	8
S9	9.6	4	12

t_{pp}= Tiempo de pre-polimerización, t_{sf}=Tiempo de separación de fases

Con la finalidad de incrementar el diámetro y volumen de poro se llevó a cabo una segunda fase de síntesis en la cual se prepararon 4 materiales de CM (S10 al S13) bajo diferentes condiciones, las cuales se indican en la Tabla IX. El material S10 se sintetizó a partir de las relaciones P/P descritas por Xu *et al.* en 2012⁶⁹, modificando únicamente

el tiempo de pre-polimerización y la cantidad de HCl 2 M, siendo de 4 h y 4 mL, respectivamente. Para estos materiales se modificó: la relación R:F (S11), la relación R:P-F127 (S12) y la interacción de ambas relaciones R:F:P-F127 (S13).

Tabla IX. Condiciones utilizadas para la síntesis de CM.

Material	Formaldehído (mL)	Pluronic F-127® (g)	t _{SF} (s)
S10	4.1 mL	3.2 g	36
S11	6.0 mL	3.2 g	38
S12	4.1 mL	4.8 g	50
S13	6.0 mL	4.8 g	80
t _{pp} = Tiempo de pre-polimerización, t _{SF} =Tiempo de separación de fases			

3.2. Generación y cuantificación de peróxido de hidrógeno

La electrogeneración de peróxido de hidrógeno es fundamental para la aplicación de los procesos de electro-Fenton, por lo tanto, es de suma importancia conocer la cantidad de este oxidante que puede generar el sistema electroquímico propuesto en este trabajo de investigación. A continuación, se muestran los resultados obtenidos con los 13 materiales sintetizados en relación con la generación de H₂O₂.

3.2.1. Cuantificación de H₂O₂ con los materiales sintetizados en la primera etapa

La electro-generación y cuantificación de H₂O₂ se realizó utilizando los 9 materiales de CM obtenidos en la primera etapa de síntesis (S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8 y S9). Los experimentos de generación de H₂O₂ se realizaron con electrodos planos de área de 4 cm² bajo dos condiciones distintas: la primera a densidad de corriente constante (100 mA cm⁻²) y la segunda a diferente potencial de electrodo (-0.4, -0.5, -0.6 y -0.7 V) en

una celda de 3 electrodos descrita previamente en la metodología. En la Figura 3 se muestra la concentración de H_2O_2 acumulado aplicando una densidad de corriente de 100 mA cm^{-2} , utilizando como electrolito soporte Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} a pH 3. Para mayor facilidad en la interpretación, los resultados son mostrados en dos gráficos de acuerdo con el tiempo de pre-polimerización de 1 y 2 h para S1, S2, S3, S4 y S7 (Fig. 3a) y de 4 h para S5, S6, S8 y S9 (Fig. 3b).

Como se puede observar en la Figura 3b, los materiales sintetizados con un tiempo de pre-polimerización de 4 h (S5, S6, S8 y S9) presentaron mayor producción de H_2O_2 . Estos materiales lograron acumular concentraciones entre $0.20\text{-}0.31 \text{ mmol L}^{-1}$. En tanto que, los materiales con 2 h de pre-polimerización (S2, S3, S4 y S7) produjeron menor concentración de H_2O_2 en comparación con los de 4 horas ($0.10\text{-}0.19 \text{ mmol L}^{-1}$). Este comportamiento puede ser atribuido a que al aumentar el tiempo de pre-polimerización aumenta el grado de polimerización de la resina obteniendo cadenas poliméricas de mayor tamaño, las cuales al ser calcinadas incrementan el volumen de poro de los materiales. Las bajas concentraciones obtenidas se deben al amplio intervalo de potencial que se genera al tener la densidad de corriente constante en donde se pueden llevar a cabo diferentes reacciones, al tener un medio ácido (pH 3) es predominante la reacción de reducción de hidrógeno en lugar de la RRO, ya que la cantidad de O_2 disuelto es menor a la concentración de protones H^+ .

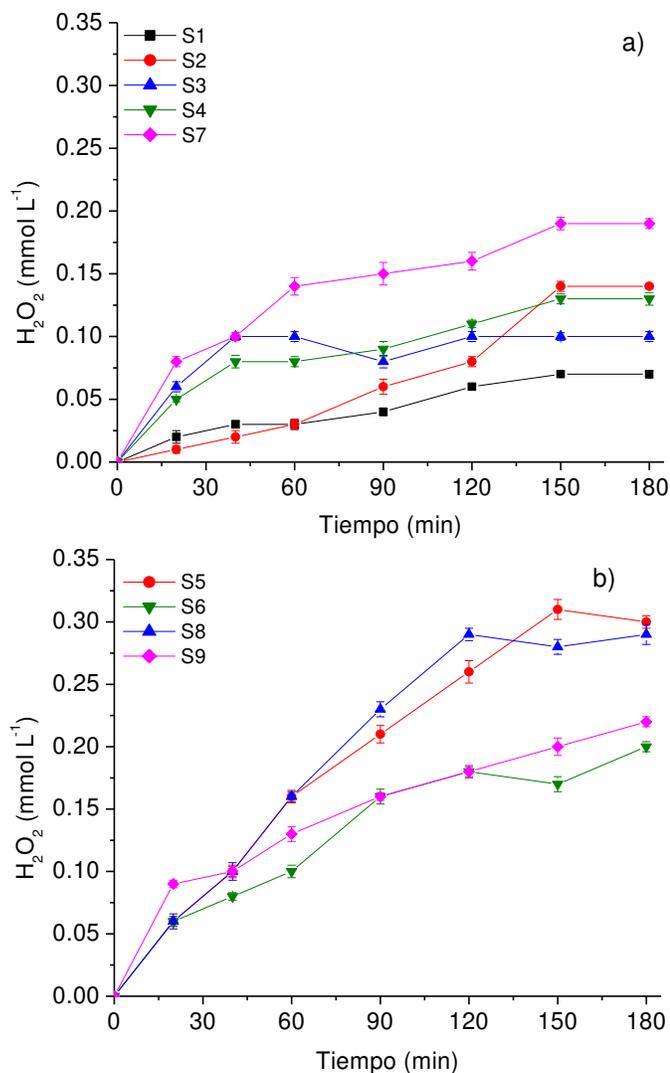


Figura 3. Producción de H_2O_2 utilizando los electrodos planos modificados con a) S1, S2, S3, S4, S7, b) S5, S6, S8 y S9, en un medio de Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} a pH 3 aplicando 100 mA cm^{-2} .

Con el propósito de incrementar la concentración de H_2O_2 para hacer más factible su aplicación en el proceso electro-Fenton, se evaluó el efecto del potencial de electrodo durante la electrogeneración de H_2O_2 , desde -0.4 a $-0.7 \text{ V vs Ag/AgCl}$. En la Figura 4 se muestra la producción final de H_2O_2 aplicando un potencial constante en Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} a pH 3 después de 3 h.

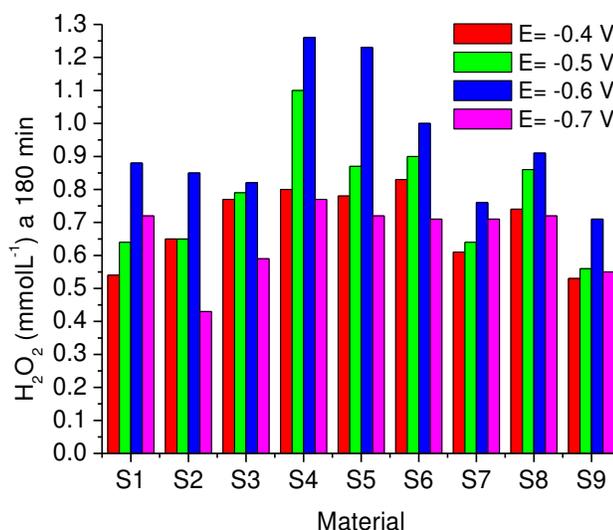


Figura 4. Generación final de H_2O_2 utilizando los electrodos modificados con CM: S1 al S9 en Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} a pH 3, $E = -0.4$ (■), -0.5 (■), -0.6 (■) y -0.7 (■) V vs Ag/AgCl después de 3 h.

En primera instancia, se logró incrementar la concentración de H_2O_2 acumulado después de 180 min en comparación con los resultados obtenidos a densidad de corriente constante. Se obtuvieron concentraciones entre 0.43 y 1.26 mmol L^{-1} de H_2O_2 . Las concentraciones máximas se lograron aplicando potencial constante de -0.6 V, siendo los materiales S4 y S5 los que lograron acumular mayor concentración, obteniendo 1.26 y 1.23 mmol L^{-1} de H_2O_2 , respectivamente. Las concentraciones obtenidas son muy parecidas a las reportadas por Wang *et al*⁷⁰. (1.29 mmol L^{-1}) empleando CM como material catalítico para la RRO.

Como se puede observar en la Figura 4, existe un incremento gradual en la generación de H_2O_2 conforme se incrementa el potencial aplicado, obteniendo un máximo de concentración a -0.6 V vs Ag/AgCl. Posteriormente a potencial de -0.7 V se presenta un descenso en esta concentración. A potenciales mayores, la cantidad de H_2O_2 acumulado es menor, debido a que la eficiencia de la RRO puede verse afectada por la

reacción de reducción de hidrógeno [19], o bien, por la reducción del peróxido como se indica en la reacción [8].



Evidentemente el proceso que genera mayor cantidad de peróxido es el que se realizó a potencial constante. Eso se debe a que cuando se aplica una densidad de corriente constante, la electrólisis se lleva cabo en forma exhaustiva, es decir, todas las reacciones que puedan ocurrir en el sistema se llevan a cabo simultáneamente. Entre estas reacciones se encuentran las de oxidación, por lo tanto, el H_2O_2 electro-generado puede ser oxidado en el ánodo [20]. En el caso contrario, es decir, a potencial de electrodo controlado, la reacción predominante al potencial aplicado es la reducción de oxígeno, por lo tanto, las demás reacciones no intervienen.



Otro aspecto importante de este tipo de electrodos en relación las concentraciones relativamente bajas de H_2O_2 generadas, es su geometría plana. Debido a que con este tipo de geometría sólo se aprovecha la superficie que está en contacto con la disolución y el oxígeno que llega a la superficie del electrodo está limitado a la concentración que se encuentra disuelta en el medio. En diversos trabajos se ha reportado el uso de electrodos de difusión de oxígeno en donde no es necesaria la previa saturación de éste en el medio. Por lo que en este trabajo se desarrollaron electrodos de difusión de oxígeno y de aire con la finalidad de incrementar la cantidad de H_2O_2 generado durante

la electrólisis. A continuación, se presentan los resultados obtenidos con los EDO elaborados con los materiales sintetizados en la segunda etapa de síntesis.

3.2.2. Cuantificación de H₂O₂ en EDO con los materiales sintetizados en la segunda etapa.

Con los materiales obtenidos en la segunda etapa de síntesis (S10 al S13) se desarrollaron EDO como se describió en el apartado 2.4 de la metodología. Al igual que en la electrogeneración de H₂O₂ en electrodos planos, se llevó a cabo en un reactor electroquímico de 2 electrodos con 200 mL de disolución 0.1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3 utilizando como ánodo un electrodo de Pt. Se realizaron pruebas de electrogeneración de H₂O₂ con los 4 materiales mesoporosos aplicando densidad de corriente de 100 mAcm⁻², se utilizó oxígeno (99.9%) para llevar a cabo la RRO y llevar a cabo la producción de H₂O₂. Además, comparativamente se realizó la cuantificación de H₂O₂ usando un electrodo modificado con un material comercial (Sigma-Aldrich[®]), el cual se nombró CC.

Los materiales sintetizados S10, S11, S12 y S13 lograron electro-generar 11.3, 2.5, 13.3 y 13.8 mmol L⁻¹ de H₂O₂, respectivamente, mientras que el CC logró producir 20 mmol L⁻¹. En la Figura 5 se muestra la acumulación de H₂O₂ en 240 min de electrólisis para los 5 materiales. En primera instancia, se logró incrementar la concentración de H₂O₂ aproximadamente 40 veces, en comparación con los electrodos planos a densidad de corriente constante y entre 9-11 veces con electrodos planos a potencial de electrodo constante. Estos resultados de generación de peróxido de hidrógeno son comparables

con los obtenidos por Bañuelos *et al.* (10 mmol L^{-1}) quienes utilizaron un EDA de carbón activado granular como material catalítico.

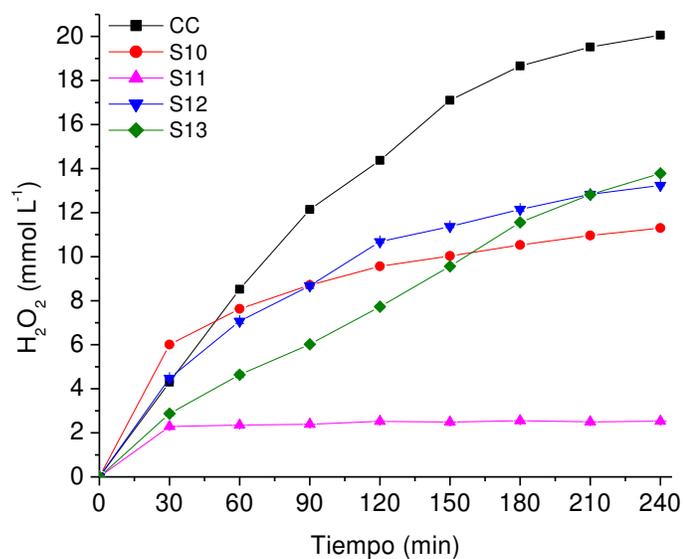


Figura 5. Producción de H_2O_2 utilizando EDO con los materiales CC, S10, S11, S12 y S13, en un medio de Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} a pH 3 aplicando 100 mA cm^{-2} .

A partir de estos resultados, se decidió descartar el material S11 para el estudio de electro-generación de H_2O_2 , debido a su baja generación de H_2O_2 (2.5 mmol L^{-1}). Para los materiales restantes, se estudió el efecto de la densidad de corriente y el uso de aire como fuente de oxígeno para la RRO. Las densidades de corriente aplicadas fueron 50, 100 y 150 mA cm^{-2} . En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos con los 4 materiales, incluyendo el CC, aplicando las diferentes densidades de corriente.

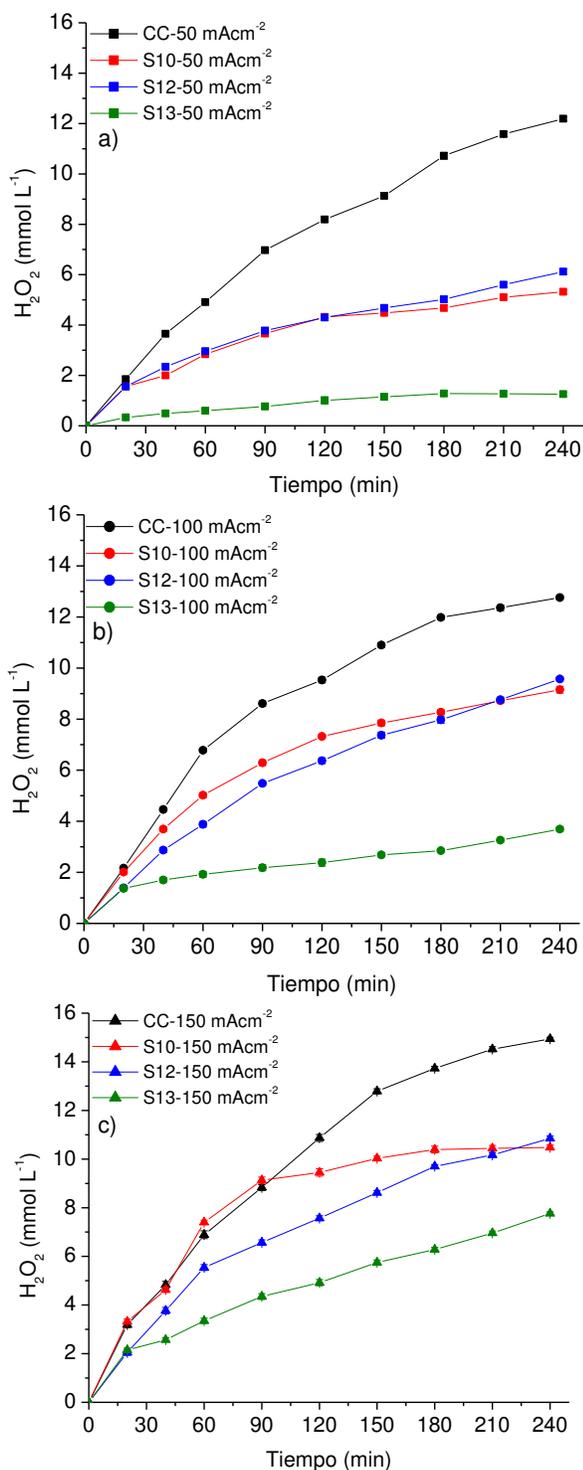


Figura 6. Producción de H_2O_2 utilizando EDA con los materiales CC, S10, S12 y S13, en un medio de Na_2SO_4 $0.1\ mol\ L^{-1}$ a pH 3 aplicando a) 50, b) 100 y c) 150 $mA\ cm^{-2}$.

Todos los materiales muestran una tendencia de incremento similar, sin embargo, la mayor producción de H_2O_2 se alcanzó aplicando una densidad de corriente de 150 mA

cm^{-2} . Los resultados obtenidos con los materiales CC, S10, S12 y S13 fueron de 14.94, 10.48, 10.85 y 7.76 mmol L^{-1} , respectivamente.

Para todos los materiales disminuyó la cantidad de H_2O_2 electro-generado al utilizar aire, esto se debe a que la concentración de oxígeno suministrado es menor. Particularmente, los materiales S10 y S12 generaron cantidades similares durante el periodo de tiempo evaluado. Sin embargo, el material S10 generó mayor concentración durante las primeras dos horas de electrólisis y posteriormente el aumento de concentración fue prácticamente constante. En contraste con el material S12, en donde el incremento fue prácticamente lineal sin llegar a un equilibrio. El mismo comportamiento fue observado en el material S13, empleando oxígeno puro, la electro-generación fue más lenta.

El desempeño del electrodo de CC, fue similar al observado cuando se utilizó un EDO, logrando electro-generar la mayor cantidad de H_2O_2 . En la Tabla X se muestran los resultados obtenidos con todos los materiales.

Tabla X. Concentración de H_2O_2 en mmol L^{-1} acumulada en 240 min de electrólisis con los electrodos elaborados.

Material	EDO-100 mA cm^{-2}	EDA-50 mA cm^{-2}	EDA-100 mA cm^{-2}	EDA-150 mA cm^{-2}
S10	11.30	5.62	9.35	10.48
S11	2.53	NA		
S12	13.24	6.12	9.57	10.85
S13	13.78	1.26	3.69	7.76
CC	20.06	12.19	12.76	14.94

La concentración de H_2O_2 obtenida con electrodos elaborados empleando los diferentes materiales de CM (Tabla X), ha sido superior a la reportada por Wang *et al.* en el 2013⁷⁰ (1.29 mmol L^{-1}) empleando CM en electrodos de difusión y es similar a la

obtenida con otros materiales como: CAG (10 mmol L^{-1}) o carbón negro (5 mmol L^{-1}). Esto nos indica que la utilización de CM para la elaboración de electrodos de difusión de oxígeno es una alternativa viable, además que se ha utilizado aire como fuente de oxígeno, que en costo representa una opción más económica que emplear oxígeno de alta pureza.

Para dar una mayor explicación al comportamiento de los materiales en cuanto a la electro-generación de H_2O_2 , se realizó su caracterización morfológica, estructural y electroquímica. A continuación, se muestran los resultados obtenidos.

3.3. Caracterización del CM y *CM

3.3.1. Caracterización por fisisorción de nitrógeno BET

Para comprobar que se han obtenido materiales mesoporosos el primer análisis que se realizó fue la determinación del área superficial y el tamaño de poro de los materiales sintetizados. Estas características fueron calculadas a partir de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno usando el método BET (Brunner-Emmet-Teller) y el modelo de BJH (Barrett-Joyner-Halenda), respectivamente. De acuerdo con los resultados obtenidos en electrogeneración de H_2O_2 con los electrodos planos, solamente se realizó el análisis a los materiales S1, S2 y S5 de la primera etapa de síntesis. Recordando que en estos materiales la única diferencia en la síntesis fue el tiempo de pre-polimerización (1, 2 y 4 h) como se presentó en la Tabla VIII.

A partir de estos resultados, se determinó que el área superficial para el S1, S2 y S5 fue de 373.7, 381.0 y de 412.6 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. El tamaño de poro promedio obtenido del análisis de BJH fue de 1.8 nm para los 3 materiales. Según la IUPAC⁵⁷, con

este tamaño de poro el material se clasifica como microporoso. No obstante, esto no indica que el material no tenga mesoporos (> 2 nm) en su estructura, sino que predominan los microporos en el material. El volumen de poro obtenido para estos materiales fue de 0.0196, 0.0688 y 0.1482 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, para S1, S2 y S5, respectivamente. De acuerdo con estos los resultados el incremento en el volumen de poro de los materiales se puede asociar al aumento en el tiempo de pre-polimerización, ya que se forman cadenas poliméricas de mayor tamaño.

El hecho de obtener un material microporoso puede afectar en el rendimiento de la RRO y en consecuencia en la generación de H_2O_2 , debido a que la difusión del oxígeno dentro del material es menor lo que implica menos sitios activos en donde el oxígeno pueda interaccionar con el CM y por ende baja producción de H_2O_2 .

En la Figura 7a se muestran las isotermas de adsorción de estos materiales, el comportamiento de los tres corresponde a una Isotherma tipo II, que representa la adsorción de monocapas-multicapas⁵⁷. Se observa que la desorción del gas no se da completamente y la histéresis se prolonga hasta el punto inicial. Este comportamiento corresponde a una histéresis tipo H4, de acuerdo con la IUPAC⁵⁷ es característica de un material microporoso, en donde los poros son estrechos y de bajo volumen, lo que no permite la desorción completa del gas. Este mismo comportamiento ha sido observado por Zhang en 2015⁸¹ para un material de carbono altamente microporoso.

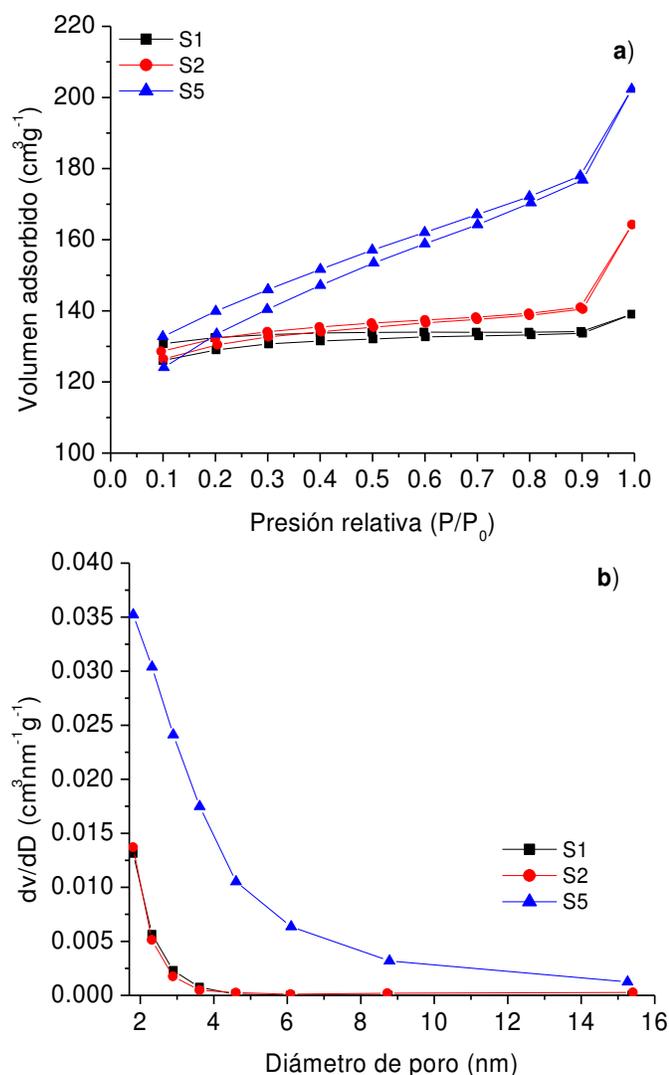


Figura 7. a) Isothermas de adsorción-desorción y b) gráfico de distribución de tamaño de poro de los materiales S1, S2 y S5.

En la Figura 7b se muestra la distribución de tamaño de poro, los materiales S1 y S2 presentan el mismo comportamiento, el tamaño de poro promedio es menor a 2 nm. Por otra parte, el S5 también presenta un tamaño de poro predominante menor a 2 nm. Sin embargo, este material presenta adsorción de nitrógeno en un intervalo mayor y disminuye conforme aumenta el tamaño de poro promedio, siendo más evidente en un rango de 2 a 6 nm. Estos resultados concuerdan con el volumen de poro del material, siendo el material S5 el que presenta mayor volumen de poro, aproximadamente el doble

que el material S2 y 7 veces mayor que el material S1. Considerando los resultados obtenidos en la generación de H_2O_2 con los materiales S1, S2 y S5, al tener mayor volumen de poro (0.0196 , 0.0688 y $0.1482 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) existe mayor difusión del oxígeno dentro del material y como consecuencia, mayor generación de H_2O_2 (0.07 , 0.14 y 0.31 mmol L^{-1}), respectivamente.

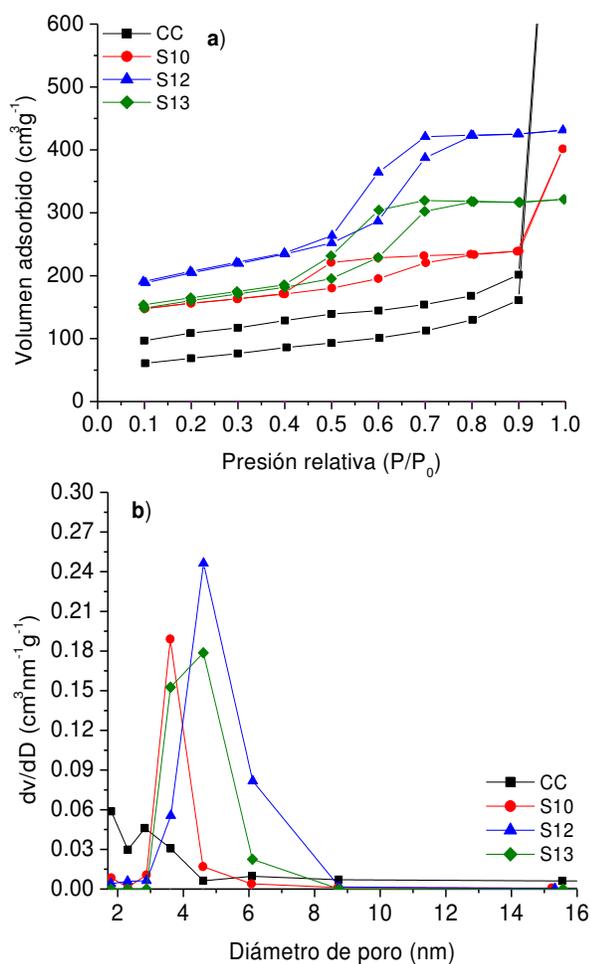


Figura 8. a) Isothermas de adsorción-desorción y b) gráfico de distribución de tamaño de poro de los materiales CC, S10, S12 y S13.

En la Figura 8 se muestran las isothermas de adsorción de los materiales S10, S12, S13 y del CC. La histéresis formada en los materiales sintetizados corresponde a una

histéresis tipo H2, que es característica de un material mesoporoso, en donde el diámetro de poro es estrecho, en tanto que el volumen interno del poro es mayor⁵⁷.

En la misma figura podemos ver que el material CC no presentó histéresis en sus curvas de adsorción-desorción, su isoterma es característica de un material microporoso, semejante a las obtenidas con los materiales en la primera etapa de síntesis, en donde la histéresis no alcanza a formarse. Aun cuando presenta una distribución del tamaño de poro dentro del rango de mesoporosidad entre los 2.5 y 4 nm, se puede observar una mayor predominancia en 1.8 nm.

En la Figura 8b se muestra la distribución de tamaño de poro de los materiales S10, S12, S13 y CC. El tamaño de poro promedio obtenido para los materiales S10, S12 y S13 fue de 3.6, 4.6 y 4.6 nm, respectivamente. Para el material CC se puede observar que predomina la microporosidad en el material, sin embargo, presenta distribución en 2.8 nm y en muy baja proporción de 4.5 a 15 nm.

En la Tabla XI se resumen las propiedades texturales obtenidas mediante el análisis de fisisorción de N₂ de los materiales sintetizados, así como del material comercial.

Tabla XI. Propiedades texturales obtenidas de los materiales de *CM y CM.

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Tamaño de poro promedio (nm)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
S1	373.7	1.8	0.0196
S2	398.0	1.8	0.0688
S5	412.6	1.8	0.1482
10	475.7	3.6	0.4652
12	646.1	4.6	0.5095
13	504.1	4.6	0.3849
CC	231.2	1.8 y 2.8	1.7950

Se puede concluir entonces que los materiales sintetizados en la fase 1 presentan características propias de un material microporoso. Sin embargo, al cambiar las condiciones de síntesis (masa de PF-127 y volumen de formaldehído y la cantidad de HCl) se logró la obtención de carbón mesoporoso. Por lo que la síntesis que se sugiere es utilizando las cantidades de 4.1 ó 6.0 mL de formaldehído, 3.2 o 4.8 g de P-F127 y 4 mL de HCl 2 mol L^{-1} , para obtener un carbón con tamaño de poro de 3.6 a 4.6 nm.

Haciendo una correlación entre estas propiedades con la generación de H_2O_2 , la diferencia más evidente entre los materiales es el volumen de poro. El tamaño de poro incrementa si se incrementa la cantidad añadida de P-F127, sin embargo, disminuye cuando se incrementa la cantidad de formaldehído de 4.1 a 6 mL. Probablemente el entrecruzamiento entre los precursores se incrementó formando una red polimérica más compacta en el material, que al ser calcinado se obtiene un carbón con menos intersticios dentro de su estructura, disminuyendo así el volumen de poro.

Al poseer volumen de poro mayor se beneficia la electro-generación de H_2O_2 esto puede atribuirse a que el oxígeno puede difundir dentro del material en mayor proporción provocando mayor interacción con el material y reduciéndose para formar H_2O_2 , siendo $\text{CC} > \text{S12} \approx \text{S10} > \text{S13}$.

3.3.2. Caracterización estructural por DRX

Se realizó la caracterización estructural de todos los materiales sintetizados mediante DRX, para determinar la cristalinidad de cada material. En la Figura 9, se muestran los patrones de difracción de rayos X de los materiales S1 al S9; los materiales sintetizados

con 2 h de pre-polimerización son presentados en la Fig. 9a, mientras que los obtenidos con 4 h son presentados en la Fig. 9b.

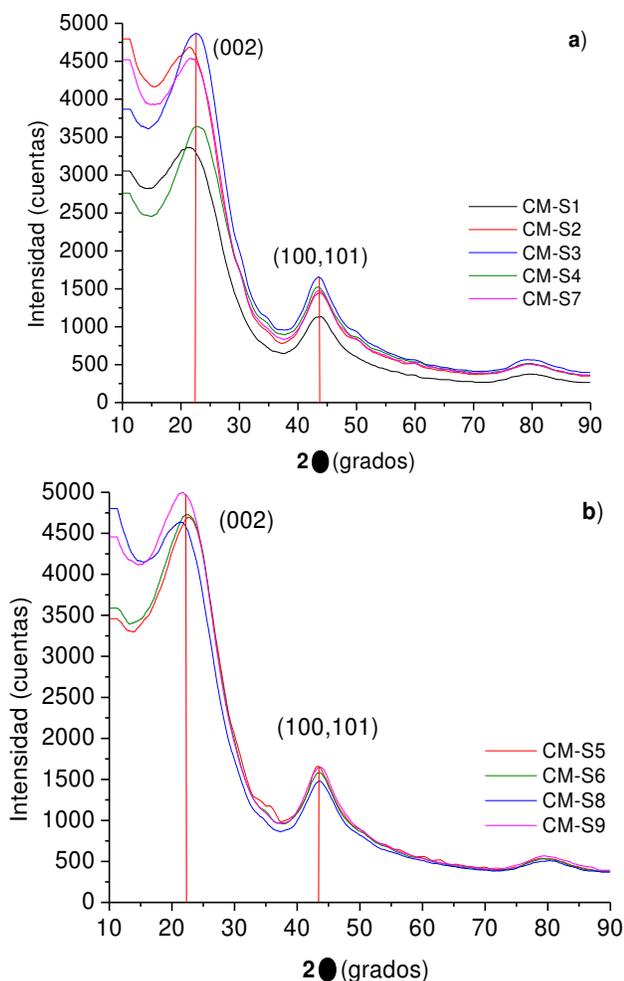


Figura 9. Patrón de difracción de rayos X de los materiales a) S1, S2, S3, S4, S7, b) S5, S6, S8 y S9.

En los difractogramas se puede apreciar que todos los materiales presentan dos picos anchos situados a valores de $2\theta = 22-23^\circ$ y 44° que corresponde al plano (002) y en $2\theta =$ a los planos (100/101), relacionado con estructuras de carbón tipo grafito (002) y a la difracción del carbono grafitizado (100/101)^{82,83}. La presencia de ambos picos indica que el material posee características de dominios grafiticos. Un ligero desplazamiento

hacia valores del pico de difracción del plano (002) de $2\theta = 26^\circ$ y mayor definición (más nítidos), indica la formación de materiales de carbono con un grado de grafitización mayor^{84,85}. La presencia del pico de difracción (100/101) alrededor de 44° indica el ordenamiento de la estructura cristalina^{86,87}.

Asociando los patrones de difracción con el H_2O_2 electrogenerado a potencial de electrodo constante, los materiales S4, S5 y S6 presentan los picos del plano (002) más definidos y desplazados ligeramente hacia valores mayores en 2θ , respecto a los otros materiales y son los que produjeron mayor concentración de H_2O_2 , 1.26, 1.23 y 1.00 mmol L^{-1} , respectivamente. Estos resultados indican que el ordenamiento en la estructura cristalina del material favorece la producción de peróxido de hidrógeno a potencial constante.

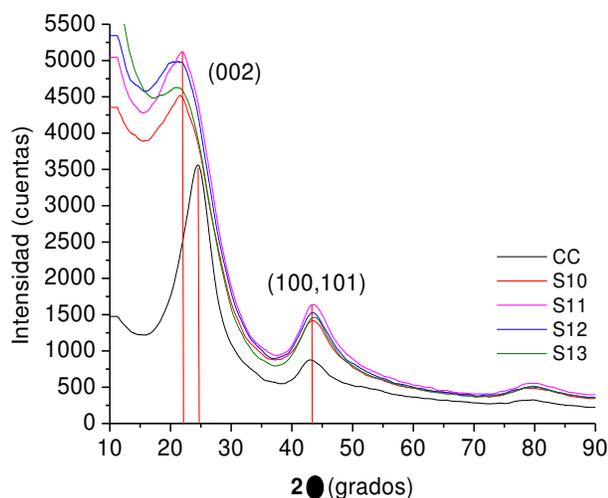


Figura 10. Patrón de difracción de los materiales CC, S10, S11, S12 y S13.

Los difractogramas obtenidos con los materiales sintetizados en la segunda etapa se muestran en la Figura 10. Como comparativo se incluye el patrón de difracción del material CC. Los 4 materiales sintetizados presentan los mismos valores en $2\theta = 22^\circ$ y 44° . Por otra parte, existe diferencia con el material CC, que presenta la señal de plano

(002) en $2\theta = 24.5^\circ$ y es más definida, indicando un mayor ordenamiento en la estructura cristalina del material, respecto a los otros materiales. Este ordenamiento le permite al material llevar a cabo con mayor facilidad la RRO para producir H_2O_2 . Lo cual es reflejado experimentalmente en la mayor generación de peróxido de hidrógeno.

3.3.3. Caracterización por espectroscopia Raman

Para complementar los resultados obtenidos mediante DRX se analizaron los materiales S10, S11, S12, S13 y CC mediante espectroscopia Raman. En la Figura 11 se muestran los espectros Raman para estos materiales, se observan dos picos típicos de materiales carbonáceos situados alrededor de 1600 (banda G) y 1350 cm^{-1} (banda D). La banda G corresponde a la interacción de los orbitales sp^2 del enlace C-C del carbono gráfico. La presencia de esta banda es característica de materiales grafitizados que han alcanzado un grado de cristalinidad, es decir, esta es la banda que caracteriza al grafito como un mineral. La banda D está asociada con estructuras desordenadas y defectos estructurales en la capa de grafito, que proviene del carbono hibridado sp^3 ^{88,89}.

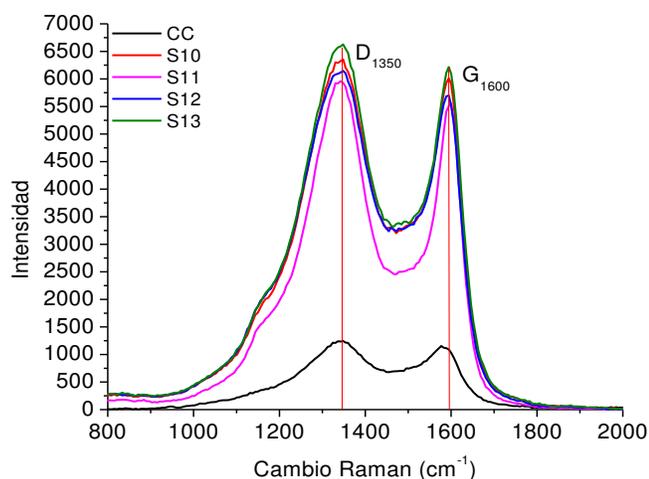


Figura 11. Espectros Raman de los materiales S10, S11, S12, S13 y CC.

La relación entre las intensidades máximas de los picos D y G (I_D/I_G) indica mayor ordenamiento estructural relacionado con el grafito^{90,91}. Los valores obtenidos de la relación I_D/I_G son: 1.06, 1.07, 1.08, 1.07 y 1.08 para S10, S11, S12, S13 y CC, respectivamente. Las relaciones I_D/I_G altas (>1) para materiales de CM indica una estructura más ordenada que se relaciona con el grafito, consistente con los resultados obtenidos en DRX. Obtener valores de $I_D/I_G \approx 1.0$ indican la coexistencia de dominios gráficos bien definidos y un desorden estructural en los materiales de CM, en otras palabras, existe un equilibrio entre fase cristalina y amorfa en el material. En la Tabla XII se muestran los valores de las intensidades de cada pico para los 5 materiales y el valor obtenido de la relación I_D/I_G .

Tabla XII. Intensidades de las bandas D y G obtenidas por Raman.

Material	I_D	I_G	I_D/I_G
S10	6348	6002	1.06
S11	5955	5553	1.07
S12	6144	5696	1.08
S13	6618	6206	1.07
CC	1239	1150	1.08

3.3.4. Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido

SEM

De los 9 materiales sintetizados en la primera etapa, solamente el S1, S2 y S5 se caracterizaron mediante SEM, para observar si el tiempo de pre-polymerización modificaba el material en su morfología microscópica. En la Figura 12 se muestran las imágenes SEM del material a) S2 y el b) CC en polvo, donde se aprecian aglomerados de tamaño micrométrico y algunos nanométricos para el material sintetizado (S2). El tamaño de la partícula depende del método de síntesis, ya que pueden obtenerse

materiales de diferente dureza y al ser molidos el tamaño de partícula puede variar. Con este análisis no es posible apreciar la presencia de poros en el CM, pero se observa un crecimiento en forma de láminas en las partículas del CM (Figura 12a), presente en los 3 materiales sintetizados, este crecimiento laminar el cual es característico de materiales grafitizados^{92,93}.

En Figura 12b se puede observar que para el material comercial las partículas son de menor tamaño que las sintetizadas, presentando aglomerados esféricos nanométricos y no se alcanza a distinguir si presentan el crecimiento laminar como los materiales sintetizados.

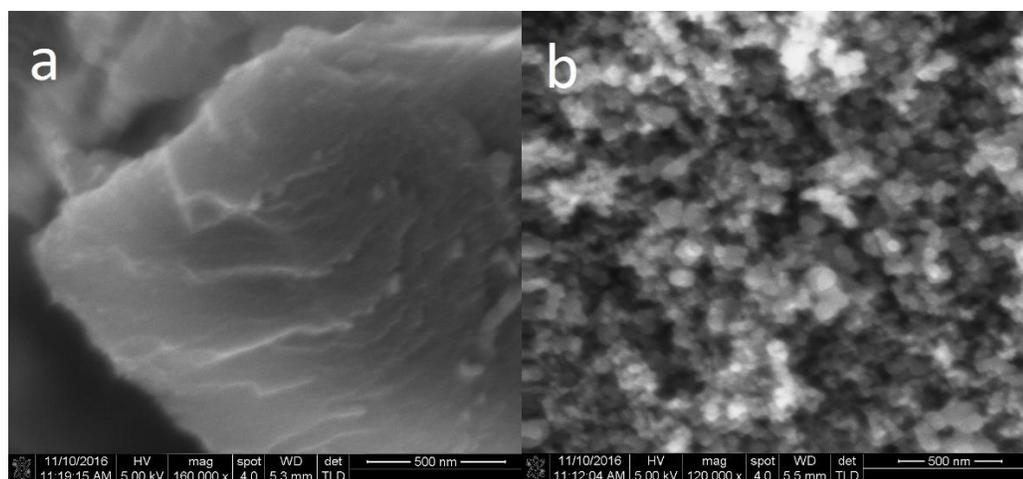


Figura 12. Imagen SEM del a) S2 en polvo y b) CC.

Además, se obtuvieron micrografías de los electrodos elaborados con los materiales S10, S12 y CC. En la Figura 13 se muestran las imágenes SEM de estos electrodos, donde se aprecian las partículas de CM distribuidas sobre la superficie de la tela de acero formando un recubrimiento homogéneo y uniforme. Para los materiales S10 y S12 se observaron diferentes tamaños de partícula, esto se debe a que los materiales

probablemente presentan diferente dureza después de ser calcinados, por las diferentes condiciones de síntesis utilizadas para su obtención. El material CC, como ya se mencionó, presenta partículas esféricas de tamaño nanométrico, lo cual le permite formar aglomerados homogéneos de mayor tamaño, en los cuales se forman grietas que le permiten mayor difusión del aire/oxígeno a través del electrodo permitiendo mayor contacto con el material y así llevar a cabo la RRO para la electrogeneración de H_2O_2 .

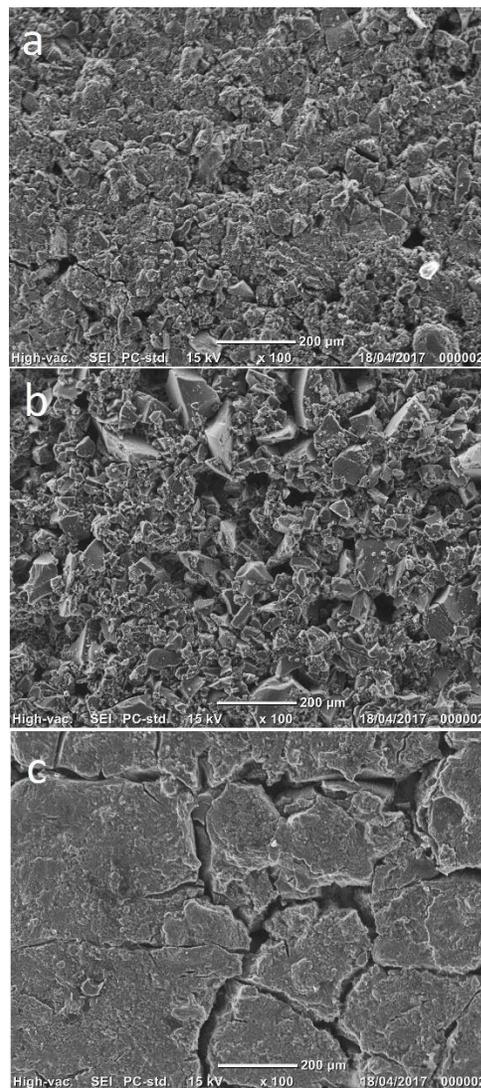


Figura 13. Imagen SEM de los electrodos con a) S10 b) S12 y c) CC.

3.3.5. Caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica

Se realizó la caracterización electroquímica a los materiales S10, S12 y CC, en base a los resultados mostrados en la mayor generación de H_2O_2 . Antes de llevar a cabo las mediciones con los materiales de carbono, se efectuó un estudio de saturación de oxígeno, utilizando como electrodo de trabajo Pt. Para esto se realizó una voltamperometría lineal a 25 mV s^{-1} hasta la aparición de la señal de RRO que se lleva a cabo en este material, las mediciones se hicieron a $t= 0, 1, 3, 5, 7, 8$ y 11 min hasta lograr la saturación de O_2 en la solución de H_2SO_4 acuoso, el tiempo de saturación fue de 7 min , en las siguientes mediciones la señal se mantuvo constante. En la Figura 14 se muestran los voltamperogramas obtenidos en donde la corriente generada ya no cambia debido a que se ha logrado la disolución máxima de oxígeno en la disolución.

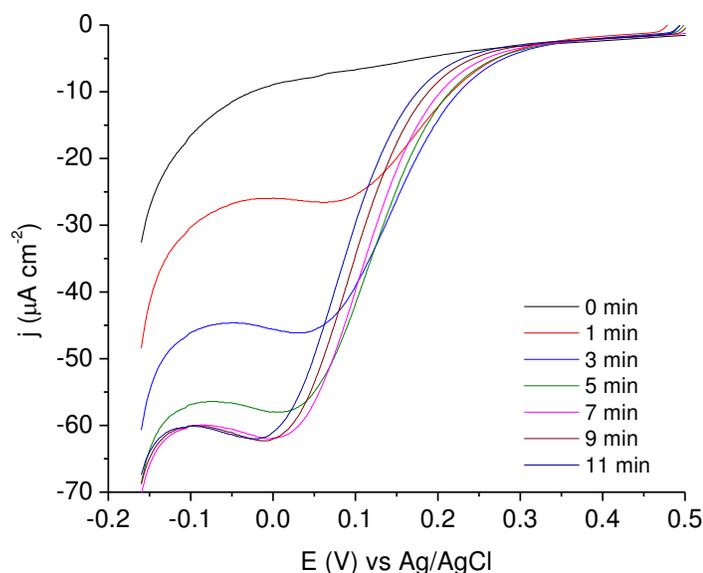


Figura 14. Voltamperometría lineal en electrodo de Pt en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a 25 mV s^{-1} a diferentes tiempos de suministro de aire a 1 psi .

Posteriormente al estudio de saturación de oxígeno, se realizaron pruebas con el material S10 para evaluarla influencia de agentes aglomerantes durante la RRO:

acrilamida y Nafion. En la Figura 15 se observa que al utilizar la acrilamida (Fig. 15a) no se detectan cambios en la intensidad de corriente correspondiente a la RRO en ausencia y presencia de oxígeno, mientras que al utilizar el Nafion (Fig. 15b) la intensidad de corriente asociada a la RRO aumenta. Las diferencias observadas pueden ser atribuidas a que la acrilamida inhibe los sitios activos en donde ocurre la reacción con el O_2 , debido a que es un compuesto neutro; mientras que el Nafion es un ionómero que permite que el O_2 no se pueda adsorber con facilidad en la superficie del material para que ocurra la reacción.

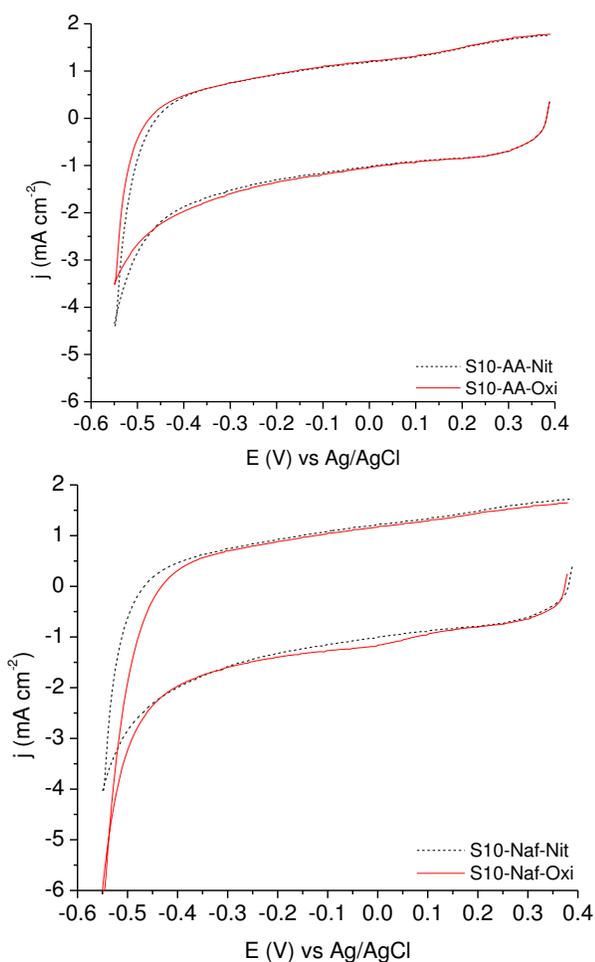


Figura 15. Voltamperometría cíclica del material S10 en H_2SO_4 0.5 mol L⁻¹ a 25 mV s⁻¹ utilizando como agente aglomerante a) acrilamida y b) Nafion.

Como se puede observar al utilizar el Nafion como agente aglomerante y en presencia de O_2 se detecta una señal de reducción poco definida, entre 0.15 V y -0.30 V vs Ag/AgCl 3M NaCl, debido a la naturaleza del material mesoporoso y la difusión de las especies sobre la superficie del electrodo no es la misma. Para el material CC se utilizó alcohol isopropílico como solvente para la tinta, por lo cual previo a las mediciones en presencia de oxígeno se realizó una VC en un intervalo de potencial de -0.5 a 1.2 V durante 9 ciclos para eliminar restos del solvente (para el material CC) y estabilizar los electrodos. En la Figura 16 se muestran las VC de los 3 materiales, es apreciable la formación par redox quinona-hidroquinona a potenciales de 0.35 y 0.30 V para los materiales sintetizados, en los cuales se lleva a cabo mecanismo de reducción de O_2 para la formación de H_2O_2 . Para los materiales S10 y S12 la señal de este par redox es más intensa, lo que indica la presencia en mayor proporción de estos grupos funcionales en los materiales.

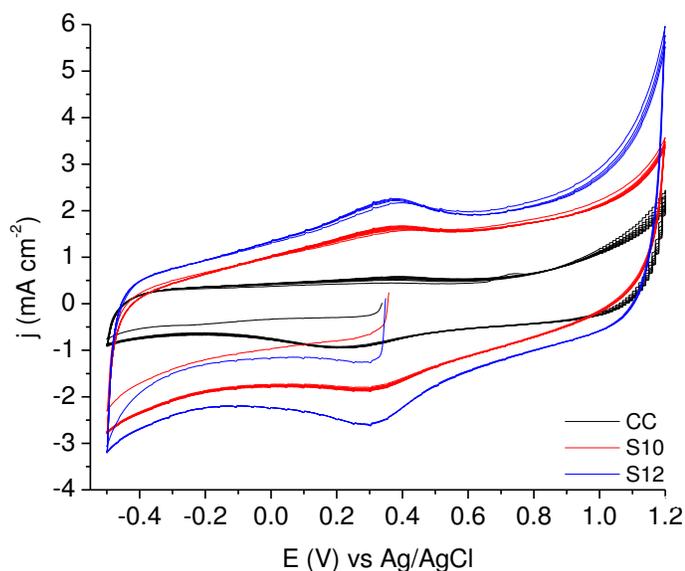


Figura 16. Voltamperometría cíclica de los materiales S10, S12 y CC en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a 25 $mV s^{-1}$ en ausencia de oxígeno.

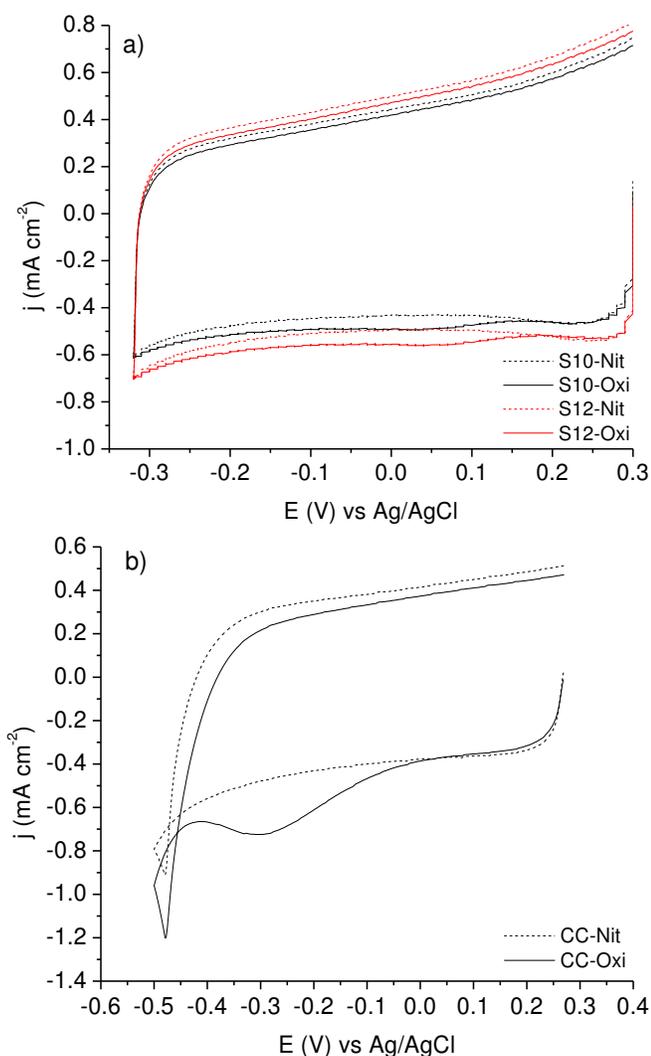


Figura 17. Voltamperometría cíclica de los materiales a) S10, S12 y b) CC en H_2SO_4 0.5 mol L⁻¹ a 25 mV s⁻¹ en ausencia y presencia de O_2 .

En la Figura 17a se presenta la respuesta obtenida mediante VC con los materiales antes citados en ausencia (línea punteada) y en presencia de oxígeno (línea sólida). Como se puede observar, ambos materiales presentaron una señal de reducción poco definida en el intervalo de potencial de 0.15 a -0.30 V vs Ag/AgCl cuando la solución electrolítica fue saturada con O_2 , la cual puede estar asociada a la RRO. En ambos materiales, se observa una corriente capacitiva asociada a la doble capa, la magnitud de esta corriente se relaciona directamente con el área superficial y la estructura porosa del

material, siendo mayor para el material S12, que presentó mayor área superficial, volumen y diámetro de poro respecto al material S10, como se mostró en la Tabla XI.

Por otra parte, en la Figura 17b se muestra la VC del material comercial CC. Para este material la señal de RRO es más intensa y definida, esto se debe a que este material presenta menor corriente capacitiva lo cual permite identificar con mayor claridad la señal de la RRO la cual ocurre en un intervalo de potencial de 0.0 a -0.4V vs Ag/AgCl. Como ya se mencionó en la caracterización estructural, este material presenta mayor ordenamiento en su estructura y volumen de poro mucho mayor a los materiales S10 y S12, esto le permite que se lleve a cabo con mayor preferencia la reducción de O_2 en comparación con los materiales sintetizados.

3.3.6. Caracterización electroquímica por voltamperometría lineal con disco rotatorio

Posteriormente, para obtener una mayor comprensión de la RRO, los 3 materiales se analizaron mediante voltamperometría lineal con electrodo de disco rotatorio (VLDR), a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} aplicando velocidades de rotación entre 100 y 6000 rpm.

Los materiales S10 y S12 presentaron el mismo comportamiento y respuesta de corriente en magnitudes similares (-0.8 a -1.8 mA cm^{-2} para S10 y -0.8 a -1.8 mA cm^{-2} para S12); se observó una meseta a todas las velocidades de rotación para ambos materiales en el intervalo de potencial de 0.05 a -0.25 V. Como se puede apreciar en la Figura 18, existe la superposición de otras reacciones catódicas, como lo es la evolución de hidrógeno que no permite que se alcance una corriente límite constante, además que

pueden existir problemas de difusión del oxígeno en el CM. Mientras que el material comercial (CC) presentó un comportamiento diferente, generando menor densidad de corriente, lo que nos indica de entrada que la RRO se lleva a cabo por diferente vía de reducción, esta diferencia puede deberse a las propiedades morfológicas del material.

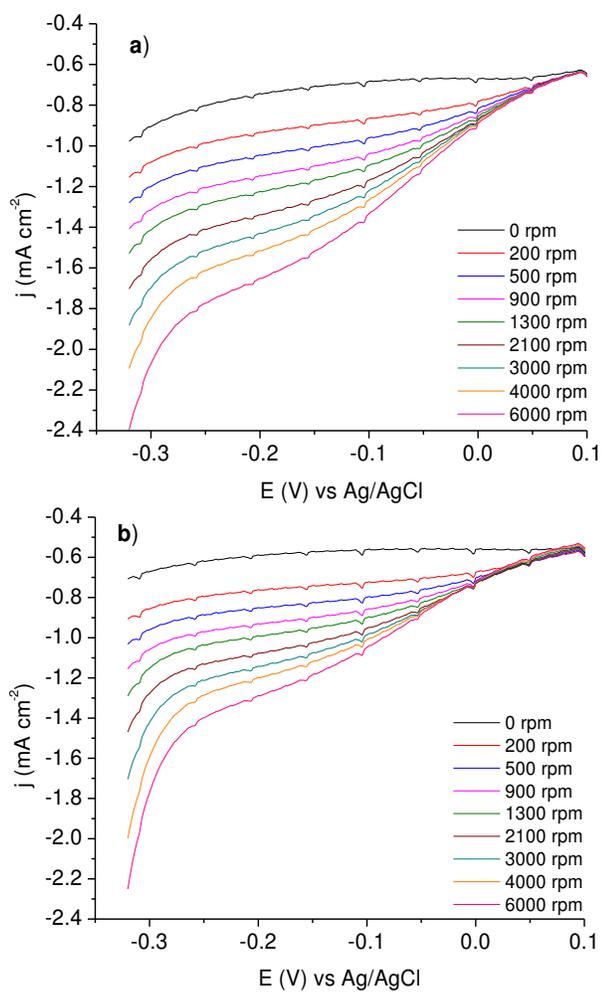


Figura 18. Voltamperometrías con disco rotatorio para los materiales a) S10 y b) S12 en H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ a 10 mV s⁻¹ en presencia de O₂.

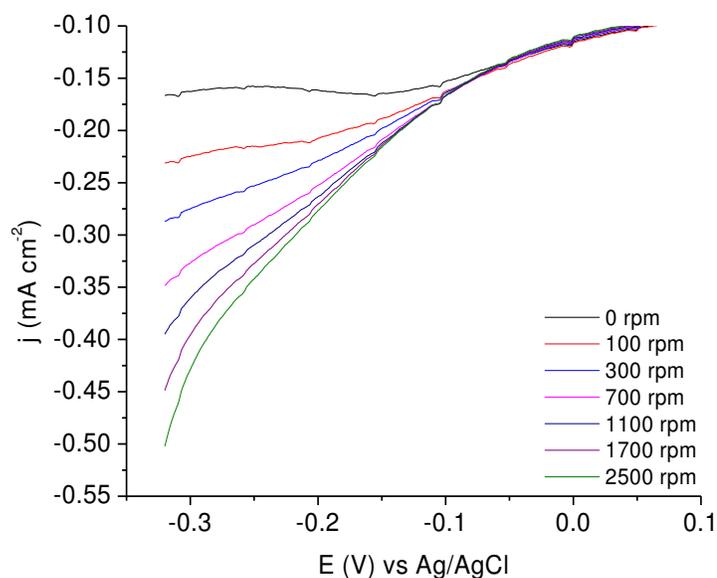


Figura 19. Voltamperometrías con disco rotatorio para el material CC en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a 10 mV s^{-1} en presencia de O_2 .

Considerando el potencial de inicio de reacción, para los materiales S10 y S12 el potencial se alcanza a valores más cercanos a 0 V, lo que indica que la reacción requiere menor energía para llevarse a cabo, en comparación con el material CC que la reacción comienza aproximadamente a $-0.05 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Por otra parte, para los materiales sintetizados se puede observar como existe un incremento de corriente en la zona de control mixto al ir aumentando la velocidad de rotación, en comparación con el material CC, ya que se aprecia una caída en la densidad de corriente en la misma región de potencial con tendencia lineal, que puede deberse a reacciones secundarias como la reducción de H_2O_2 y la formación de H_2 .

Con el propósito de determinar el mecanismo de la reacción para la reducción de oxígeno sobre S10, S11 y CC, se realizó el análisis de Koutecky-Levich considerando un valor de potencial de $-0.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$ 3M NaCl , donde se alcanza la corriente límite.

Los gráficos se construyeron al graficar $\omega^{-1/2}$ vs $1/j$ de acuerdo con la ecuación de Koutecky-Levich [22]⁵⁶:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{lev}} \quad [22]$$

Donde j es la densidad de corriente, j_k es la densidad de corriente cinética y j_{lev} es la densidad de corriente de Levich, la cual puede ser expresada con al siguiente formula⁵⁶:

$$j_{lev} = 0.201nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2} \quad [23]$$

Donde “ n ” es el número de electrones trasferidos en la RRO, C_{O_2} es la concentración de oxígeno disuelto en el medio (2.5×10^{-4} mol L⁻¹), D_{O_2} es el coeficiente de difusión de oxígeno (1.4×10^{-5} cm² s⁻¹), v es la viscosidad cinemática de la solución electrolítica (0.01 cm² s⁻¹) y ω representa la velocidad de rotación en rpm. Con la pendiente “ m ” obtenida del gráfico de Koutecky-Levich se puede estimar el número de electrones intercambiados en la RRO despejando el valor de “ n ” de la siguiente ecuación⁵⁶:

$$m = \frac{1}{0.201nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}} \quad [24]$$

En la Figura 20 se presentan los gráficos de Koutecky-Levich (K-L) para los materiales CC, S10 y S12. El resultado obtenido indicó que los materiales S10 y S12 presentan una transferencia electrónica para la reducción de oxígeno de $2.1 e^-$. Los valores de las pendientes estuvieron muy cercanos a los valores teóricos para el mecanismo de reducción por vía $2e^-$, lo que indica una selectividad para la producción de H₂O₂. La

linealidad en los gráficos K-L suele ser una indicación cinética de reacción de primer orden con respecto a la concentración de O_2 disuelto^{94,83}. Para el material CC es de 1.1 lo que indica que el mecanismo de RRO para el material comercial es por vía de un e^- .

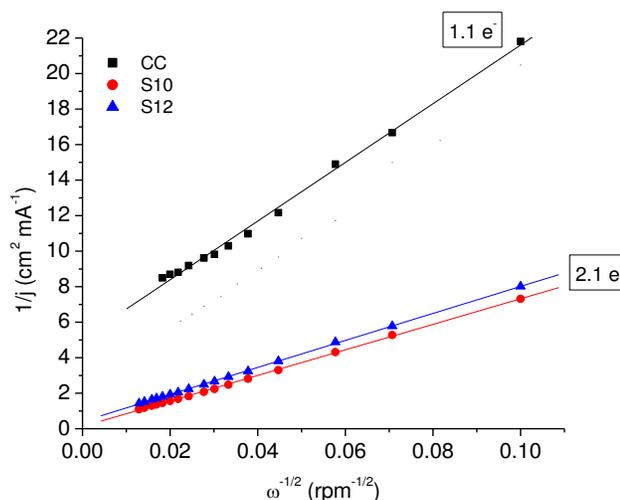
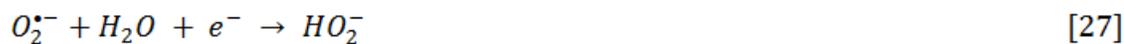


Figura 20. Gráficos de Koutecky-Levich para los materiales S10, S12 y CC.

Las diferencias observadas en el mecanismo para los materiales S10 y S12 (vía $2e^-$), puede estar relacionada a la presencia de grupos quinona-hidroquinona cuyo mecanismo para la RRO propuesto para ambos materiales, de acuerdo con lo reportado es el siguiente⁵⁶:



Para que se lleve a cabo este mecanismo, el O_2 se tiene que adsorber sobre los grupos quinona del material. Sin embargo, al tener un flujo grande de electrones sobre la superficie del carbón, se favorece la formación del radical superoxo y al tener mayor concentración de este radical, reacciona químicamente entre sí para dar lugar a la formación del anión hidroperoxo. Este efecto implica convertir el mecanismo de RRO a vía de un e^- , como sucede en el material CC, para este caso la reacción [27] queda sustituida por la reacción [28] que es la siguiente⁵⁶:



Como resultado en la caracterización por VLDR utilizando gráficos tipo Koutecky-Levich se obtuvo que la RRO para los materiales sintetizados se lleva a cabo por vía $2e^-$, mientras que para el material comercial el mecanismo vía un e^- .

3.4. Degradación de la amoxicilina

Una vez que se han caracterizado los materiales de CM y determinado el mecanismo de RRO, se seleccionaron los materiales CC, S10 y S12 para su utilización en la degradación de amoxicilina por medio de los procesos de electro-Fenton y foto electro-Fenton solar.

Cabe recordar que se realizó la degradación de 200 mL de solución de 50 mg L^{-1} de amoxicilina comercial, en medio acuoso usando 0.1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 a pH 3 como electrolito soporte, se evaluaron los materiales S10, S12 y el CC como cátodo, por ser los tres materiales que producen mayor cantidad de H_2O_2 con los EDA (10.48 , 10.85 y $14.94 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente) y como ánodo se utilizó un electrodo de DDB. La degradación se llevó a cabo mediante el proceso de EF aplicando diferentes densidades

de corriente (50, 100 y 150 mA cm⁻²) y mediante FEFS únicamente a 150 mA cm⁻² por ser la corriente donde se generó más H₂O₂, donde se utilizó aire como fuente de oxígeno a 1 psi de presión. Además, se estudió la OA con DDB para evaluar su aporte en la degradación del contaminante. Durante las pruebas de evaluación de OA se suministró nitrógeno en el cátodo para eliminar el oxígeno del sistema y evitar la formación de H₂O₂ por la vía de reducción de O₂.

Antes de realizar los experimentos de degradación, se realizaron pruebas control de adsorción en el CM y degradación por fotólisis de la AMX. En las pruebas de adsorción se dejaron los electrodos sumergidos durante 4 h con agitación constante en la solución que contenía la AMX. Estas pruebas se llevaron a cabo con los 3 materiales antes mencionados, todos en ausencia de radiación. Para la prueba de fotólisis se dejó la disolución en agitación bajo radiación solar durante 4 h, tapado con una envoltura plástica que permite el paso de radiación UV. La radiación solar y UV promedio registrada fue de 1080 y 48 W m⁻², respectivamente.

En la Figura 21 se presentan los resultados obtenidos de las pruebas control. Como se puede apreciar que 25% de la concentración inicial de AMX se fotolizó después de 4 h de exposición a la radiación. Esta degradación parcial implica cambios en la estructura de la molécula o bien fragmentación en moléculas de menor tamaño. Estos porcentajes bajos de degradación mediante fotólisis han sido reportados por algunos autores, 4% para una concentración de 10 mg L⁻¹ y de 20 % para 30 mg L⁻¹, después de 90 y 240 min, respectivamente^{95,96}. Por otra parte, la adsorción de AMX en los materiales de CM es muy débil, para el material S10 la adsorción promedio fue de un 0.45 ± 0.15 mg L⁻¹, siendo el material con menos adsorción, el material S12 adsorbió 1.60 ± 0.55 mg L⁻¹.

Este incremento en la adsorción puede deberse a que este material presentó mayor tamaño y volumen de poro, el material comercial presenta una adsorción de 0.70 ± 0.25 mg L^{-1} .

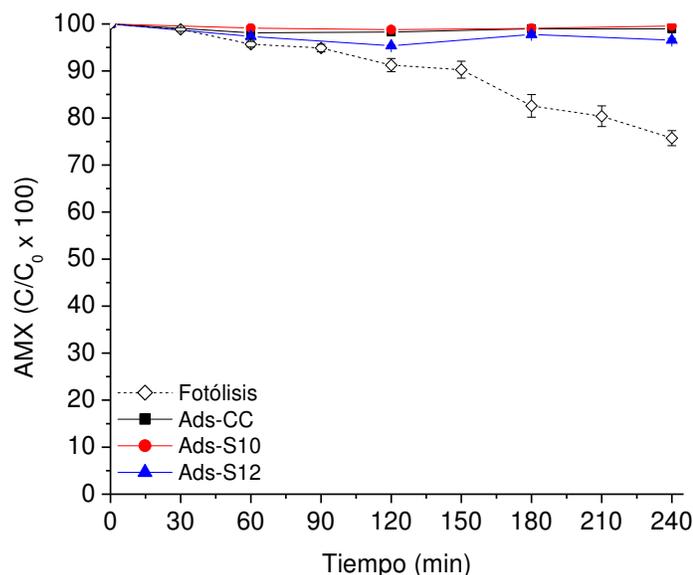


Figura 21. Fotólisis y pruebas de adsorción de AMX utilizando EDA con los materiales CC, S10 y S12 en un medio de Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} a pH 3.

La adsorción para los materiales S10 y CC es mínima considerando que son materiales altamente porosos y con gran área superficial ($> 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), por tal motivo el efecto de adsorción es despreciable para los cálculos de degradación y mineralización de la AMX. No obstante, el material S12, que posee tamaño y volumen de poro mayores, presenta a su vez una adsorción mayor lo cual podría afectar durante la degradación, ya que existiría una competencia de adsorción entre la AMX y el O_2 disuelto. Este efecto se vería reflejado en la disminución de H_2O_2 electro-generado, por ende, pérdida de eficiencia de la reacción de Fenton al momento de llevar a cabo la degradación. Este efecto se discutirá más adelante con los resultados de degradación.

Una vez concluidas las pruebas de control, se llevó a cabo la degradación del fármaco mediante el proceso de EF utilizando los 3 materiales a diferentes densidades de corriente. En la Figura 22 se muestra el seguimiento de la degradación por cromatografía HPLC, en ella se observa que el material S12 presenta una degradación más lenta en comparación con los materiales S10 y CC, requiriendo hasta 60 min para lograr la degradación completa de la amoxicilina, en tanto que, con los materiales S10 y CC se logró la completa degradación en 30 y 15 min, respectivamente. Esta diferencia entre el material S12 respecto a los materiales S10 y CC puede deberse a fenómenos de adsorción, en los cuales la AMX ocupa sitios activos del CM impidiendo que se lleve a cabo la reducción de O_2 para la generación de H_2O_2 , lo que provoca menor producción de radicales $\bullet OH$, los cuales son los encargados de llevar a cabo la degradación de la AMX.

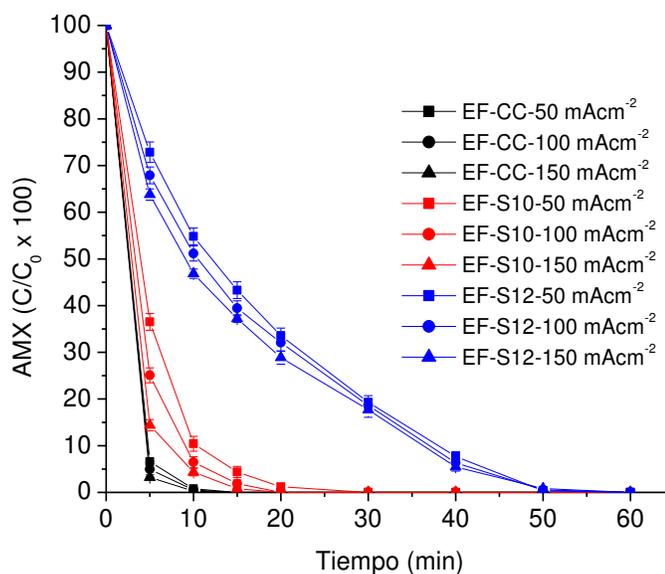


Figura 22. Degradación de AMX (50 mg L⁻¹) utilizando EDA con los materiales CC, S10 y S12 a 50, 100 y 150 mA cm⁻² en un medio de Na₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ a pH 3 y Fe²⁺ 0.1 mmol L⁻¹.

Por otra parte, considerando el efecto de la densidad de corriente aplicada, se observa un incremento directo en la velocidad de degradación de la AMX cuando se incrementa la densidad de corriente. En el caso del material S10, se puede observar una diferencia aproximada de 10% en la degradación durante los primeros 5 min de electrólisis entre las diferentes densidades de corriente, obteniendo la degradación completa en 30 min aplicando 50 mA cm^{-2} y de 20 min cuando se aplican 100 y 150 mA cm^{-2} . En la Tabla XIII se muestran los resultados obtenidos con los 3 materiales.

Tabla XIII. Tiempo de degradación completa para la AMX (min) a diferentes densidades de corriente con los EDO elaborados.

Material	EF-50 mA cm ⁻²	EF-100 mA cm ⁻²	EF-150 mA cm ⁻²
S10	30	20	20
S12	60	60	60
CC	15	15	10

Adicionalmente, se llevó a cabo la degradación mediante OA-DDB para evaluar el aporte en la degradación y mineralización de la AMX. En la Figura 23 se muestran las curvas de degradación mediante OA-DDB, a las 3 densidades de corriente evaluadas. Como ya se mostró en la Figura 22, resulta evidente que el proceso que lleva a cabo con mayor velocidad la degradación de AMX es el EF, ya que a los 30 min se ha degradado completamente el contaminante, incluso con la menor densidad de corriente aplicada. Considerando este tiempo de 30 min, con el proceso de OA-DDB solamente se logró la degradación de 15, 28 y 52% aplicando una densidad de corriente de 50, 100 y 150 mA cm^{-2} , respectivamente.

Esta diferencia de degradación se debe a que los radicales hidroxilo generados mediante el proceso EF se forman a partir de una reacción homogénea que se da en el

seno de la solución, mientras que por OA-DDB los radicales se forman en la superficie del ánodo en donde son fisorbidos y las moléculas de AMX tienen que ser transportadas hasta la superficie del electrodo para ser degradada, además se debe considerar que a pH 3 la AMX se encuentra parcialmente positiva⁹⁷ lo cual provoca repulsión electrostática con el DDB.

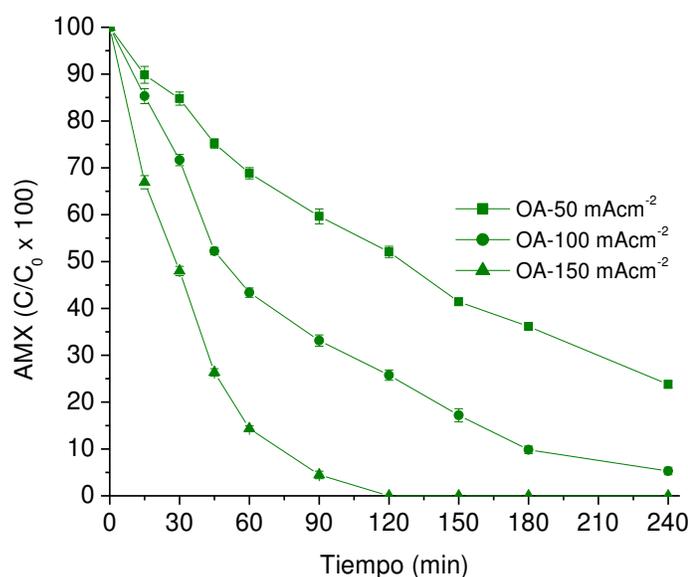


Figura 23. Degradación de AMX (50 mg L⁻¹) mediante OA-DDB utilizando como cátodo S10 a 50, 100 y 150 mA cm⁻² en un medio de Na₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ a pH 3.

Como se mencionó en el capítulo 1, el poder de degradación y mineralización del proceso electro-Fenton se incrementa en presencia de radiación UV. Es por esta razón, que en este trabajo de investigación se llevó a cabo el proceso foto-electro-Fenton utilizando radiación solar. Las pruebas experimentales de FEFS se realizaron en el laboratorio de LAFEAM en un horario de 11:00 a.m. a 3:00 p.m., ya que es donde se alcanzaba mayor radiación UV proveniente de la luz solar. La radiación promedio obtenida para todos los experimentos fue de 48 ± 4 W m⁻² durante los meses de marzo a mayo del año 2017. En la Figura 24 se presentan los resultados correspondientes a la

degradación de AMX mediante FEFS, utilizando los cátodos de S10, S12 y CC aplicando una densidad de corriente de 150 mA cm^{-2} . Se eligió esta densidad de corriente debido a que fue la que presenta mayor generación de H_2O_2 con los 3 materiales evaluados.

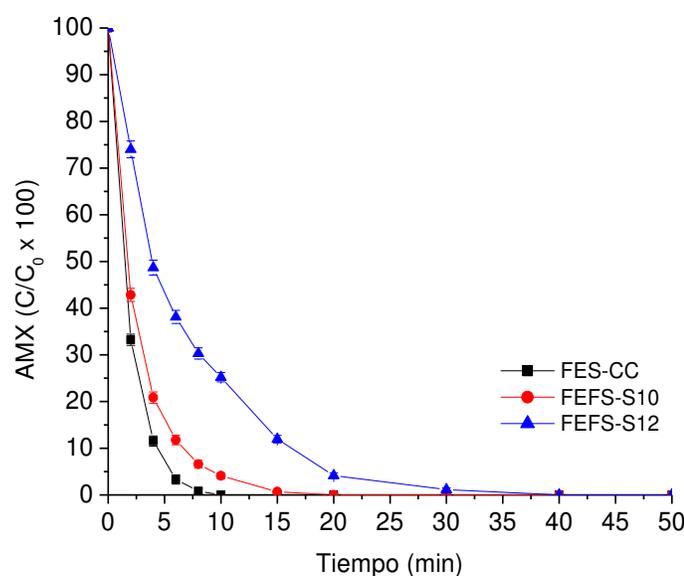
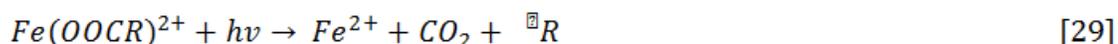


Figura 24. Degradación de AMX (50 mgL^{-1}) mediante FEFS utilizando como cátodo los materiales CC, S10 y S12 a 150 mA cm^{-2} en un medio de Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} a pH 3 y Fe^{2+} 0.1 mmol L^{-1} .

Como se puede observar en la Figura 24 y comparando con los resultados de la Tabla XV, existe poca diferencia en la degradación de AMX al utilizar los materiales S10 y CC mediante FEFS, ya que la degradación total requiere 15 min con S10 y 10 minutos con CC. No obstante, con el material S12 se alcanzó la degradación completa hasta los 40 min. Como se discutió anteriormente, con este material cabe la posibilidad de que haya fenómenos de adsorción que impiden que se lleve a cabo las reacciones catódicas de RRO y/o la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} , como se presentaron en las reacciones [2] y [3], dejando iones férricos libres en la disolución y de esta manera formar mayor cantidad de complejos con los subproductos de degradación. Debido a que la AMX contiene grupos

amino y carboxilo, se podrían estar formando enlaces de coordinación con los iones férricos^{98,99}, lo cual impide que puedan ser reducidos en el cátodo. Sin embargo, la presencia de radiación UV permite que estos complejos puedan ser foto-reducidos y el ion ferroso pueda ser utilizado para llevar la reacción de Fenton y, por ende, incrementar la degradación de AMX de acuerdo con la siguiente reacción, en donde R es un subproducto de degradación de la AMX.



3.5. Mineralización de la amoxicilina

En este trabajo de investigación es importante conocer el grado de conversión de la amoxicilina a CO₂, es decir el porcentaje de mineralización, por lo cual se realizó el seguimiento del COT presente en diferentes intervalos de tiempo durante la degradación con cada uno de los procesos. En la Figura 25 se muestran los gráficos de abatimiento de COT aplicando densidad de corriente de 50 y 100 mA cm⁻² mediante los procesos de OA-DDB y EF.

A diferencia del proceso de degradación, en la Figura 30 se puede observar que la mineralización mediante OA-DDB juega un papel importante en cuanto a la conversión de la materia orgánica a CO₂. Como se mostró en los gráficos de degradación el proceso predominante para la destrucción de la AMX fue por EF, sin embargo, al fraccionar la molécula inicial, los subproductos resultan más fáciles de degradar mediante OA-DDB, llevándolos a la mineralización. Como se discutió con anterioridad en los resultados de degradación mediante EF, el material S12 degrada con mayor velocidad la AMX en comparación con la OA-DDB, por otra parte, en la Figura 25a se puede observar como

no hay gran diferencia en la mineralización mediante estos dos procesos (14% con EF y 10% con OA-DDB), lo cual nos indica que los radicales libres generados mediante EF-S12 rompen la molécula de mayor tamaño y los fragmentos obtenidos son mineralizados en su mayoría por OA-DDB.

El proceso de EF empleando los materiales S10 y CC permitió la mineralización en un 34 y 39% de la concentración inicial de AMX, respectivamente. En ambos materiales se puede observar que durante las dos horas finales del experimento no hay cambios significativos en la mineralización, esto se debe a que existe la formación de complejos muy estables con los iones $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, que a simple vista presentan una coloración verde, los cuales no pueden ser destruidos por los radicales libres generado por EF. Por otro lado, la OA-DDB tiene la capacidad de mineralizar este tipo de complejos, pero la mineralización se vuelve muy lenta y se requieren largos periodos de electrolisis. Este comportamiento se atribuye a que el catalizador disminuye su concentración al ser acomplejado y no puede reaccionar con el H_2O_2 y que estos complejos son muy estables.

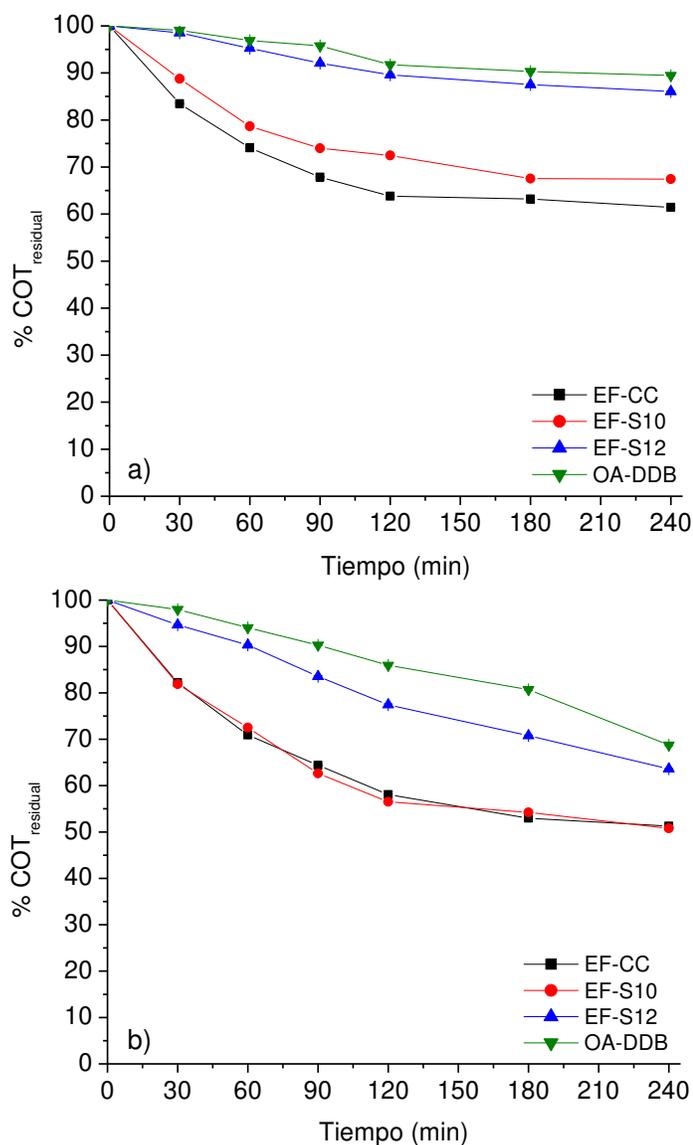


Figura 25. Mineralización de AMX (50 mg L^{-1}) utilizando EDA mediante OA-DDB y EF aplicando densidad de corriente de a) 50 y b) 100 mA cm^{-2} en un medio de Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} a pH 3 con Fe^{2+} 0.1 mmol L^{-1} .

Comparando las curvas de mineralización obtenidas a 50 (Fig. 25a) y a 100 mA cm^{-2} (Fig. 25b), se puede observar que se incrementa la mineralización de la AMX entre un 10-20% al duplicar la densidad de corriente, esto se debe a que existe mayor generación de radicales $\bullet\text{OH}$, generados en la superficie del DDB y mediante la reacción de Fenton. Para el proceso de OA-DDB se incrementó la mineralización, obteniendo un 30%, mientras que en el proceso de EF con el S12 solamente logra mineralizar 36%. Al

utilizar los materiales S10 y CC en EF la mineralización prácticamente fue la misma, ambos materiales mineralizaron el 50% aproximadamente. Este comportamiento es típico de los procesos de EF para la degradación de diversas moléculas orgánicas, en donde se presenta un porcentaje de mineralización entre 40-60%, debido a la formación de complejos entre los diversos ácidos carboxílicos y el Fe^{3+} [42,100].

Es apreciable que el proceso que predomina en la mineralización es la OA-DDB, a pesar de que al incrementar la densidad de corriente se genera más H_2O_2 , el cual es utilizado en la reacción de Fenton [2], existe la formación de complejos de los iones $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ con los subproductos que impiden que se lleve a cabo dicha reacción. Sin embargo, al llevar a cabo el proceso de FEFS (Figura 26b) la mineralización con los materiales S10, S12 y CC se ve incrementada a 86, 85 y 93%. Este incremento se debe a la fotólisis de los complejos de coloración verde que se forman con los subproductos de degradación (Figura 27), esto permite la liberación de los iones $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ para ser utilizados en la reacción de Fenton, así como la fotólisis de los complejos formados con los aniones carboxílicos [6] en donde se generan radicales libres $\bullet\text{OH}$ y el Fe^{3+} es foto-reducido a Fe^{2+} .

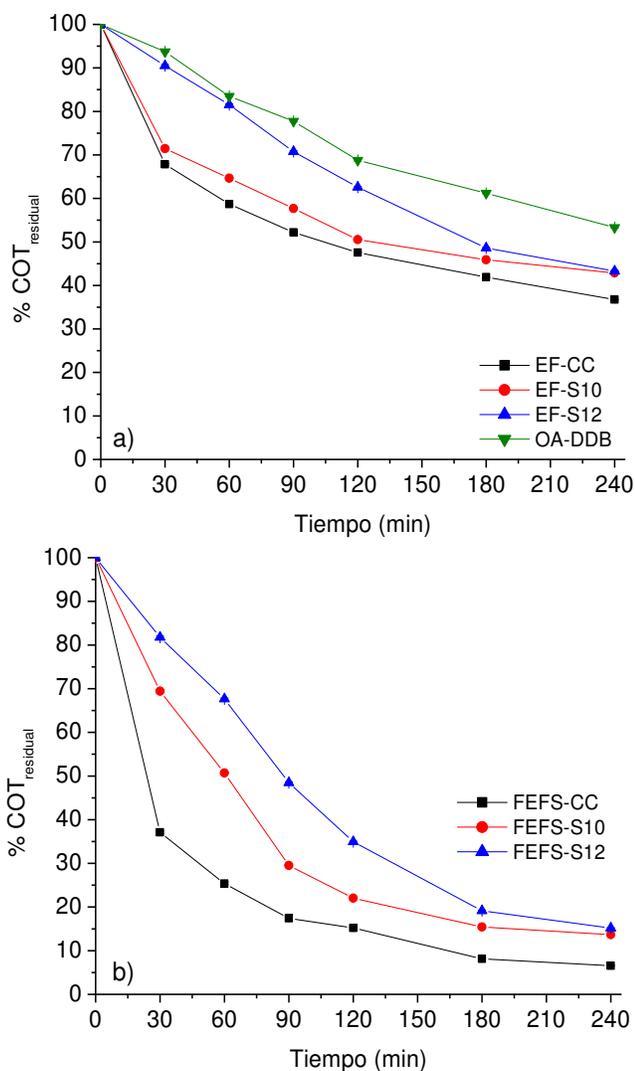


Figura 26. Mineralización de AMX (50 mgL^{-1}) utilizando EDA mediante a) OA-DDB, EF y b) FEFS aplicando densidad de corriente de 150 mAcm^{-2} en un medio de Na_2SO_4 0.1 molL^{-1} a pH 3 con Fe^{2+} 0.1 mmolL^{-1} .

Cabe mencionar que, durante la degradación mediante este proceso, la coloración verde atribuida a los complejos se pierde después de la primera hora de mineralización, a diferencia del tratamiento con EF en donde este color permaneció durante toda la electrólisis, como se observó en la Figura 20.



Figura 27. Coloración de la disolución durante los primeros 60 min (izquierda) y después de 60 min (derecha).

3.5.1. Eficiencia de corriente de mineralización de amoxicilina

El poder oxidante de cada proceso puede ser explicado también mediante la Eficiencia de Corriente de Mineralización (%ECM), la cual fue calculada para todos los procesos mediante la siguiente ecuación:

$$ECM = \frac{nFV_s\Delta COT_{exp}}{4.32 \times 10^7 mIt} \times 100 \quad [30]$$

En donde F es la constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), V_s es el volumen de la disolución (0.2 L para todos los experimentos), ΔCOT_{exp} es la disminución del carbón orgánico total a lo largo de la reacción (mg L^{-1}), 4.32×10^7 es un factor de homogenización ($3600 \text{ s h}^{-1} \times 12000 \text{ mg mol}^{-1}$), I es la intensidad de corriente aplicada ($0.07, 0.13$ y 0.20 A), t es el tiempo de electrólisis (h), m es el número total de carbonos (16 para la amoxicilina) y n es el número de electrones consumidos por molécula

mineralizada, en este caso, es de 94 para la amoxicilina considerando la siguiente reacción de mineralización electroquímica reportada por Sopaj *et al.* en 2015⁷⁹, en donde reportan que el nitrógeno sigue el camino de formación de nitrato [31]:

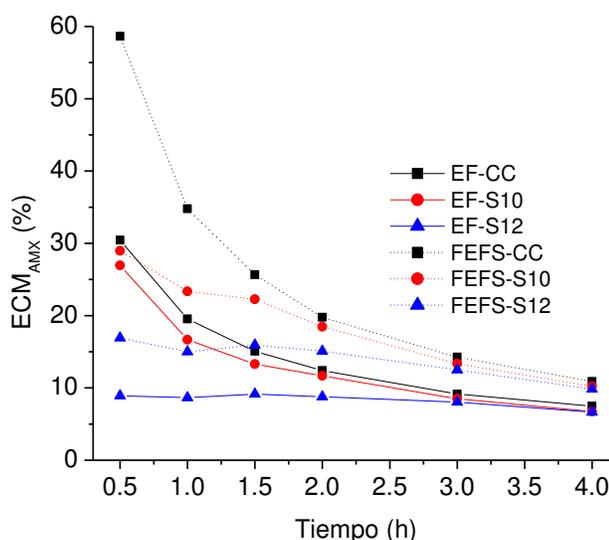
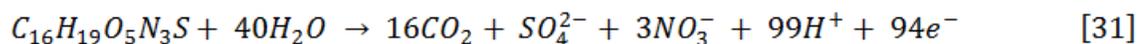


Figura 28. Eficiencia de corriente en la mineralización de AMX (50 mg L^{-1}) mediante EF y FEFS utilizando como cátodo los materiales CC, S10 y S12 a 150 mA cm^{-2} .

En la Figura 28 se muestra gráficamente los resultados de ECM obtenidos de los procesos de EF y FEFS en donde se aplicó densidad de corriente de 150 mA cm^{-2} .

Evidentemente el proceso con mayor eficiencia de corriente de mineralización es el FEFS, ya que al hacer este cálculo se considera la intensidad de corriente suministrada al sistema, pero no se considera la aportación en la mineralización de los procesos de fotólisis que ocurren en el sistema, es decir, el cambio en el COT es mayor para el proceso de FEFS y por ende aumenta la ECM. En este proceso, el material con mejor ECM fue el CC, ya que es el material que mineraliza mayor porcentaje en los primeros 30 min, sin embargo, al finalizar los experimentos la eficiencia fue similar con los 3

materiales. En la Tabla XIV se reportan las ECM obtenidas a los 30 min de reacción y al final con los 3 materiales, con las diferentes densidades de corriente aplicadas.

Tabla XIV. ECM (%) de la AMX a diferentes densidades de corriente con los electrodos elaborados.

Material	EF-50 mA cm ⁻²		EF-100 mA cm ⁻²		EF-150 mA cm ⁻²		FEFS-150 mA cm ⁻²	
	T _{0.5}	T _{4.0}	T _{0.5}	T _{4.0}	T _{0.5}	T _{4.0}	T _{0.5}	T _{4.0}
CM-S10	31.9	11.5	25.5	8.6	26.9	6.7	29.0	10.2
CM-S12	4.1	4.9	7.5	6.4	8.9	6.6	16.9	9.8
CM-C	48.8	15.7	25.3	8.7	30.4	7.5	58.6	10.9

El material CM-S12 presenta las MCE más bajas y se mantiene estable durante toda la electrólisis. Lo anterior se debe a que el descenso en el COT es gradual conforme avanza el tiempo, a diferencia de los otros dos materiales, en donde la disminución es mayor al inicio de la reacción, provocando eficiencias altas, pero al final el cambio es mínimo obteniendo eficiencias bajas. La ECM a su vez, tiene relación con el consumo energético requerido para la mineralización del compuesto, es decir a mayor eficiencia es menor el consumo energético. Por lo tanto, resulta de gran interés en este trabajo de investigación el cálculo del consumo energético requerido para cada proceso en la mineralización de la AMX.

3.5.2. Consumo energético para la mineralización de amoxicilina

El consumo energético para la mineralización por gramo de COT de la amoxicilina para todos los procesos se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$CE(kWhg_{COT}^{-1}) = \frac{VIt}{\Delta COT_{exp}Vs} \quad [32]$$

En donde V es el voltaje de la celda, I es la intensidad de corriente aplicada (0.07, 0.13 y 0.20 A), t es el tiempo de electrólisis (h), ΔCOT_{exp} es la disminución del carbón

orgánico total a lo largo de la reacción (mg L^{-1}) y V_s es el volumen de la solución (0.2 L).

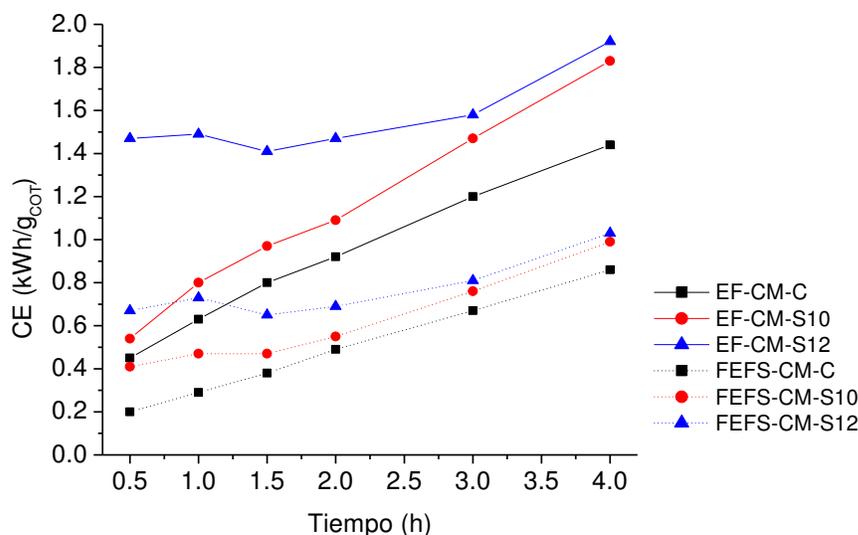


Figura 29. Consumo energético (kW h g^{-1}) para la mineralización de AMX (50 mg L^{-1}) mediante EF y FEFS utilizando como cátodo los materiales CC, S10 y S12 a 150 mA cm^{-2} .

Como se puede observar en la Figura 29, el consumo energético disminuyó considerablemente al llevar a cabo el proceso bajo radiación solar, para el material S10, el consumo energético disminuyó de 1.83 a 0.99 kW h g^{-1} , para el S12 de 1.92 a 1.03 kW h g^{-1} y para CC de 1.44 a 0.86 kW h g^{-1} . Evidentemente, los procesos con mayor densidad de corriente consumen mayor energía y presentan menor eficiencia de mineralización, pero también lograron un mayor grado de mineralización de la AMX. En el gráfico de la Figura 29 se puede observar claramente la diferencia que existe entre los procesos solares con los no solares. Prácticamente se disminuyó entre 40-45% el consumo energético cuando el proceso se llevó a cabo bajo radiación solar. Mientras mayor sea el grado de mineralización menor será el costo energético.

Conocer los valores de consumo energético junto con el grado de mineralización es suma importancia si el proceso fuera aplicado a nivel industrial, ya que se busca mayor grado de mineralización a un menor costo.

3.6. Identificación de subproductos de degradación

La degradación y eventual mineralización de la AMX implica la formación de compuestos de menor tamaño, provenientes de la fragmentación de las cadenas de carbono y del rompimiento de los anillos aromáticos. Entre estos se encuentran los ácidos carboxílicos de cadena corta, que son los compuestos orgánicos finales o previos a la conversión total a CO_2 de la molécula. Se han reportados trabajos en donde se estudió la mineralización de AMX mediante OA y reportó la formación de los ácidos carboxílicos málico, malónico, glioxílico, oxálico, oxámico y acético⁸⁰.

Por lo tanto, en el presente estudio se realizó la identificación y cuantificación de ácidos carboxílicos formados durante la degradación de AMX mediante los procesos de OA-DDB, EF y FEFS con el material CM-S10 aplicando 150 mA cm^{-2} . Se logró identificar la formación de ácido oxálico, oxámico, maleico, fúmarico, málico, tartárico y fórmico. Sin embargo, debido a la sensibilidad del equipo, los ácidos málico, tartárico y fórmico no lograron ser cuantificables debido a que los límites de cuantificación superaban los 20 mg L^{-1} , por lo que solamente se detectó su presencia como subproducto de degradación.

Como se aprecia en la Figura 30a, la formación de ácido oxálico mediante el proceso de OA-DDB fue de $2\text{-}3 \text{ mg L}^{-1}$ y llega a un equilibrio durante el resto de la mineralización, esto quiere decir que se va degradando prácticamente casi a la misma

velocidad con la que se forma. En tanto que, para el proceso de EF utilizando los materiales S10 y CC, la cantidad formada de este ácido fue mayor que con OA-DDB, llegando a 9 y 9.9 mg L⁻¹, respectivamente. La presencia de este ácido en mayor concentración se debe a que con este proceso se degrada completamente la molécula de AMX en poco tiempo de reacción, generando mayor cantidad de compuestos, entre ellos el ácido oxálico. Sin embargo, una vez formado este ácido forma complejos muy estables con el Fe³⁺, que resisten la degradación con EF y son lentamente degradados por OA sobre el DDB. Lo anterior mantiene una alta concentración de este ácido y con su correspondiente contribución al COT residual al final de la degradación.

Un comportamiento similar ocurre en la formación del ácido oxámico (Figura 30b), este se produce debido a que la molécula de la amoxicilina contiene varios grupos amino, los cuales al ser fragmentados dan como resultado la formación de este ácido, al final de la mineralización se obtuvieron valores de este ácido de 0 y 2.18 mg L⁻¹ para los procesos de OA-DDB, EF y FEFS.

Resulta muy evidente la formación y posterior degradación de estos ácidos en presencia de radiación solar. La cantidad máxima que se detectó con el material S10 fue de 2.3 mg L⁻¹ para el ácido oxálico y de 1.4 mg L⁻¹ para el ácido oxámico, mientras que para el material CC fue de 3.6 mg L⁻¹ para el ácido oxálico y de 1.5 mg L⁻¹ para el ácido oxámico, lo que indicó que los complejos que se forman se degradaron rápidamente mediante fotólisis [6] a medida que se formaron, no permitiendo un aumento en su concentración.

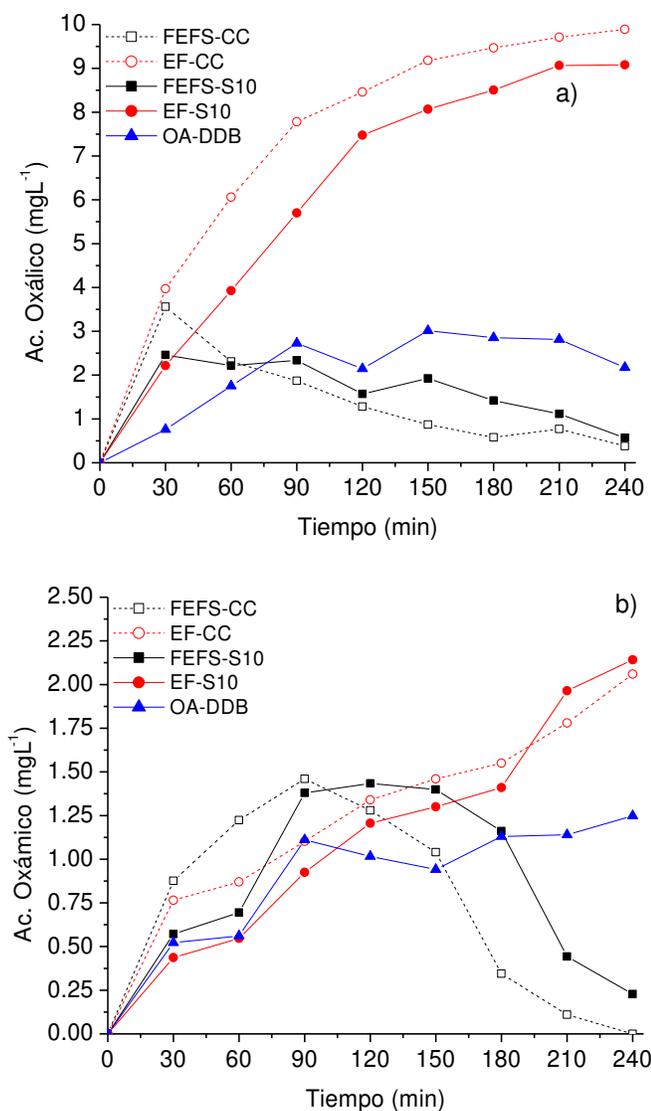


Figura 30. Formación de a) ácido oxálico y b) ácido oxámico en la degradación de AMX mediante OA-DDB, EF y FEFS utilizando como cátodo el material S10 (línea continua) y CC (línea punteada) a 150 mA cm^{-2} .

Los ácidos maleico y fumárico se lograron cuantificar en concentración de 0.1 a 0.2 mg L^{-1} para el proceso de OA-DDB, la presencia de ácido fórmico y tartárico, que no lograron cuantificar debido a la sensibilidad del equipo. Para los procesos de EF y FEFS se midió la concentración de $\sim 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ de ácido maleico y fumárico y la formación de trazas de ácido málico y tartárico. En los 3 procesos se presentó una señal a t_R de 14.8 min , no correspondieron a ninguno de los estándares que se tienen en el laboratorio, sin

embargo, podría ser asociada con el ácido glioxílico, que fue reportado por Oturan⁸⁰ en procesos electroquímicos. De acuerdo con el balance de COT al final de la reacción, aproximadamente el 72 % corresponde a los ácidos formados e identificados, el 28% restante puede corresponder a la señal no identificada de ácidos carboxílicos o bien a compuestos orgánicos que se forman y que no pueden ser detectados por la cromatografía de exclusión iónica y en cromatografía de fase reversa coeluyen con los demás subproductos.

4. CONCLUSIONES

Los cátodos de difusión de aire desarrollados basados en CM son una opción viable para la degradación y mineralización eficiente de amoxicilina con el proceso de FEFS, ya que se logró mineralizar el 85 y 86% con los materiales sintetizados y hasta el 91% con el material comercial después de 4 h de electrólisis.

El método de síntesis de plantilla suave permite la obtención de CM con tamaño promedio de poro de 3.6-4.6 nm, volumen de poro de 0.39-0.51 cm³ g⁻¹ y área superficial de 476-504 m² g⁻¹.

La formación de peróxido de hidrógeno confirma la reducción de oxígeno vía dos electrones aplicando densidad de corriente constante.

A mayor volumen de poro obtenido con los materiales se incrementa la electrogeneración de H₂O₂.

Los electrodos de difusión de oxígeno/aire desarrollados, particularmente con los materiales S10, S12, S13 y CC, han resultado la opción más viable para la electrogeneración de H₂O₂.

Se desarrollaron electrodos de difusión de aire con CM sintetizado y comercial que permiten la electrogeneración de H₂O₂ en concentraciones que van de 5.6 hasta 14.9 mmol L⁻¹.

La caracterización electroquímica confirma que el mecanismo de reducción de O_2 de los materiales sintetizados S10 y S12 es por vía $2e^-$, mientras que el material comercial CC es por vía un e^- .

La concentración de H_2O_2 alcanzada con el uso de EDO/EDA es suficiente para llevar a cabo el proceso EF y degradar la AMX en tiempo menor a 90 min.

La degradación de AMX se lleva a cabo principalmente por los radicales hidroxilo formados mediante el proceso de EF, independientemente de la densidad de corriente aplicada.

Se confirma la formación de complejos entre el hierro y los subproductos de degradación que dan una coloración verde a la disolución, éstos disminuyen la eficiencia del proceso, efecto que se ve reflejado en el COT residual.

Al llevar a cabo el proceso de FEFS estos complejos son foto-degradados lo que permite llevar a cabo con mayor eficiencia la mineralización, esto se ve reflejado en un mayor abatimiento del COT residual.

La radiación solar en el proceso de FEFS promueve la descomposición de complejos formados con el hierro, logrando incrementar el porcentaje de mineralización, obteniendo mejores eficiencias de corriente y menor costo energético.

Los compuestos presentes en la solución final de la mineralización son ácidos carboxílicos de cadena corta, principalmente los ácidos oxálico y oxámico.

Se demostró la viabilidad económica del proceso foto electro-Fenton solar usando luz solar natural y aire como fuentes de radiación UV y de oxígeno.

Los electrodos de carbono mesoporoso poseen estabilidad mecánica y buen comportamiento electroquímico para una posible aplicación en la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos recalcitrantes en medios acuosos mediante procesos EF y FEFS.

APÉNDICES

APÉNDICE 1

CURVAS DE CALIBRACIÓN Y PARÁMETROS ANALÍTICOS

Espectroscopia UV-Vis

Como se mencionó en la metodología, se utilizó la espectroscopia UV-Vis para identificar la longitud de onda de la máxima absorción para la amoxicilina y para el complejo formado entre el $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Se realizó un barrido para ambas especies de 200 a 800 nm. En las siguientes Figuras se muestran los barridos de λ obtenidos con cada especie.

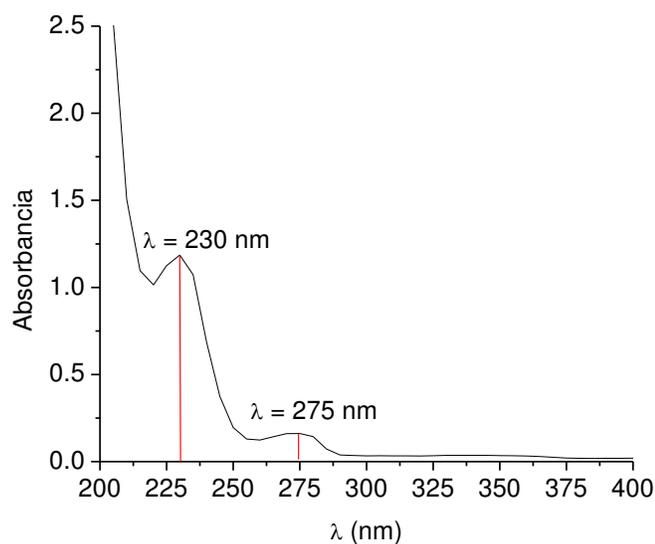


Figura 31. Espectro de absorción ($\lambda = 200\text{-}400$ nm) para la amoxicilina en Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} a pH 3.

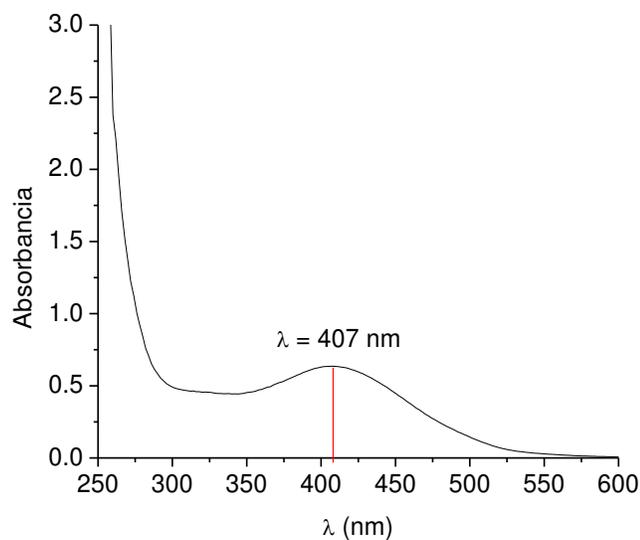


Figura 32. Espectro de absorción ($\lambda = 200$ -600 nm) para el complejo $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

Esta técnica también se utilizó para cuantificar el H_2O_2 electrogenerado con el CM y *CM. Se realizaron dos curvas de calibración, una de rango lineal de 0.01 - 3.5 mmol L^{-1} para electrodos planos y otra de 0.1 - 40 mmol L^{-1} para EDO y EDA.

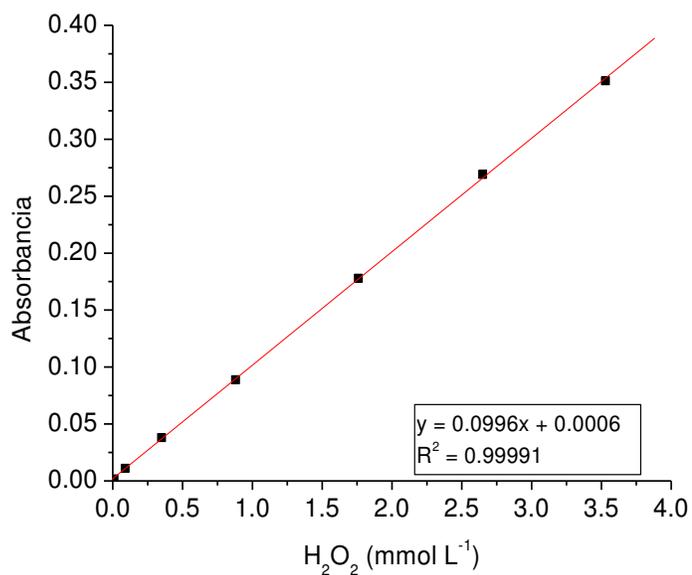


Figura 33. Curva de Calibración de H_2O_2 para electrodos planos a $\lambda = 407$ nm

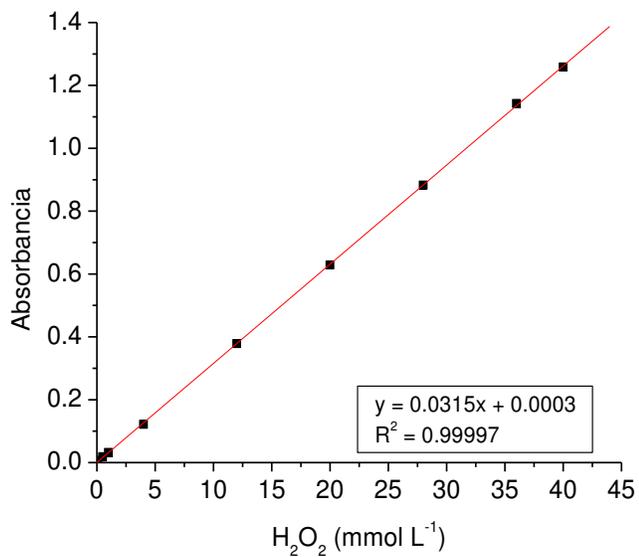


Figura 34. Curva de Calibración de H₂O₂ para EDO a λ=407 nm

Tabla XV. Parámetros analíticos de las curvas de calibración obtenidas para la cuantificación de H₂O₂.

	Electrodo plano	EDO
Rango lineal (mmol L ⁻¹)	0.01-3.5	0.1-40
Límite de detección (mmol L ⁻¹)	0.003	0.01
Límite de cuantificación (mmol L ⁻¹)	0.01	0.03
CV (%)	5.88	1.49

Cromatografía de Líquidos en fase reversa

Para dar seguimiento a la degradación de AMX se realizó cromatografía de líquidos utilizando una columna C18 para fase reversa, las condiciones cromatográficas ya fueron descritas en la metodología. A continuación, se muestra en la Figura 35 el cromatograma obtenido de la AMX a $\lambda = 230$ y 275 nm y en la Figura 36 la curva de calibración en un rango lineal de 0.4-60 mg L⁻¹.

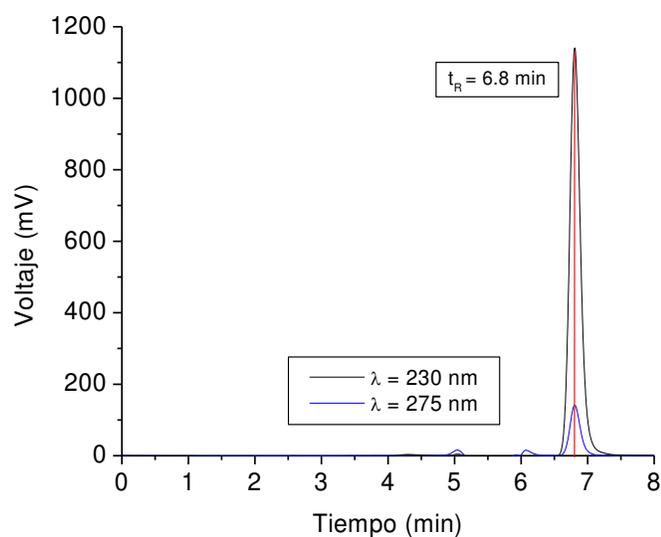


Figura 35. Cromatograma de la amoxicilina en columna C18, fase móvil KH_2PO_4 :MeOH (70:30) a 0.8 mL min⁻¹.

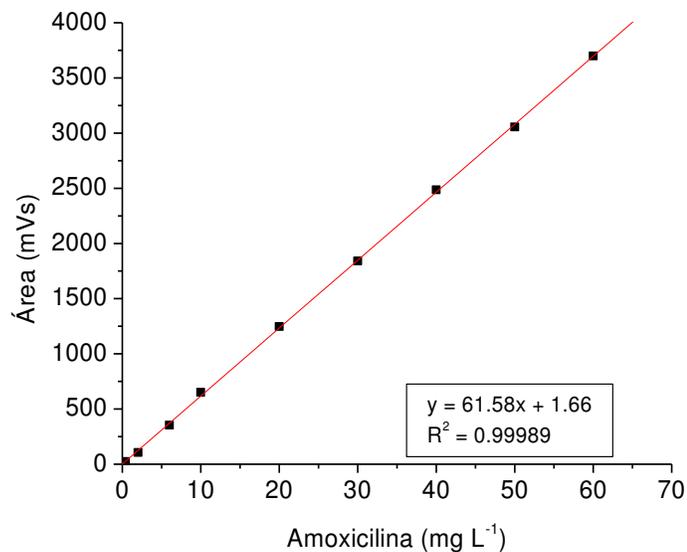


Figura 36. Curva de Calibración de amoxicilina a pH 3 en 0.1mol L⁻¹ de Na₂SO₄, λ=230 nm

Tabla XVI. Parámetros analíticos obtenidos de la curva de calibración de la amoxicilina.

Tipo de Columna	Fase reversa C18
Tiempo de retención (min)	6.8
Rango lineal (mg L ⁻¹)	0.4-60
Límite de detección (mg L ⁻¹)	0.16
Límite de cuantificación (mg L ⁻¹)	0.53
CV %	7.88

Cromatografía de Líquidos de exclusión iónica

Para dar seguimiento a la formación de ácidos carboxílicos, se realizó cromatografía de líquidos utilizando una columna de exclusión iónica, los ácidos orgánicos que se detectaron fueron oxálico, maleico, oxámico y fumárico. Los estándares se prepararon en mezcla y en la Figura 37 se muestra el cromatograma obtenido con los 4 ácidos, mientras que en las Figuras 38 a la 41 las curvas de calibración obtenidas, el rango lineal para el ácido oxálico fue de 0.2-50 mg L⁻¹ y para los otros 3 de 0.1-10 mg L⁻¹.

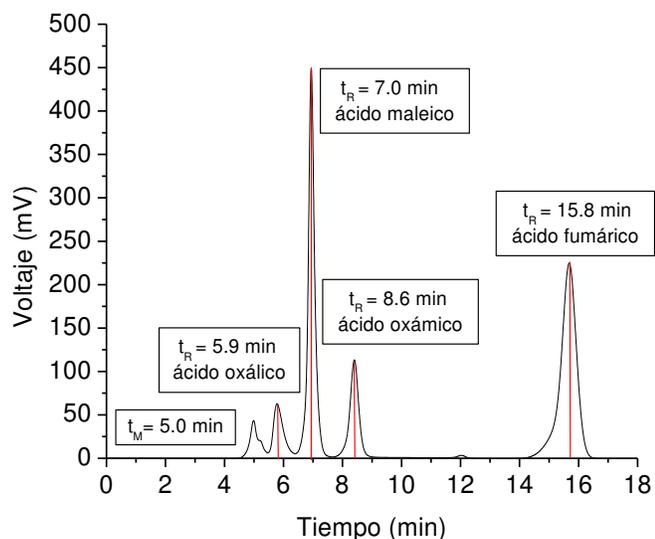


Figura 37. Cromatograma de la mezcla de ácidos carboxílicos en columna de exclusión iónica, fase móvil H₂SO₄ 4 mmol L⁻¹ a 0.8 mL min⁻¹ a λ=210 nm.

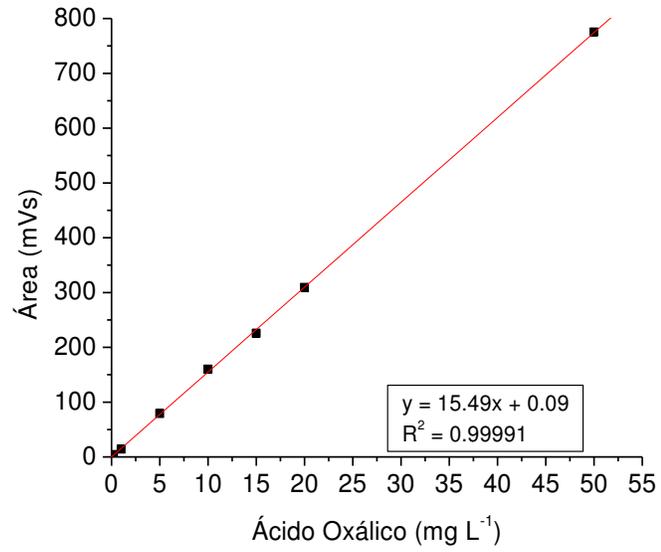


Figura 38. Curva de Calibración de ácido oxálico a $\lambda=210\text{nm}$, $t_R= 5.9$ min.

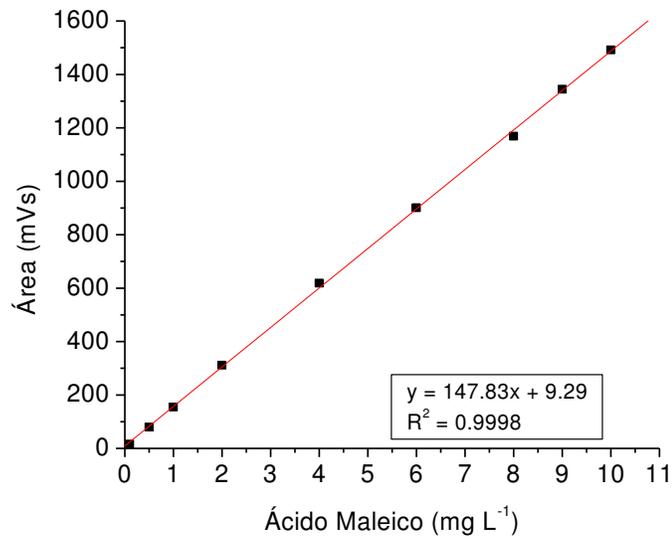


Figura 39. Curva de Calibración de ácido maleico a $\lambda=210\text{nm}$, $t_R= 7.0$ min

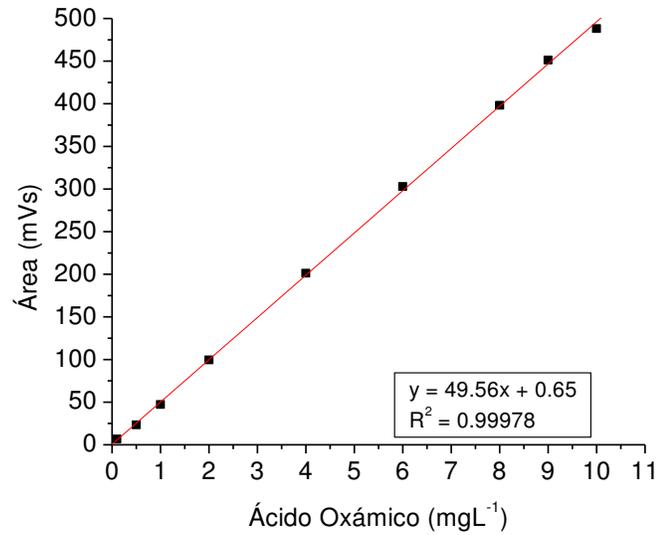


Figura 40. Curva de Calibración de ácido oxámico a $\lambda=210\text{nm}$, $t_R= 8.6$ min

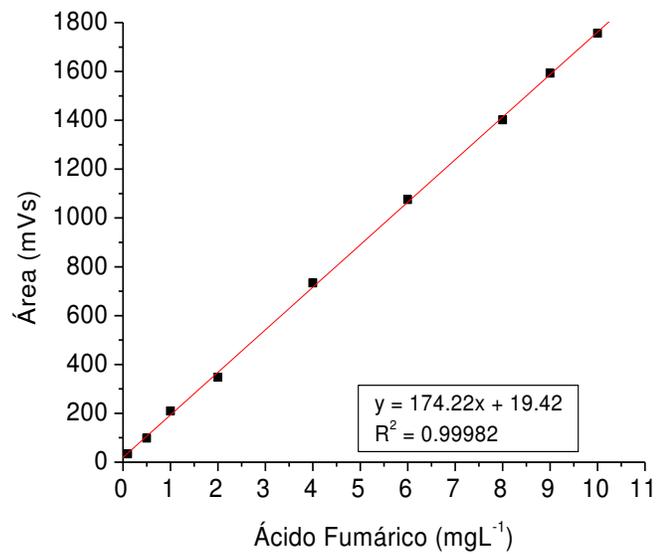


Figura 41. Curva de Calibración de ácido fumárico a $\lambda=210\text{nm}$, $t_R= 15.8$ min.

Tabla XVII. Parámetros analíticos obtenidos de las curvas de calibración de los ácidos carboxílicos.

	Ácido Oxálico	Ácido Maleico	Ácido Oxámico	Ácido Fumárico
Tipo de Columna	Exclusión Iónica			
Tiempo de retención (min)	5.9	7.0	8.6	15.8
Rango lineal (mg L ⁻¹)	0.2-50	0.1-10		
Límite de detección (mg L ⁻¹)	0.04	0.01	0.01	0.02
Límite de cuantificación (mg L ⁻¹)	0.12	0.03	0.04	0.05
CV %	4.30	2.26	2.90	2.70

APÉNDICE 2

EVALUACIÓN DE MATERIALES DE CM PARA LA GENERACIÓN DE H₂O₂

Evaluación de materiales de CM para la generación de H₂O₂

Como primer objetivo específico se planteó evaluar diferentes materiales de CM ya sintetizados por el método de autoensamble orgánico-orgánico, los cuales fueron sintetizados y proporcionados por el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y son empleados como electrodos en celdas de combustible. Esta evaluación se hizo con el objetivo de obtener algún material que favoreciera la RRO por vía de 2 e⁻ y tomar las condiciones de síntesis de este material y de ahí partir para sintetizar el CM en el Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental (LAFEAM) para el desarrollo de EDO.

Se estudiaron 4 materiales, la diferencia entre ellos fue sus condiciones de síntesis las cuales se muestran en la Tabla XVIII y fueron identificados de la siguiente manera: CMO-F1, CMO-F2, CMO-F2f y CMO-D, los materiales F2 fueron sintetizados bajo las mismas condiciones, la diferencia es que el F2f fue funcionalizado.

Tabla XVIII. Reactivos utilizados para la síntesis de CM-CIQA.

Material	Formaldehído	HCl 2M	Funcionalizado
CMO-F1	4.1 mL	12 mL	No
CMO-F2	4.1 mL	8 mL	No
CMO-F2f	4.1 mL	8 mL	Si
CMO-D	12.5 mL	8 mL	No
<small>t_{pp}= Tiempo de pre-polimerización</small>			

El estudio de estos materiales se realizó evaluando la producción de H₂O₂ utilizando como cátodo tela de acero modificada con una pasta de CMO. En la Figura 42 se

presenta una imagen del electrodo de CMO. Se obtuvo un depósito uniforme que cubre completamente la tela y que es estable mecánicamente bajo las condiciones de agitación que se utilizan para la cuantificación de H_2O_2 .



Figura 42. Tela de acero modificada con CM

Las pruebas de producción de H_2O_2 se realizaron en 200 mL de Na_2SO_4 0.1 mol L^{-1} a pH 3, burbujeando oxígeno (99%) 30 min antes y durante toda la electrólisis, se aplicó una densidad de corriente de 100 mA cm^{-2} y se tomaron muestras cada 15 min durante la primera hora y 30 min el resto del tiempo. En la Figura 43 se muestran los resultados obtenidos con estos materiales, el material CMO-D logró producir mayor cantidad de H_2O_2 con el electrodo modificado, acumulando 0.72 mmol L^{-1} en 90 min de electrólisis. Los materiales CMO-F1, CMO-F2, CMO-F2f y lograron acumular como máximo 0.20, 0.02 y 0.24 mmol L^{-1} a diferentes tiempos respectivamente. Es evidente que la funcionalización del material CMO-F2 favorece la producción de H_2O_2 , sin embargo, para este trabajo no se estudió el efecto en la funcionalización de CM para mejorar la electro-generación de H_2O_2 .

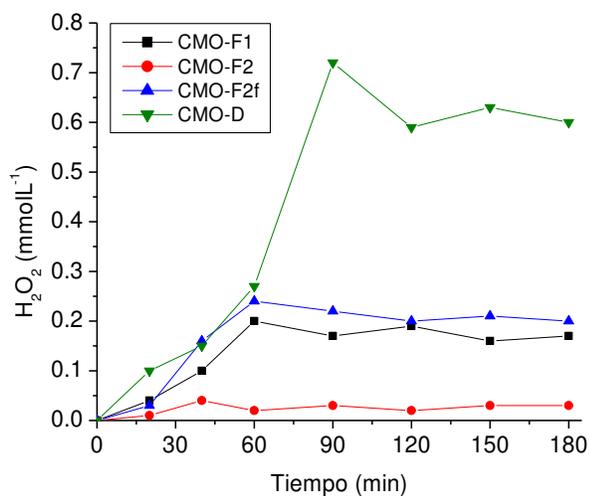


Figura 43. Producción de H₂O₂ utilizando electrodos planos con los materiales CMO-F1, CMO-F2, CMO-F2f y CMO-D, en un medio de Na₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ a pH 3 aplicando 100 mA cm⁻².

El material CMO-D fue el que logró acumular mayor concentración de H₂O₂, por lo tanto, se utilizaron las mismas condiciones de síntesis como punto de partida, con las cuales se obtuvo el material S1.

APÉNDICE 3

RESULTADOS DE DEGRADACIÓN DE AMX CON LOS MATERIALES DE CARBÓN MICROPOROSO

Degradación y mineralización de AMX con los materiales de carbón microporoso

Para evaluar la capacidad de los materiales sintetizados para la degradación de contaminantes orgánicos mediante el proceso electro-Fenton, se realizaron pruebas de degradación de 50 mg L⁻¹ de AMX en una celda electroquímica de 200 mL utilizando como cátodo una tela de acero modificada con el S2 y un ánodo de Pt (4 cm²). Como electrolito soporte se utilizó Na₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ a pH 3 con la adición de Fe²⁺ (0.3, 0.1 y 0.03 mmol L⁻¹) y para el proceso FEFS se utilizó radiación solar. Asimismo, se realizó la degradación de la AMX mediante el proceso de OA sobre el platino, utilizando el mismo sistema con la excepción de la adición del hierro.

A Los experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones para la producción de H₂O₂, es decir, aplicando densidad de corriente constante (100 mA cm⁻²) y potencial constante (E= -0.4 V vs Ag/AgCl), burbujeando oxígeno durante todo el experimento.

Degradación de AMX a densidad de corriente constante

En la Figura 44 se muestra el seguimiento de la degradación de la AMX a corriente constante, se observa que, a lo largo de la reacción de degradación no hay gran diferencia entre el proceso EF (0.1 mmol L⁻¹ de Fe²⁺) y OA, al finalizar la electrólisis se degrada el 96 y 94% de AMX, respectivamente.

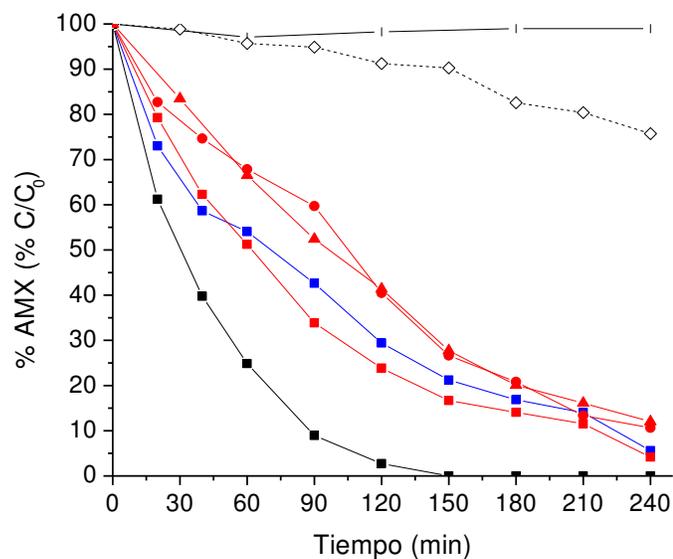


Figura 44. Adsorción (-|-) y degradación de 50 mg L^{-1} de AMX mediante los procesos de Fotólisis (-◇-), OA (-■-), EF- $0.03 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-▲-), EF- $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-■-), EF- $0.3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-●-) y FEFS (-■-) utilizando electrodos de *CM en Na_2SO_4 a pH 3, $j=100 \text{ mA cm}^{-2}$.

Es importante mencionar que esta molécula puede descomponerse mediante fotólisis aplicando radiación solar, sin embargo, el porcentaje que se degrada después de 4 h es apenas del 24 % sin llegar a ser mineralizado, como se demuestra posteriormente con la evaluación del COT. Además, en la prueba de adsorción de AMX sobre el electrodo de S2, la cantidad es despreciable ya que solamente se logró adsorber entre el 2-3% de la concentración inicial de AMX en solución.

Haciendo la comparación del proceso EF añadiendo diferentes concentraciones de Fe^{2+} , se observa que a mayor concentración (0.3 mmol L^{-1}) el porcentaje de degradación disminuye a 89%. Al utilizar esta concentración, se tiene un exceso de hierro en el medio que no reacciona con el H_2O_2 , ya que la cantidad electrogenerada es relativamente baja, por lo tanto, aumenta la posibilidad de que se formen complejos de hierro con los subproductos formados en la degradación del contaminante. Durante los primeros minutos de reacción se observa una coloración verde en la solución que dura a

lo largo de toda la degradación. Por otra parte, al utilizar una concentración menor de Fe^{2+} (0.03 mmol L^{-1}), la degradación también es menor (88%), al utilizar esta concentración se esperaba mejorar la degradación, ya que se ha reportado que utilizando una relación mayor de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ la eficiencia de la reacción de Fenton mejora^{101,102}, sin embargo, debido a la formación de los complejos con los subproductos de reacción, no se observó tal efecto.

Con los resultados obtenidos mediante el estudio realizado a diferentes concentraciones de Fe^{2+} , se eligió la concentración 0.1 mmol L^{-1} para llevar a cabo el proceso de FEFS. Como se aprecia en la Figura 44, se degradó completamente la AMX a los 150 min de reacción. Durante estos experimentos, la formación de complejos fue minimizada al utilizar radiación solar, en donde se observó el color verde solamente durante los primeros 90 min de degradación, lo que indica que estos complejos pueden ser fotodegradados, lo cual favorece la degradación del fármaco en menor tiempo.

Degradación de AMX a potencial de electrodo constante

En la Figura 45 se muestra el seguimiento de la degradación de la AMX a potencial constante, el comportamiento en la degradación de AMX cambió considerablemente para todos los procesos, esto se debe a que, al fijar el potencial, se especifican las condiciones para hacer selectiva la reducción de oxígeno y por ende la generación de H_2O_2 . Lo anterior se ve reflejado en una mayor producción del radical hidroxilo, lo que permite degradar con mayor rapidez la AMX, y a su vez se minimiza el efecto de la oxidación en el ánodo ya que la densidad de corriente que se genera es muy baja.

La velocidad de degradación con los procesos de EF y FEFS se vio incrementada con respecto a los experimentos realizados a corriente constante. Esto se debe a que la cantidad de H_2O_2 generado es mayor y en consecuencia, existe mayor producción de radicales libres provenientes de la reacción de Fenton.

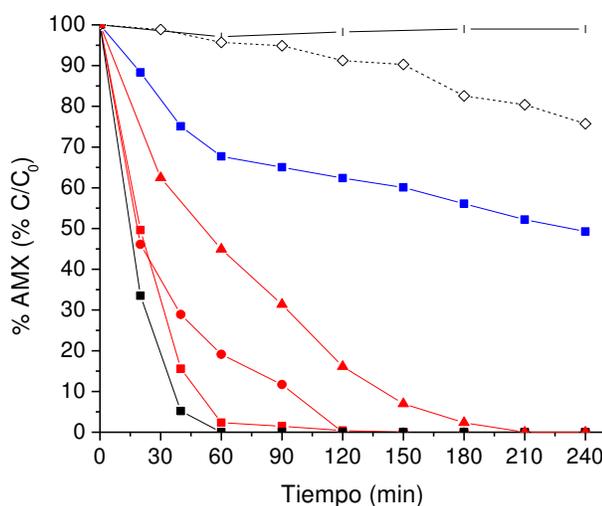


Figura 45. Adsorción (-|-) y degradación de 50 mg L^{-1} de AMX mediante los procesos de Fotólisis (-◇-), OA (-■-), EF- $0.03 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-▲-), EF- $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-■-), EF- $0.3 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ (-●-) y FEFS (-■-) utilizando electrodos de *CM en Na_2SO_4 a pH 3, $E = -0.4 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

Los resultados obtenidos para la degradación de 50 mg L^{-1} de AMX a potencial constante fueron: OA- H_2O_2 51 % en 240 min, 100% con EF (0.3 y 0.1 mmol L^{-1}) en 120 min, EF (0.03 mmol L^{-1}) en 210 min y FEFS en 60 min. Evidentemente, bajo estas condiciones experimentales, el proceso que mayoritariamente contribuye a la degradación de la AMX es el electro-Fenton, ya que se logró la degradación del 100% de la AMX. La degradación más rápida se llevó a cabo con los procesos EF y FEFS ambos con 0.1 mmol L^{-1} de Fe^{2+} . Es apreciable una pequeña diferencia entre ambos procesos, sin embargo, en donde resulta más evidente el efecto de la radiación solar es en la mineralización de la AMX, como se detallará a continuación.

Mineralización de AMX a densidad de corriente constante

En la Figura 46 se muestran los resultados de la mineralización del fármaco a corriente constante para los diferentes procesos. El proceso de OA-H₂O₂ solamente mineraliza 3 % de la carga inicial de COT, sin embargo, al agregar Fe²⁺ (0.1 mmol L⁻¹), la mineralización aumenta a 19%. Por otra parte, al utilizar las concentraciones de 0.3 y 0.03 mmol L⁻¹, la degradación no se favorece y por lo tanto se obtiene muy baja mineralización de 4 y 6% respectivamente. Con el proceso de FEFS la mineralización de la AMX mejoró considerablemente y se logró mineralizar el 37 % de la concentración inicial de COT, esto se debe a que los complejos que se forman con el hierro se descomponen por la acción de la radiación UV proveniente del sol, lo que permite que el ion ferroso este en forma libre para llevar a cabo la reacción de Fenton y del mismo modo las especies coordinantes que formaban los complejos queden libres para ser mineralizados por el radical hidroxilo.

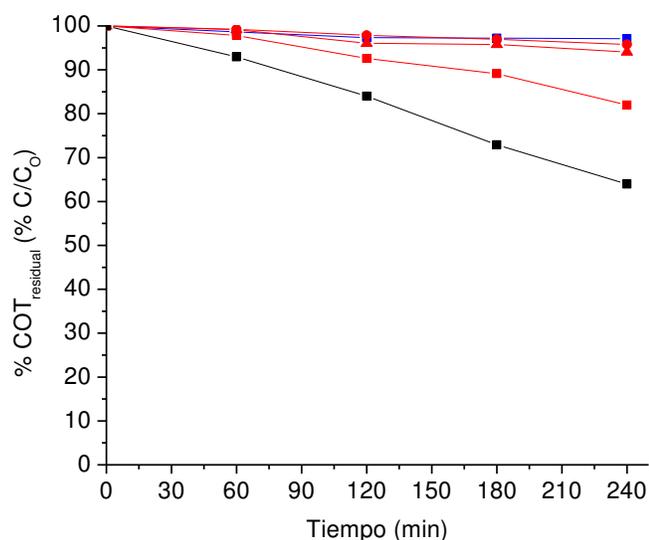


Figura 46. Mineralización de 50 mg L⁻¹ de AMX mediante los procesos de OA (-■-), EF-0.03mmol L⁻¹ Fe²⁺ (-▲-), EF-0.1mmol L⁻¹ Fe²⁺ (-■-), EF-0.3mmol L⁻¹ Fe²⁺ (-●-) y FEFS (-■-) utilizando electrodos de CM en Na₂SO₄ a pH 3, j=100 mA cm⁻².

Mineralización de la AMX a potencial de electrodo constante

En la Figura 47 se muestra la mineralización del antibiótico aplicando potencial constante para los diferentes procesos. Al igual que a corriente constante, el proceso de OA-H₂O₂ solamente mineraliza 3 % de la carga inicial de COT. Para el proceso de EF se obtuvieron los siguientes valores de mineralización: 9% con 0.3 mmol L⁻¹, 12 % con 0.03 mmol L⁻¹ y 19 % con 0.1 mmol L⁻¹ de Fe²⁺. Para el proceso de FEFS, la mineralización se favoreció considerablemente, logrando mineralizar el 78 % del COT inicial. Se puede observar que durante la primera hora no existe gran diferencia entre el proceso de EF y FEFS. Posteriormente, en la segunda hora, cuando se destruyen los complejos de hierro se incrementa la mineralización alcanzando 28%, pero durante las últimas dos horas, el descenso en el COT fue mucho mayor. Esto puede atribuirse a que se encuentran en el medio compuestos orgánicos de menor masa molecular los cuales son fácilmente mineralizados por el efecto de los radicales libres y de la radiación UV.

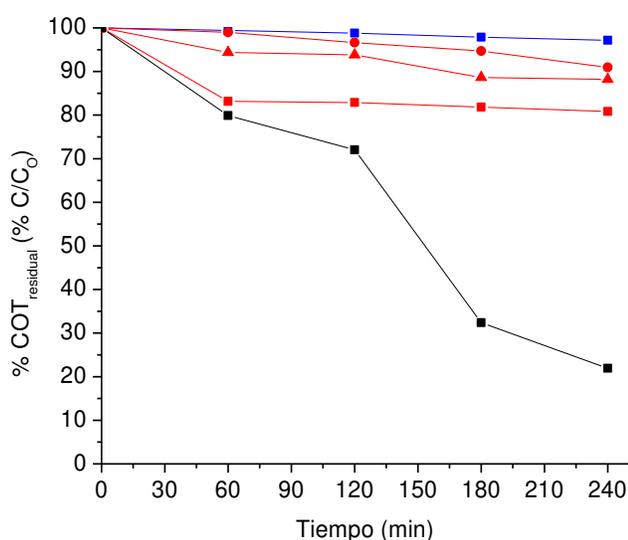


Figura 47. Mineralización de 50 mg L⁻¹ de AMX mediante los procesos de OA (-■-), EF-0.03 mmol L⁻¹ Fe²⁺ (-▲-), EF-0.1 mmol L⁻¹ Fe²⁺ (-■-), EF-0.3 mmol L⁻¹ Fe²⁺ (-●-) y FEFS (-■-) utilizando electrodos de CM en Na₂SO₄ a pH 3, E= -0.4 V vs Ag/AgCl.

Técnicas analíticas y de caracterización de materiales.

Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopía por absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible del espectro se usa ampliamente en la determinación cuantitativa de una gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas. La región UV del espectro electromagnético se encuentra entre 0.6 y 380 nm y esta dividida en 2 regiones: UV lejano que va de 0.6 a 190 nm y el UV cercano de 190 a 380. La región visible, a la que es sensible el ojo humano, se localiza entre los 380 y 780 nm. La absorción de la radiación UV o Visible por moléculas, generalmente se produce por la excitación de los electrones de enlace. La longitud de onda de los máximos de absorción se puede relacionar con los enlaces de las especies absorbentes.

Los métodos espectroscópicos se basan en la capacidad de las sustancias de ABSORBER o EMITIR radiación electromagnética, y tales métodos se pueden emplear para determinar la concentración de un reactivo o producto durante una reacción, por lo tanto, a espectroscopía se basa en la medición de la transmitancia “T” o de la absorbancia “A” de soluciones que contengan analitos de interés, para ello se utilizan celdas transparentes que tienen una longitud de trayectoria de “b” cm. Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Beer:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

En donde (ϵ) es la cte. de proporcionalidad llamada coeficiente de absorción molar, de absortividad o coeficiente de extinción (b) es el paso óptico o anchura de la celda que contiene la muestra (cm) y (c) es la concentración de la especie de la cual se está midiendo la absorbancia (M). La ecuación mencionada es el fundamento de la espectrofotometría, y se cumple para una radiación monocromática que atraviesa una disolución diluida ($\leq 0.01M$), cuando la especie absorbente no participa en un equilibrio que dependa de su concentración.

Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución

La cromatografía de líquidos es la técnica analítica de separación más ampliamente utilizada. El tipo de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) más ampliamente utilizado es la cromatografía de reparto, en la cual la fase estacionaria es un segundo líquido que es inmisible con la fase líquida móvil.

Cromatografía de fase normal y de fase inversa

Con base en las polaridades relativas de las fases móvil y estacionaria, se distinguen dos tipos de cromatografía de reparto. La cromatografía de líquidos que utilizaba fases estacionarias de elevada polaridad, como el agua o el trietilenglicol y como fase móvil un solvente relativamente no polar, como el hexano o el isopropileter se le conoce como cromatografía en fase normal. En la cromatografía en fase inversa, la fase estacionaria es no polar, con frecuencia un hidrocarburo, y la fase móvil es un solvente relativamente polar, como agua, metanol, acetonitrilo o tetrahidrofurano. En la cromatografía en fase normal, el componente menos polar se eluye primero; al aumentar la polaridad de la fase móvil ocasiona una disminución del tiempo de elución. En cambio, con la cromatografía

de fase inversa, los componentes más polares aparecen primero y un aumento de la polaridad de la fase móvil incrementa el tiempo de elución.

La principal ventaja de las separaciones en fase inversa es que el agua se puede utilizar como fase móvil. El agua es barata, no toxica, es un solvente transparente a la radiación UV y compatible con los solutos biológicos. Asimismo, la transferencia de masas es rápida con fases estacionarias no polares, como el equilibrio de solvente después de la elución con gradiente. Los revestimientos más comunes en el interior de las columnas de siloxano son cadenas de C8 (*n*-octilo) o cadenas de C18 (*n*-octildecilo).

Hasta el momento no se conoce por completo el mecanismo por el cual estas superficies retienen moléculas de soluto. Al parecer, el mecanismo de retención es bastante complejo y muy diferente del reparto de la mayor parte de la fase porque la fase estacionaria no polar está anclada a un extremo. Sin considerar con detalle el mecanismo de retención, un revestimiento enlazado se puede tratar como si fuera un líquido ordinario retenido físicamente.

Las polaridades de varios grupos funcionales del analito se incrementan en el orden siguiente: hidrocarburos < éteres < ésteres < cetonas < aldehídos < amidas < aminas < alcoholes. El agua es más polar que cualquier compuesto que contenga alguno de los anteriores grupos funcionales.

Cromatografía de exclusión de iones

La cromatografía de exclusión de iones no es una forma de cromatografía iónica debido a que son especies neutras y no iones los que se separan. En este caso, la fase estacionaria es una resina de intercambio catiónico en su forma ácida y la elución se

lleva a cabo mediante una solución diluida de ácido sulfúrico. La columna analítica va seguida de la columna inhibidora que esta rellena con una resina de intercambio catiónico en la forma de plata. Los iones hidrogeno del eluyente se intercambiaron por los iones plata, que hacen precipitar a los iones cloruro, eliminando así la contribución iónica del eluyente. La forma no disociada de los ácidos del analito se distribuye entre la fase móvil en la columna y el líquido inmovilizado retenido en los poros del relleno. Las constantes de distribución de los diferentes ácidos se relacionan principalmente con el inverso de sus constantes de disociación, aunque otros factores intervienen también en el grado al cual diversas especies están distribuidas entre las dos fases.

La cromatografía de exclusión de iones tiene distintas aplicaciones en la identificación y determinación de especies acidas en distintas muestras, como leche, café, vino y otros productos manufacturados. Las sales de los ácidos débiles también pueden ser analizadas dado que se convierten en sus ácidos correspondientes en presencia de los iones hidrogeno del intercambiador. También se pueden determinar por cromatografía de exclusión de iones las bases débiles y sus sales. En este caso, la columna que se emplea es un intercambiador aniónico en la forma hidróxido.

Carbono Orgánico Total

La medida de la cantidad de materia orgánica se puede establecer directamente a través del carbono orgánico total (TOC). El TOC es una medida más rápida, cuidadosa y directa del contenido orgánico ya que no depende del estado de oxidación inicial de la materia, ni mide otros enlaces orgánicos, como nitrógeno e hidrógeno, o inorgánicos que pueden contribuir en la demanda de oxígeno de la muestra.

El método para determinar el TOC se basa en una oxidación catalítica a 680 °C. Como producto de la combustión se genera agua que se vaporiza y se elimina mediante una posterior condensación. Otro producto de la combustión es el dióxido de carbono (CO_2 , orgánico e inorgánico). Este dióxido de carbono se transporta empleando una corriente de aire y se mide mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR). De esta forma se calcula el TC (Carbono total). El carbono inorgánico (IC), que contempla básicamente el dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico, proceso en el que se forma CO_2 y el cual es analizado por el NDIR. El TOC se puede establecer como la diferencia de los anteriores ($\text{TC} - \text{IC}$).

Difracción de rayos X

El fundamento de las técnicas de difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, esta estructura cristalina está presente en muchos sólidos tanto naturales como artificiales y consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman este sólido en las tres direcciones del espacio.

Sobre esta estructura tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos donde cada uno de los cuales pasará por una serie puntos. Si cogemos uno de estos planos, a una cierta distancia existirá otro plano donde la distribución de puntos que corta será la misma, a la distancia entre estos dos planos se llama distancia interplanar “d”, tendremos infinitos planos paralelos a distancias múltiplos de “d”. Si por dos de estos planos de la estructura se hace incidir un haz de rayos X, se da el siguiente fenómeno: Si el frente de ondas que se difracta por el primer plano lo hace con un ángulo θ , el frente de ondas del segundo plano también se va difractar con un ángulo θ , con esta nueva trayectoria que se

describe si los dos frentes no están en fase ocurre una interferencia destructiva y se anula uno al otro, pero si los dos salen en fase, hay una interferencia constructiva y el haz difractado no se anula y es detectable, esto ocurre cuando la diferencia de recorrido entre los dos frentes es un múltiplo de la longitud de onda λ y matemáticamente: $2d \sin\theta = n\lambda$ (Ley de Bragg), como cada familia de planos tiene una distancia d , vamos a detectar estos planos a diferentes ángulos, y los resultados serán diferentes según la estructura de lo que estemos midiendo, por lo que podemos caracterizar las fases que componen la muestra en base a los diferentes “picos” de detección que son en realidad las reflexiones de los planos de cada fase, para una rápida identificación se tienen tabulados los valores de las diferentes fases en fichas y se comparan con los resultados obtenidos.

Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material, que se encuentra en una longitud de onda de $10^2 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos laser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre 90° , con ayuda de un espectrómetro apropiado. Para evitar la fluorescencia, las longitudes de onda de la excitación se eliminan de una banda de absorción del analito. Las intensidades de las líneas Raman son, cuando mucho, un 0.001% de la intensidad de la fuente. Debido a esto podría parecer más difícil detectar y medir las bandas Raman que las bandas vibracionales en el infrarrojo. Sin embargo, la radiación Raman difundida está en las regiones visible y del infrarrojo cercano, para las cuales ya hay detectores

muy sensibles. En la actualidad, las mediciones de los espectros Raman son casi tan fáciles de hacer como las de los espectros en el infrarrojo.

Los espectros Raman son semejantes a los espectros de infrarrojo en cuanto a que presentan regiones útiles para la detección de grupos funcionales y regiones de “huella dactilar” que permiten identificar compuestos específicos. Los espectros Raman proporcionan más información acerca de ciertos tipos de compuestos orgánicos que los correspondientes espectros de infrarrojo.

Fisorción de Nitrógeno

La adsorción de gases es una herramienta bien establecida para la caracterización de la textura de sólidos porosos y polvos finos. Esta técnica consiste, en poner un material sólido en contacto con un gas (nitrógeno en este caso) e ir incrementando paulatinamente la presión en el sistema, de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del gas en cuestión. A medida que va aumentando la presión, las moléculas de nitrógeno van quedando adsorbidas a la superficie de las partículas sólidas hasta completar una capa monomolecular que las tapiza por completo. Si la presión sigue aumentando, se produce por un lado la adsorción en multicapas y por otro lado el llenado de los poros de menor tamaño, donde tiene lugar la condensación capilar del gas que se transforma en líquido. El estudio de todos estos fenómenos permite determinar por un lado la superficie específica de las partículas sólidas que componen la muestra y por otro lado estudiar la porosidad dentro de un rango muy determinado de tamaños de poro.

Microscopía electrónica de barrido

Los microscopios electrónicos permiten obtener imágenes con una resolución mucho mayor que los microscopios ópticos. Este fenómeno se debe a que la fuente de iluminación utilizada es un haz de electrones, y no luz visible como en el caso de la microscopía óptica, y que las lentes son campos magnéticos capaces de desviar la trayectoria de las partículas cargadas eléctricamente.

El fundamento de la microscopía electrónica consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras. La técnica de preparación de las muestras se denomina “sputtering” o pulverización catódica. Al alcanzar el haz la superficie de la muestra se generan principalmente las siguientes partículas: electrones retrodispersados (e1) y electrones secundarios (e2). El microscopio se encuentra internamente equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman en las siguientes imágenes y datos:

- Detector de electrones secundarios: (SEI – Secondary Electron Image) con los que obtenemos las imágenes de alta resolución.
- Detector de electrones retrodispersados: (BEI – Backscattered Electron Image) Con menor resolución de imagen, pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

M.C. Benjamín Raymundo Garza Campos

Candidato para el Grado de:

Doctor en Ciencias con Orientación en Química Analítica Ambiental

Tesis: Desarrollo de cátodos de carbón mesoporoso para la mineralización de amoxicilina mediante el proceso de foto electro-Fenton.

Campo de estudio: *Química Analítica Ambiental*

Biografía:

Datos personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León el 30 de junio de 1988, hijo de Jesús Garza Sánchez y María Guadalupe Campos Reyes.

Educación: Egresado de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL como Licenciado en Química industrial en 2010 y M.C. en Química Analítica Ambiental en 2014.

Experiencia profesional: Químico analista y de servicio técnico en Equimsa de septiembre de 2010 a marzo de 2011, analista de control de calidad en CIA. Topo Chico S.A. de C.V. de abril de 2011 a enero de 2012, Químico Jr. en el área de investigación y desarrollo en Valspar Aries Coatings de enero de 2014 a enero de 2015.

Experiencia Docente: Catedrático en la carrera de Ingeniería Química de la UANL de agosto de 2015 a septiembre de 2016 y actualmente catedrático de bachillerato en la Universidad Tecmilenio.

REFERENCIAS

-
- ¹ Blog enfocado en la contaminación ambiental <http://contaminacion-ambiente.blogspot.com/> última vez consultado el 20 de Enero de 2017 a las 12:50p.m.
- ² Koenig S., Huertas D and Fernández P. Legacy and emergent persistent organic pollutants (POPs) in NW Mediterranean deep-sea organisms. *Science of the total Environment*, **2013**, 443, 358-366.
- ³ Dimitrakopoulou D., Rethemiotaki I., Frontistis Z., Xekoukoulotakis N. P., Venieri D. and Mantzavinos D. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environmental Management*, **2012**, 98, 168-174.
- ⁴ Homem V., Alves A. and Santos L. Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 220, 35-44.
- ⁵ Elmolla E. S. and Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination*, **2010**, 252, 46-52.
- ⁶ Elmolla E. S. and Chaudhuri M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 173, 445-449.
- ⁷ Ramírez C., Saldaña A., Hernández B., Acero R., Guerra A., Garcia-Segura S., Brillas E. and Peralta-Hernández J.M. Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2013**, 19, 571-579.

-
- ⁸ Khataee A.R., Zarei M., Fathinia M., Khobnasab-Jafari M. Photocatalytic degradation of an anthraquinone dye on immobilized TiO₂ nanoparticles in a rectangular reactor: Destruction pathway and response surface approach, *Desalination*, **2011**, 268,126-133.
- ⁹ Özcan A., Sahin Y., Savas Koparal A. and Oturan, M.A. Carbon sponge as a new material for the electro-Fenton process. Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye Basic Blue 3 in aqueous medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2008**, 616, 71-78.
- ¹⁰ Panizza M. and Oturan M.A. Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. *Electrochimica Acta*, **2011**, 56, 7084-7087.
- ¹¹ Ruiz E. J., Arias C., Brillas E., Hernández-Ramírez A., Peralta-Hernández J. M. Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode, *Chemosphere*, **2011**, 82, 495–501.
- ¹² Ruiz E. J., Hernández-Ramírez A., Peralta-Hernández J. M., Arias C., Brillas E. Application of solar photoelectro-Fenton technology to azo dyes mineralization: Effect of current density, Fe²⁺ and dye concentrations, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 171, 385-392.
- ¹³ Xia G., Lu Y. and Xu H. Electrogenation of hydrogen peroxide for electro-Fenton via oxygen reduction using polyacrylonitrile-based carbon fiber brush cathode. *Electrochimica Acta*, **2015**, 158, 390–396.
- ¹⁴ Lei M., Yang T. Z., Wang W. J., Huang K., Zhang R., Fu X. L., Yang H. J., Wang Y. G. and Tang W. H. Self-assembled mesoporous carbon sensitized with ceria nanoparticles as durable catalyst support for PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 205-211.
- ¹⁵ Zhang W., Qiao D., Pan J., Cao Y., Yang H., Ai X. A Li⁺-conductive microporous carbon–sulfur composite for Li-S batteries, *Electrochimica Acta*, **2013**, 87,497–502.

-
- ¹⁶ Kyzas G. Z., Deliyanni E. A., Lazaridis N. K. Magnetic modification of microporous carbon for dye adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2014**, 430, 166-173.
- ¹⁷ Youa J., Santoro C., Greenman J., Melhuish C., Cristiani P., Li B., Ieropoulos I. Micro-porous layer (MPL)-based anode for microbial fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 21811–21818.
- ¹⁸ Viva F. A., Bruno M. M., Franceschini E.A., Thomas Y. R. J, Ramos -Sanchez G., Solorza-Feria O. and Corti H. R. Mesoporous carbon as Pt support for PEM fuel cell. *international journal of hydrogen energy*, **2014**, 39, 8821-8826.
- ¹⁹ Milan Momcilovic M., Stojmenovic M., Gavrilov N., Pasti I., Mentus S. and Babi´ B. Complex electrochemical investigation of ordered mesoporous carbonsynthesized by soft-templating method: charge storage andelectrocatalytical or Pt-electrocatalyst supporting behavior. *Electrochimica Acta*, **2014**, 125, 606–614.
- ²⁰ Kümmerer K. and Henninger A. Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. *Clinical Microbiology Infection*, **2003**, 9, 1203-1214.
- ²¹ Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment, A review, Part I. *Chemosphere*, **2009**, 75, 417–434.
- ²² Keisuke-Ikehata K., Naeimeh-Jodeiri N., and Mohamed-Gamal E. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and Engineering*, **2007**, 28, 353–414.
- ²³ Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R. M. and Guwy A. L. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research*, **2008**, 42, 3498–3518.

-
- ²⁴ Schreiber F. and Szewzyk U. Environmentally relevant concentrations of pharmaceuticals influence the initial adhesion of bacteria. *Aquatic Toxicology*, **2008**, 87, 227–233.
- ²⁵ Arslan Alaton I., Dogruel S. and Gerone B. G. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. *Journal of Environmental Management*, **2004**, 73, 155–163.
- ²⁶ Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment, A review, Part II. *Chemosphere*, **2009**, 75, 435–441.
- ²⁷ Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, **2002**, 131, 5–17.
- ²⁸ Glaze W.H., Kang J.W. and Chapin D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science and Technology*, **1987**, 9, 335-352.
- ²⁹ Andreozzi R., Caprio V., Insola A. and Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, **1999**, 53, 51-59.
- ³⁰ Guohua Chen. Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **2004**, 38, 11-41
- ³¹ Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M.A., Giménez J. and Esplugas, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**, 47, 219-256.
- ³² Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J. and Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, **2009**, 147, 1-59.
- ³³ Martínez-Huitle C. A. and Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2009**, 87, 105-145.

-
- ³⁴ Ahmed B., Limem E., Abdel-Wahab A. and Nasr B. Photo-Fenton treatment of actual agro-industrial wastewaters, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**, 50, 6673-6680.
- ³⁵ Domènech X., Jardim W. y Litter M. (2001) *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Ediciones CIEMAT, Madrid, 3-26.
- ³⁶ Michaud P.A., Panizza M., Ouattara L., Diaco T., Foti G. and Comninellis C. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2003**, 33, 151-154.
- ³⁷ Zhu X., Tong M., Shi S., Zhao H. and Ni J. Essential Explanation of the Strong Mineralization Performance of Boron-Doped Diamond Electrodes, *Environmental Science and Technology*, **2008**, 42, 4914-4920.
- ³⁸ Panizza M. and Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, **2009**, 109, 6541-6569.
- ³⁹ Zhou M, Särkkä, H. and Sillanpää M. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. *Separation and Purification Technology*, **2011**, 78, 290-297.
- ⁴⁰ Marselli B., Garcia-Gomez J., Michaud P.-A., Rodrigo M.A. and Comninellis C. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electrochemical Society*, **2003**, 150, 79-83.
- ⁴¹ Hammami S., Bellakhal N., Oturan N., Oturan M. A. and Dachraoui M. Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated $\bullet\text{OH}$ radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study, *Chemosphere*, **2008**, 73, 678-684.

-
- ⁴² García-Segura S. and Brillas E. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode, *Water Research*, **2011**, 45, 2975-2984.
- ⁴³ Panizza M., Brillas E. and Comninellis C. Application of Boron-Doped Diamond electrodes for wastewater treatment, *Journal of Environmental Engineering and Management*, **2008**, 18, 139–153.
- ⁴⁴ Brillas E., Sirés I., and Oturan M.A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chemical reviews*, **2009**, 109, 6570-6631.
- ⁴⁵ Ramírez J., Godínez L.A., Méndez M., Meas Y. and Rodríguez F. Heterogeneous photo-electro-Fenton process using different iron supporting materials, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2010**, 40, 1729–1736.
- ⁴⁶ Panizza M. and Cerisola G. Electrochemical generation of H₂O₂ in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air, *Electrochimica Acta*, **2008**, 54, 876–878.
- ⁴⁷ Cruz-González K., Torres-López O., García-León A., Guzmán-Mar J.L., Reyes-Hinojosa L., Hernández-Ramírez A. and Peralta-Hernández J.M. Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chemical Engineering Journal*, **2010**, 160, 199-206.
- ⁴⁸ Isarain-Chávez E., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Rodríguez R.M., Garrido J.A. and Brillas E. Mineralization of the drug beta-blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using an air-diffusion cathode for H₂O₂ electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe²⁺ regeneration, *Applied Catalysis B -Environmental*, **2010**, 96, 361-369.
- ⁴⁹ Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., Rodríguez R.M., Garrido J.A. and Brillas E. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban, *Electrochimica Acta*, **2007**, 52, 5493-5503

-
- ⁵⁰ Isarain-Chavez E., Cabot P.L., Centellas F., Rodríguez R.M., Arias C., Garrido J.A. and Brillas Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of the drug beta-blocker propranolol using a Pt anode: Identification and evolution of oxidation products, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 185, 1228–1235.
- ⁵¹ Dirany A., Sirés I., Oturan N., Özcan A. and Oturan M.A. Electrochemical treatment of the antibiotic sulfachloropyridazine: Kinetics, reaction pathways, and toxicity evolution, *Environmental Science and Technology*, **2012**, 46, 4074-4082.
- ⁵² Flox C., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Cabot P.-L., Centellas F., Arias C. and Brillas, E. Mineralization of herbicide mecoprop by photoelectro-Fenton with UVA and solar light. *Catalysis Today*, **2007**, 129, 29-36
- ⁵³ Skoumal M., Rodríguez R.M., Cabot P.L., Centellas F., Garrido J.A., Arias C. and Brillas E. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes, *Electrochimica Acta*, **2009**, 54, 2077–2085.
- ⁵⁴ Huang Yao-Hui, Shi Yu-Jen and Liu Cheng-Hong. Oxalic acid mineralization by electrochemical oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 188, 188–192.
- ⁵⁵ Almeida L.C., Garcia-Segura S., Bocchi N. and Brillas E. Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. *Applied Catalysis B –Environmental*, **2011**, 103, 21–30
- ⁵⁶ Zhang J. (2001) *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications.*, Springer, London, 89-102. DOI 10.1007/978-1-84800-936-3.
- ⁵⁷ Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J. and Siemieniewska. Reporting Physisortion data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the

Determination of Surface Area and Porosity. International Union of Pure and Applied Chemistry, **1985**, 57, 603-619.

⁵⁸ Liang C., Li Z., and Dai S. Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification. *Angewandte Chemie*, **2008**, 47, 3696 – 3717.

⁵⁹ Mitome T., Hirota Y., Uchida Y. and Nishiyama N. Porous structure and pore size control of mesoporous carbons using a combination of a soft-templating method and a solvent evaporation technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2016**, 494, 180–185.

⁶⁰ Momcilovic M., Stojmenović M., Gavrilov N., Pasti I., Mentus S. and Babica B. Complex electrochemical investigation of ordered mesoporous carbon synthesized by soft-templating method: charge storage and electrocatalytic or Pt-electrocatalyst supporting behavior. *Electrochimica Acta*, **2014**, 125, 606–614.

⁶¹ Wang J., Wu Y., Shi Z. and Wu C. Mesoporous carbon with large pore volume and high surface area prepared by a co-assembling route for Lithium-Sulfur Batteries. *Electrochimica Acta*, **2014**, 144, 307–314.

⁶² Ju J., Bo X., Wang H., Zhang Y., Luhan C. and Guo L. Poly-o-toluidine cobalt supported on ordered mesoporous carbon as an efficient electro catalyst for oxygen reduction. *Electrochemistry Communications*, **2012**, 25, 35–38.

⁶³ Léonard A. F., Gommaes C. J., Piedboeuf M-L., Pirard J. P. and Job N. Rapid aqueous synthesis of ordered mesoporous carbons: Investigation of synthesis variables and application as anode materials for Li-ion batteries. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, 195, 92–101.

⁶⁴ Ryoo R, Joo S. H. and Jun S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *The Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103, 7743-7746.

-
- ⁶⁵ Lee J., Yoon S., Hyeon T., Oha S. M. and Kimb K. B. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. *Chemical Communications*, **1999**, 2177–2178.
- ⁶⁶ Tao G., Zhang L., Chen L., Cui X., Hua Z., Wang M., Wang J., Chen Y. and Shi Y. N-doped hierarchically macro/mesoporous carbon with excellent electrocatalytic activity and durability for oxygen reduction reaction. *Carbon*, **2015**, 86, 108–117.
- ⁶⁷ Mitome T., Uchida Y., Egashira Y. and Nishiyama N. Synthesis of ordered mesoporous carbon films with a 3D porestructure and the electrochemical performance of electrochemical double layer capacitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **2014**, 449, 51–56.
- ⁶⁸ Long D., Qiao W., Zhan L., Liang X. and Ling L. Effect of template and precursor chemistry on pore architectures of triblock copolymer-templated mesoporous carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 121, 58–66.
- ⁶⁹ Xu J., Wang A and Zhang T. A two-step synthesis of ordered mesoporous resorcinol–formaldehyde polymer and carbon. *Carbon*, **2012**, 50, 1807-1816.
- ⁷⁰ Wang Y., Liu Y., Xiang-zhong L., Zeng F. and Liu H. A highly-ordered porous carbon material based cathode for energy-efficient electro-Fenton process. *Separation and Purification Technology*, **2013**, 106, 32–37.
- ⁷¹ Valim R. B., Reis R. M., Castro P. S., Lima A. S., Rocha R. S., Bertotti M. and Lanza M. R. V. Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes modified with tert-butyl-anthraquinone on carbon black support. *Carbon*, **2013**, 61, 236–244.
- ⁷² Barros W. R. P., Reis R. M., Rocha R. S. and Lanza M. R. V. Electrogeneration of hydrogen peroxide in acidic medium using gas diffusion electrodes modified with cobalt (II) phthalocyanine. *Electrochimica Acta*, **2013**, 104, 12– 18.

-
- ⁷³ Silva F. L., Reis R. M., Barros W. R. P., Rocha R. S. and Lanza M. R. V. Electrogeneration of hydrogen peroxide in gas diffusion electrodes: Application of iron (II) phthalocyanine as a modifier of carbon black. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2014**, 722-723, 32–37.
- ⁷⁴ Bañuelos J. A., El-Ghenymy A., Rodríguez F. J., Manríquez J., Bustos E., Rodríguez A., Brillas E. and Godínez L. A. Study of an Air Diffusion Activated Carbon Packed Electrode for an Electro-Fenton Wastewater Treatment. *Electrochimica Acta*, **2014**, 140, 412–418.
- ⁷⁵ Yu F., Zhou M. and Yu X. Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H₂O₂ electro-generation without external aeration. *Electrochimica Acta*, **2015**, 163, 182–189.
- ⁷⁶ Yu X., Zhou M., Ren G. and Ma L. A novel dual gas diffusion electrodes system for efficient hydrogen peroxide generation used in electro-Fenton. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 263, 92–100.
- ⁷⁷ Ay F. and Kargi F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 179, 622–627.
- ⁷⁸ Trovó A. G., Pupo-Nogueira R. F., Agüera A., Fernández-Alba A. R. and Malato S. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process e Chemical and toxicological assessment. *Water Research*, **2011**, 45, 1394-1402.
- ⁷⁹ Sopaj F., Rodrigo M. A., Oturan N., Podvorica F. I., Pinson J. and Oturan M. A. Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 262, 286–294.
- ⁸⁰ Ganiyu S. O., Oturan N., Raffy S., Cretin M., Esmilaire R., Van-Hullebusch E., Esposito G. and Oturan M. A., Sub-stoichiometric titanium oxide (Ti₄O₇) as a suitable ceramic anode for electrooxidation of organic pollutants: A case study of kinetics, mineralization and toxicity assessment of amoxicillin. *Water Research*, **2016**, 106, 171-182.

-
- ⁸¹ Zhang H., Zhou Y., Li C., Chen S., Liu L., Liu S., Yao H. and Hou H. Porous nitrogen doped carbon foam with excellent resilience for self-supported oxygen reduction catalyst. *Carbon*, **2015**, 95, 388-395.
- ⁸² Zhang L., Su Z., Jiang F., Yang L., Qian J., Zhou Y., Lia W. and Hong M. Highly graphitized nitrogen-doped porous carbon nanopolyhedra derived from ZIF-8 nanocrystals as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reactions. *Nanoscale*, **2014**, 6, 6590-6602.
- ⁸³ Song X., Ren H., Ding J., Wang C., Yin X. and Wang H. One-step nanocasting synthesis of sulfur and nitrogen co-doped ordered mesoporous carbons as efficient electrocatalysts for oxygen reduction. *Materials Letters*, **2015**, 159, 280–283.
- ⁸⁴ Wang H., Bo X., Zhang Y. and Guo L. Sulfur-doped ordered mesoporous carbon with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, **2013**, 108, 404– 411.
- ⁸⁵ Wang H. and Kong A. Mesoporous fluorine-doped carbon as efficient cathode material for oxygen reduction reaction. *Materials Letters*, **2014**, 136, 384–387.
- ⁸⁶ Dong Y., Lin H., Zhou D., Niu H., Jin Q. and Qu F. Synthesis of mesoporous graphitic carbon fibers with high performance for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, **2015**, 159, 116–123.
- ⁸⁷ Song X., Ren H., Ding J., Wang C., Yin X. and Wang H. One-step nanocasting synthesis of sulfur and nitrogen co-doped ordered mesoporous carbons as efficient electrocatalysts for oxygen reduction. *Materials Letters*, **2015**, 159, 280-283.
- ⁸⁸ Momčilović M., Stojmenovića M., Gavrilov N., Paštib I., Mentus S. and Babića B. Complex electrochemical investigation of ordered mesoporous carbon synthesized by soft-templating method: charge storage and electrocatalytical or Pt-electrocatalyst supporting behavior, *Electrochimica Acta*, **2014**, 125, 606-614.
- ⁸⁹ Tao G., Zhang L., Chen L., Cui X., Hua Z., Wang M., Wang J., Chen Y. and Shi J. N-doped hierarchically macro/mesoporous carbon with excellent electrocatalytic activity and durability for oxygen reduction reaction, *Carbon*, **2015**, 86, 108-117.

-
- ⁹⁰ Dong Y., Lin H., Zhou D., Niu H., Jin Q. and Qu F. Synthesis of mesoporous graphitic carbon fibers with high performance for supercapacitor, *Electrochimica Acta*, **2015**, 159, 116-123.
- ⁹¹ Ye D., Zhang R., Fu Y., Bu J., Wang Y., Liu B. and Kong J. Co-calcination-derived Pd budded in N-Doped Ordered Mesoporous Graphitic Carbon Nanospheres for Advanced Methanol-tolerant Oxygen Reduction, *Electrochimica Acta*, **2015**, 160, 306-312.
- ⁹² Zhu Z., Cheng F., Hu Z., Niu Z. and Chen J. Highly stable and ultrafast electrode reaction of graphite for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **2015**, 293, 626-634.
- ⁹³ Shim J. and Lee S. Characterization of graphite etched with potassium hydroxide and its application in fast-rechargeable lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **2016**, 324, 475-483.
- ⁹⁴ Fellingner T. P., Hasché F., Strasser P. and Antonietti M. Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon for the Electrocatalytic Synthesis of Hydrogen Peroxide, *Journal of American Chemical Society*, **2012**, 134, 4072.
- ⁹⁵ Dimitrakopoulou D., Rethemiotaki I., Frontistis Z., Xekoukoulotakis N.P., Venieri D. and Mantzavinos D. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis, *J. Environmental Management*, **2012**, 98, 168.
- ⁹⁶ Kanakarajua D., Kockler J., Motti C.A., Glass B.D. and Oelgemöller M. Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**, 166-167, 45.
- ⁹⁷ Benacherine M., Debbache N., Ghoul I. and Mameri Y. Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2017**, 335, 70-77.
- ⁹⁸ Masternak J., Zienkiewicz-Machnik M., Kowalik M., Jabłńska-Wawrzycka A., Rogala P., Adach A. and Barszcz B. Recent advances in coordination chemistry of metal complexes based on nitrogen

heteroaromatic alcohols. Synthesis, structures and potential applications. *Coordination Chemistry Reviews*, **2016**, 327-328, 242-270.

⁹⁹ Xiao T., Zhang S., Li B., Hao X., Redshaw C., Li Y. and Sun W. Ferrous and cobaltous chloride complexes bearing 2-(1-(arylimino)methyl)-8-(1H-benzimidazol-2-yl)quinolines: Synthesis, characterization and catalytic behavior in ethylene polymerization. *Polymer*, **2011**, 52, 5803-5810.

¹⁰⁰ Garza-Campos B., Brillas E., Hernández-Ramírez A., El-Ghenymy A., Guzmán-Mar J. L. and Ruiz-Ruiz E. J. Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis, *Journal of Hazardous Materials*, **2016**, 319, 34.

¹⁰¹ Ammar H., Brahim M., Abdelhédi R. and Samet Y. Enhanced degradation of metronidazole by sunlight via photo-Fenton process under gradual addition of hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2016**, 420, 222-227.

¹⁰² Maryam Fayazi M., Mohammad Ali Taher M., Afzali D. and Mostafavi A. Enhanced Fenton-like degradation of methylene blue by magnetically activated carbon/hydrogen peroxide with hydroxylamine as Fenton enhancer. *Journal of Molecular Liquids*, **2016**, 216, 781-787.