



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y CENTRO DE
QUÍMICA-INSTITUTO DE CIENCIAS**

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Efecto del electrolito soporte en la degradación
electroquímica de amoxicilina empleando electrodos
de diamante dopado con boro y $Ti|IrO_2-SnO_2-Sb_2O_3$**

T E S I S

**Para obtener el grado de:
Maestra en Ciencias Químicas**

Presenta: Ing. Quím. Caroline Itzel Pliego Cerdán

Directora: Dra. Erika Méndez Albores

Codirector: Dr. Miguel Angel González Fuentes





BUAP

A QUIEN CORRESPONDA:

Por este conducto la Comisión Revisora formada por el Dr. Fortino Bañuelos Romero, Dr. Rubén Jonatan Aranda García, Dr. Felipe de Jesús González Bravo y el Dr. Hugo Olvera Vargas, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada "*Efecto del electrolito soporte en la degradación electroquímica de amoxiciclina empleando electrodos de diamante dopado con boro y $Ti|IrO_2-SnO_2-Sb_2O_3$* ", que presenta la alumna **Caroline Itzel Pliego Cerdán** para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los once días del mes de junio del año dos mil veinticuatro.

ATENTAMENTE

Dr. Fortino Bañuelos Romero

Dr. Rubén Jonatan Aranda García

Dr. Felipe de Jesús González Bravo

Dr. Hugo Olvera Vargas

Agradecimientos

- A Dios por permitirme vivir esta etapa y llenarme de fortaleza para continuar en mi formación académica.
- A mi familia, especialmente a mis abuelitos Mercedes y Cirilo por su apoyo y cariño incondicional, a mis papás Yanibeth y Edgar, así como mis hermanos Edgar y Juan por ser una inspiración para continuar preparándome académicamente.
- A la Dra. Erika Méndez Albores y el Dr. Miguel Angel González Fuentes por el apoyo, sus enseñanzas y conocimientos compartidos en la realización de esta investigación.
- Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca de maestría otorgada con número de CVU: 1173999.
- Proyectos VIEP 2022 y 2023
- Al Dr. Patricio J. Espinoza-Montero, por los conocimientos transmitidos, así como los buenos momentos compartidos, gracias por el tiempo invertido y la paciencia en la realización de esta investigación. Es un gran ejemplo de dedicación y vocación por la ciencia.
- Al Grupo de Electroquímica Fundamental y Aplicada (GEFA) de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, por el apoyo económico para la publicación del artículo “Step-by-step guide for electrochemical generation of highly oxidizing reactive species on BDD for beginners” <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1298630>, así como permitirme realizar mi estancia de investigación.
- A mis amigos del GEFA, por su hospitalidad durante mi estancia en Ecuador. En especial al Ing. Diego Bolaños por su apoyo incondicional, sus enseñanzas, su paciencia y por motivarme.
- A mis amigos del laboratorio de química biofísica, por los buenos momentos compartidos. En especial a la Mtra. Arely Quiroz por compartirme de su conocimiento, experiencia y valiosa amistad, así como al Quim. Eduardo García por su motivación y cariño incondicional.

- A los integrantes de la comisión revisora y jurado de este trabajo al: Dr. Aranda García, Dr. Bañuelos Romero, Dr. González Bravo y Dr. Olvera Vargas, por el tiempo invertido en la revisión de esta investigación.
- Al Dr. Felipe de Jesús González Bravo por los análisis de HPLC-MS realizados en el Departamento de Química del CINVESTAV.



OPEN ACCESS

EDITED BY
Citlalli Gaona-Tiburcio,
Autonomous University of Nuevo León,
Mexico

REVIEWED BY
José Luis Tristán Reyes,
Technological University of Pereira,
Colombia
Gabriela Roa Morales,
Universidad Autónoma del Estado de
México, Mexico

*CORRESPONDENCE
Patricio J. Espinoza-Montero,
✉ pespinoza646@puce.edu.ec

These authors have contributed equally
to this work and share first authorship

RECEIVED 22 September 2023
ACCEPTED 07 December 2023
PUBLISHED 04 January 2024

CITATION
Castillo-Cabrera GX, Pliego-Cerdán CI,
Méndez E and Espinoza-Montero PJ
(2024), Step-by-step guide for
electrochemical generation of highly
oxidizing reactive species on BDD
for beginners.
Front. Chem. 11:1298630.
doi: 10.3389/fchem.2023.1298630

COPYRIGHT
© 2024 Castillo-Cabrera, Pliego-Cerdán,
Méndez and Espinoza-Montero. This is an
open-access article distributed under the
terms of the Creative Commons
Attribution License (CC BY). The use,
distribution or reproduction in other
forums is permitted, provided the original
author(s) and the copyright owner(s) are
credited and that the original publication
in this journal is cited, in accordance with
accepted academic practice. No use,
distribution or reproduction is permitted
which does not comply with these terms.

Step-by-step guide for electrochemical generation of highly oxidizing reactive species on BDD for beginners

G. Xavier Castillo-Cabrera^{1†}, Caroline I. Pliego-Cerdán^{2†},
Erika Méndez² and Patricio J. Espinoza-Montero^{1*}

¹Escuela de Ciencias Químicas, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, Ecuador, ²Facultad de Ciencias Químicas, Benemerita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Mexico

Selecting the ideal anodic potential conditions and corresponding limiting current density to generate reactive oxygen species, especially the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), becomes a major challenge when venturing into advanced electrochemical oxidation processes. In this work, a step-by-step guide for the electrochemical generation of $\cdot\text{OH}$ on boron-doped diamond (BDD) for beginners is shown, in which the following steps are discussed: i) BDD activation (assuming it is new), ii) the electrochemical response of BDD (in electrolyte and ferri/ferro-cyanide), iii) Tafel plots using sampled current voltammetry to evaluate the overpotential region where $\cdot\text{OH}$ is mainly generated, iv) a study of radical entrapment in the overpotential region where $\cdot\text{OH}$ generation is predominant according to the Tafel plots, and v) finally, the previously found ideal conditions are applied in the electrochemical degradation of amoxicillin, and the instantaneous current efficiency and relative cost of the process are reported.

KEYWORDS

electrochemical oxidation, highly oxidizing reactive species, sampled current voltammetry, boron-doped diamond, Tafel plot, amoxicillin degradation

1 Introduction

When delving into the wide world of advanced oxidation processes (AOPs), we found an overwhelming amount of information that can be frustrating for a beginner. All these technologies mainly seek the generation of the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) and other highly oxidizing reactive species (HORS) to carry out highly efficient oxidation processes. Advanced electrochemical oxidation (AEO) is one of the most studied AOPs for the oxidation/degradation of organic matter in aqueous media (Martínez-Huitle et al., 2015; Bessegato et al., 2021; Hand and Cusick, 2021; Pierpaoli et al., 2021; Espinoza-Montero et al., 2023). AEO consists of applying a polarization potential to a conductive substrate (metal or semiconductor) to produce HORS, mainly $\cdot\text{OH}$ if possible, on the electrode-solution interface (Ganiyu et al., 2021; Lee et al., 2022; Xu et al., 2023b). One of the most appreciated electrodes for AEO is the boron-doped diamond (BDD) electrode. BDD is a p-type semiconductor due to the chemical nature of boron, as they are impurity/dopant donors, so in thermal equilibrium, there is an imbalance of charge carriers in the valence and conduction bands, with the positive holes being the majority carriers (Yokoya et al., 2005; Yang et al., 2019). As an electrode, BDD is a very versatile material as it has unique electronic properties. It is a non-active electrode; i.e., its chemical structure is not compromised by the

Participación en congresos y simposios

V-Simposio de Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Celebrado en Quito, Ecuador.

01 diciembre 2023

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Pontificia Universidad Católica del Ecuador

Caroline I. Pliego-Cerdán, G. Xavier Castillo-Cabrera, Patricio J. Espinoza-Montero, Erika Méndez

“Electro generación de especies reactivas de oxígeno sobre electrodos BDD y DSA”

Modalidad: Póster

IX Encuentro interno con la calorimetría

Celebrado en la ciudad de Puebla, Puebla, México.

Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

22 de noviembre 2023

Caroline I. Pliego-Cerdán, G. Xavier Castillo-Cabrera, Patricio J. Espinoza-Montero, Erika Méndez

“Método para electrogenerar especies reactivas de oxígeno sobre electrodos BDD y DSA”

Modalidad: Póster

XXVIII Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Celebrado en la ciudad de Puebla, Puebla, México.

Facultad de Ciencias Químicas, el Instituto de Ciencias y Posgrado de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

13 al 16 de noviembre de 2023

Caroline Itzel Pliego Cerdán, Erika Méndez Albores, Miguel Angel González Fuentes

“Efecto del electrolito soporte en la degradación de amoxicilina a través de electrodos BDD y DSA”

Modalidad: Presentación oral

XXXVIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana Electroquímica y el 16th Meeting of the Mexican Section of Electrochemical Society.

Celebrado en la ciudad de Los Mochis, Sinaloa, México.

16 al 20 de octubre 2023.

C.I. Pliego Cerdán, P. J. Espinoza Montero, M. A. González Fuentes*, E. Méndez Albores*

“Efecto del electrolito soporte en la degradación de amoxicilina a través de BDD y $Ti|IrO_2-SnO_2-Sb_2O_3$ ”

Modalidad: Presentación oral

LatinXChem 2023

Caroline I. Pliego-Cerdán, G. Xavier Castillo-Cabrera, Erika Méndez, Patricio J. Espinoza-Montero

16 de octubre 2023

“Step-by-step guide for electrochemical generation of Highly Oxidizing Reactive Species on BDD”

Modalidad: Póster

XXVII Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Celebrado en la ciudad de Puebla, Puebla, México.

Facultad de Ciencias Químicas, el Instituto de Ciencias y Posgrado de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

07 al 10 de noviembre de 2022

Caroline Itzel Pliego Cerdán, Erika Méndez Albores, Miguel Angel González Fuentes

“Evaluación del medio electrolítico y material de electrodo para oxidar en medio acuoso”

Modalidad: Presentación oral

XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana Electroquímica y el 15th Meeting of the Mexican Section of Electrochemical Society.

Celebrado en la ciudad de Puebla, Puebla, México.

10 al 14 de octubre 2022

C.I. Pliego Cerdán, M. A. González Fuentes, A. A. Hernández Santiago, E. Méndez Albores

“Efecto del electrolito sobre la oxidación de amoxicilina empleando DSA y BDD”

Modalidad: Póster

Coloquio Tópicos de Química-Biofísica

04 de febrero 2022

Caroline Itzel Pliego Cerdán

“Electrodos de difusión de gas y su uso en la degradación de antibióticos en medio acuoso”

Modalidad: Presentación oral virtual

Actividades de retribución social

Tallerista en “Laboratorio móvil de electroquímica para pequeños científicos”

Instituto María Montessori

25 abril de 2024

Monitora en el Segundo Congreso Estatal de Ciencia e Ingeniería en Materiales

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

22 al 24 de abril 2024

Tallerista en “Haciendo Química de manera divertida En La Noche de las Estrellas 2023”

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Diciembre 2023

Tallerista en “Puertas abiertas 2022”

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Diciembre 2023

Staff en “XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana Electroquímica y el 15th Meeting of the Mexican Section of Electrochemical Society”

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

10 al 14 de octubre 2022

Tallerista en “Ciencia que Palpita: Educando para la salud del futuro”

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

12 al 15 de noviembre 2022

Símbolos y abreviaturas

AMX	amoxicilina
$\cdot\text{OH}$	radical hidroxilo
DQO	demanda química de oxígeno
BDD	diamante dopado con boro
DSA	ánodo dimensionalmente estable
ROS	especies reactivas de oxígeno
PTAR	plantas de tratamientos de aguas residuales
PAOs	procesos avanzados de oxidación
CVD	deposición de vapor químico
RNO	N,N-dimetil-p-nitrosoanilina
UV-Vis	ultravioleta visible
OER	reacción de evolución de oxígeno

Resumen

El electrolito y el material de electrodo son factores clave que hay que considerar durante la degradación de materia orgánica mediante procesos avanzados de electrooxidación (PAOs). En los PAOs se busca generar especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés) que poseen elevado poder oxidante. La generación de ROS está directamente relacionada con la naturaleza del medio de reacción y ha sido escasamente estudiado a profundidad. En este trabajo se analiza el efecto del electrolito soporte como el Na_2SO_4 , Na_2CO_3 y buffer de fosfato ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$) para evaluar específicamente la participación de los iones SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} en la degradación de amoxicilina (AMX) al electrogenerar especies reactivas sobre dos sustratos electródicos: empleando un electrodo comercial de diamante dopado con boro (BDD) y un ánodo dimensionalmente estable (DSA) de $\text{Ti}|\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ sintetizado en el grupo de trabajo. El trabajo se dividió en las siguientes etapas: **i)** se activó electroquímicamente los electrodo BDD y DSA, **ii)** se evaluó de la respuesta electroquímica de BDD y DSA frente al par redox ferri/ferrocianuro de potasio, **iii)** se construyó las curvas de Tafel empleando voltamperometría de corriente muestreada, en los tres electrolitos propuestos y con el empleo de los dos electrodos (BDD y DSA), con la finalidad de identificar la región de sobrepotencial donde predomine la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), **iv)** se realizó un estudio indirecto de atrapamiento de radicales en la región de sobrepotencial donde se espera la mayor generación de $\cdot\text{OH}$, con base en las curvas de Tafel, **v)** se llevó a cabo la degradación de AMX en las mejores condiciones previamente encontradas. Durante la degradación, se monitoreó la concentración de AMX y la disminución de la demanda química de oxígeno (DQO), **vi)** se realizó un estudio de la identificación de los productos de oxidación de la AMX mediante HPLC-MS, por último, **vii)** se calculó la eficiencia de corriente y costo de operación.

Los resultados arrojaron que para el caso del BDD la constante cinética de mayor remoción de materia orgánica evaluado por DQO ($4.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) se logró en medio de Na_2SO_4 en el sobrepotencial de 1.60 V vs. Ag/AgCl, lo que coincide con la menor pendiente de Tafel en este electrodo (1.308 dec V^{-1}). Este comportamiento

es consistente con el estudio de atrapamiento de radicales, al evaluar la desaparición de RNO ($18.40 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). En cuanto al DSA, la constante cinética de mayor remoción de materia orgánica evaluado por DQO ($6.40 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) se logró en medio de $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$ en el sobrepotencial de 1.20 V, lo que concuerda con la menor pendiente de Tafel (0.974 dec V^{-1}). Cabe señalar que sobre BDD se alcanzó ligeramente una mayor remoción de materia orgánica evaluado por DQO en los tres electrolitos (77.90%, 66.01% y 72.05% en Na_2SO_4 , Na_2CO_3 y $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$, respectivamente) en comparación con DSA (71.30, 47.00 y 91.79% en Na_2SO_4 , Na_2CO_3 y $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$, respectivamente).

La relación del consumo energético en función de la remoción de materia orgánica por DQO, mostró que el empleo de Na_2SO_4 y Na_2CO_3 en BDD resultaron ser los medios electrolíticos más viables en cuanto a costos de operación, mientras que en DSA fue el Na_2SO_4 .

Referente a los productos de oxidación fue posible identificar cuatro posibles productos de degradación.

Palabras clave

Degradación de amoxicilina, efecto del electrolito, especies reactivas de oxígeno, voltamperometría de corriente muestreada, curva de Tafel, diamante dopado con boro, ánodo dimensionalmente estable.

Abstract

The electrolyte and electrode material are key factors to consider during the degradation of organic matter by advanced electrooxidation processes (AOPs). In AOPs, the aim is to generate reactive oxygen species (ROS) that with high oxidative power. The generation of ROS is directly related to the nature of the reaction medium and has been scarcely studied profoundly. In this work, the effect of the supporting electrolyte such as Na_2SO_4 , Na_2CO_3 and phosphate buffer ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$) is analyzed to specifically evaluate the participation of SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} in the degradation of amoxicillin (AMX) by electrogenerating reactive species on two electrode substrates: employing a commercial boron-doped diamond (BDD) electrode and a dimensionally stable anode (DSA) of $\text{Ti}|\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ synthesized in the working group. The work was divided into the following stages: **i)** the BDD and DSA electrodes were electrochemically activated, **ii)** the electrochemical response of BDD and DSA to the ferri/potassium ferrocyanide redox couple was evaluated, **iii)** Tafel curves were constructed using sampled current voltammetry, in the three proposed electrolytes and with the use of the two electrodes (BDD and DSA), in order to identify the overpotential region where the generation of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) predominates, **iv)** an indirect radical trapping study was performed in the overpotential region where the highest generation of $\cdot\text{OH}$ is expected, based on the Tafel curves, **v)** AMX degradation was carried out under the best conditions previously encountered. During degradation, the AMX concentration and the decrease in chemical oxygen demand (COD) were monitored, **vi)** a study of the identification of the oxidation products of AMX by HPLC-MS was carried out, and finally, **vii)** the current efficiency and operating cost were calculated. The results showed that for BDD the highest organic matter removal kinetic constant evaluated by COD ($4.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) was achieved in Na_2SO_4 medium at the overpotential of 1.60 V vs. Ag/AgCl, which coincides with the lowest Tafel slope at this electrode (1.308 dec V^{-1}). This behavior is consistent with the radical trapping study, when evaluating the disappearance of RNO ($18.40 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). As for DSA,

the highest organic matter removal kinetic constant evaluated by COD ($6.40 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) was achieved in $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$ medium at the overpotential of 1.20 V, consistent with the lowest Tafel slope (0.974 dec V^{-1}). It should be noted that slightly higher organic matter removal evaluated by COD was achieved on BDD for the three electrolytes (77.90%, 66.01% and 72.05% in Na_2SO_4 , Na_2CO_3 and $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$, respectively) compared to DSA (71.30, 47.00 and 91.79% in Na_2SO_4 , Na_2CO_3 and $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$, respectively).

The relationship of energy consumption as a function of organic matter removal by COD showed that the use of Na_2SO_4 and Na_2CO_3 in BDD proved to be the most viable electrolytic media in terms of operating costs, while in DSA it was Na_2SO_4 .

With regard to the oxidation products, it was possible to identify four possible degradation products.

Keywords: Amoxicillin degradation, electrolyte effect, reactive oxygen species, sampled current voltammetry, Tafel curve, boron-doped diamond, dimensionally stable anode.

Índice

Introducción.....	i
Planteamiento del problema.....	iii
Objetivos	v
Objetivo general	v
Objetivos específicos	v
Hipótesis.....	vi
Marco teórico.....	1
1.1 Contaminantes emergentes	1
1.2 Antibióticos como contaminantes emergentes	2
1.3 Amoxicilina (AMX)	3
1.4 Procesos Avanzados de Oxidación	5
1.5 Procesos Electroquímicos Avanzados de Oxidación	6
1.6 Mecanismo de Electrooxidación.....	6
1.6.1 Oxidación directa.....	6
1.6.2 Oxidación indirecta.....	10
1.6.3 Especies Reactivas de Oxígeno (ROS).....	10
1.7 Electrodo de Diamante Dopado con Boro (BDD)	15
1.8 Ánodo Dimensionalmente Estable (DSA).....	17
1.9 Ecuación de Nernst y parámetros electroquímicos	19
1.10 Ecuación de Butler-Volmer y Ecuación de Tafel	20
Metodología.....	22
Etapa 1. Caracterización electroquímica de los electrodos BDD y DSA	24
1.1 Cálculo del área electroactiva	24
1.2 Cálculo de parámetros electroquímicos	25

Etapa 2. Evaluación de la respuesta electroquímica en diferentes medios electrolíticos para los electrodos BDD y DSA.....	25
2.1 Determinación de la ventana de potencial.....	26
2.2 Construcción de las curvas de Tafel	26
2.2.1 Voltamperometría de corriente muestreada	26
2.2.2 Curvas de Tafel	26
Etapa 3. Cuantificación de $\cdot\text{OH}$ en diferentes medios electrolíticos aplicando diferentes sobrepotenciales anódicos	27
Etapa 4. Degradación de amoxicilina en diferentes medios electrolíticos aplicando diferentes sobrepotenciales anódicos	28
4.1 Monitoreo de la degradación de amoxicilina (AMX)	28
4.2 Monitoreo de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	28
4.3 Índice de Eficiencia de Corriente (ICE), Consumo Energético y costo	29
4.4 Determinación de los productos de oxidación de la AMX por HPLC-MS ...	29
4.4.1 Extracción de los productos de oxidación	30
Resultados	31
Etapa 1. Caracterización electroquímica de los electrodos BDD y DSA	31
1.1 Cálculo del área electroactiva	31
1.2 Cálculo de parámetros electroquímicos	34
Etapa 2. Evaluación de la respuesta electroquímica en diferentes medios electrolíticos para los electrodos BDD y DSA.....	39
2.1 Determinación de la ventana de potencial.....	39
2.2 Construcción de las curvas de Tafel	41
2.2.1 Voltamperometría de corriente muestreada	41
2.2.2 Curvas de Tafel	42

Etapa 3. Cuantificación de $\cdot\text{OH}$ en diferentes medios electrolíticos aplicando diferentes sobrepotenciales anódicos	45
Etapa 4. Degradación de amoxicilina en diferentes medios electrolíticos aplicando diferentes sobrepotenciales anódicos	47
4.3 Índice de Eficiencia de Corriente (ICE), Consumo Energético y costo	54
4.4 Determinación de los productos de oxidación de la AMX por HPLC-MS ...	56
Conclusiones.....	58
Anexos	61
Anexo A. Síntesis de los electrodos DSA.....	61
Anexo B. Construcción de las curvas de densidad de corriente vs. sobrepotencial	62
Anexo C. Construcción de las curvas de Tafel.....	63
Anexo D. Curvas de calibración de RNO en diferentes medios electrolíticos	64
Anexo E. Curvas de calibración de AMX en diferentes medios electrolíticos.....	65
Anexo F. Curva de calibración de DQO	66
Anexo G. Reactivos empleados	67
Referencias	68

Índice de Tabla

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de la amoxicilina	3
Tabla 2. Presencia de amoxicilina en diferentes cuerpos de agua en diferentes partes del mundo.....	4
Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (Armstrong et al., 2015)	14
Tabla 4. Datos correspondientes a la función I_p vs. $v^{1/2}$	33
Tabla 5. Parámetros electroquímicos (E_{pa} , E_{pc} , ΔE_p , $E^{o'}$, I_{pa}/I_{pc}) en función de $v^{1/2}$ en electrodo BDD	35
Tabla 6. Parámetros electroquímicos (E_{pa} , E_{pc} , ΔE_p , $E^{o'}$, I_{pa}/I_{pc}) en función de $v^{1/2}$ en electrodo DSA	36
Tabla 7. Función voltamperométrica ($i_{pi}/v^{1/2}$ vs. v) con respecto a la velocidad de barrido del electrodo BDD y DSA.....	37
Tabla 8. Ventana de potencial en sentido de oxidación de los electrodos BDD y DSA en distintos medios electrolíticos.....	40
Tabla 9. Curvas de Tafel, su correspondiente pendiente e intervalo de sobrepotencial	42
Tabla 10. Pendientes de Tafel, sobrepotenciales de mayor generación de $\cdot OH$ y constante cinética de desaparición de RNO	45
Tabla 11. Parámetros cinéticos de la degradación de AMX	52
Tabla 12. Constantes de velocidad de desaparición de RNO y DQO de los sobrepotenciales óptimos.....	53
Tabla 13. Parámetros de eficiencia para la electrooxidación de amoxicilina durante una reacción de 6 h.....	55

Tabla 14. Propuesta de productos de oxidación correspondiente a los sobrepotenciales óptimos.....	56
Tabla a1. Concentraciones de los precursores empleados para la síntesis de los electrodos DSA	61
Tabla a2. Reactivos empleados en la metodología de esta investigación	67

Índice de Figuras

Fig. 1 Clasificación de los contaminantes emergentes (Morin-Crini et al., 2022)....	1
Fig. 2 Rutas, vías y riesgo de exposición a antibióticos en el ambiente (Meléndez-Marmolejo et al., 2020b).....	2
Fig. 3. Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)	5
Fig. 4 Esquema de oxidación anódica en la superficie de un electrodo (a) activo, (b) no activo, (c) sub-no-activo (González-Fuentes et al., 2021).	9
Fig. 5 Esquema de la generación de Especies Reactivas de Oxígeno en un electrodo no activo.	12
Fig. 6 Esquema de la generación de Especies Reactivas de Oxígeno en un electrodo activo.	13
Fig. 7 Esquema de la generación de Especies Reactivas de Oxígeno en un electrodo sub-no-activo (Adaptado de la Fig. 4 (González–Fuentes et al., 2021) elaboración propia).....	13
Fig. 8 Ventana de potencial de diferentes electrodos en H ₂ SO ₄ 0.1 M y velocidad de barrido 50 mV s ⁻¹ (Einaga, 2014).	15
Fig. 9 Diagrama metodológico (ΔE_p , diferencia del potencial de pico; E^0 , potencial formal; I_{pa}/I_{pc} , relación de corriente de pico; $\cdot OH$, radical hidroxilo; RNO, N,N-dimetil-p-nitrosoanilina; AMX, amoxicilina; Demanda Química de Oxígeno, DQO; Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia, HPLC).....	22
Fig. 10 Sistema de activación amperométrica del electrodo BDD y DSA	23
Fig. 11 Celda electroquímica empleada para los experimentos electroquímicos..	24
Fig. 12 Esquema de la celda empleada para los experimentos de electrólisis	27
Fig. 13 Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (20 mV s ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹) sobre electrodo BDD Ferricianuro/Ferrocianuro 2mM y su correspondiente función I_p vs. $v^{1/2}$	31

Fig. 14 Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (20 mV s ⁻¹ a 100 mV s ⁻¹) sobre electrodo BDD Ferricianuro/Ferrocianuro 2mM y su correspondiente función I _p vs. v ^{1/2}	32
Fig. 15 Parámetros electroquímicos (ΔE _p , diferencia del potencial de pico; E ^o , potencial formal) en función de v ^{1/2} en electrodos (a) BDD, (b) DSA	34
Fig. 16 Parámetros electroquímicos (a) Relación de corriente de pico (I _{pa} /I _{pc}) en función de v ^{1/2} (b) Función voltamperométrica, (i _{pi} / v ^{-1/2}), en función de la velocidad en electrodos BDD y DSA.	37
Fig. 17 Voltamperometría cíclica en diferentes medios electrolíticos (SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ y PO ₄ ³⁻) a una velocidad de 100 mV s ⁻¹ sobre electrodos (a) BDD, (b) DSA	39
Fig. 18. Voltamperometría de corriente muestreada en diferentes medios electrolíticos (SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ y PO ₄ ³⁻) sobre electrodos (a) BDD, (b) DSA.	41
Fig. 19 Curvas de Tafel en medio de (a) SO ₄ ²⁻ , (c)CO ₃ ²⁻ y (e) PO ₄ ³⁻ sobre electrodo BDD. Curvas de Tafel en medio de (b) SO ₄ ²⁻ , (d) CO ₃ ²⁻ y (f) PO ₄ ³⁻ sobre electrodo DSA.	43
Fig. 20 Atrapamiento de radicales ·OH en medio de (a) SO ₄ ²⁻ , (c)CO ₃ ²⁻ y (e) PO ₄ ³⁻ sobre electrodo BDD. Atrapamiento de radicales ·OH en medio de (b) SO ₄ ²⁻ , (d) CO ₃ ²⁻ y (f) PO ₄ ³⁻ sobre electrodo DSA.	46
Fig. 21 Concentración de AMX durante 360 minutos de electrólisis en medio de (a) SO ₄ ²⁻ , (c)CO ₃ ²⁻ y (e) PO ₄ ³⁻ sobre electrodo BDD. Concentración de DQO durante 360 minutos de electrólisis en medio de (b) SO ₄ ²⁻ , (d) CO ₃ ²⁻ y (f) PO ₄ ³⁻ sobre electrodo BDD.	49
Fig. 22 Concentración de AMX durante 360 minutos de electrólisis en medio de (a) SO ₄ ²⁻ , (c)CO ₃ ²⁻ y (e) PO ₄ ³⁻ sobre electrodo DSA. Concentración de DQO durante 360 minutos de electrólisis en medio de (b) SO ₄ ²⁻ , (d) CO ₃ ²⁻ y (f) PO ₄ ³⁻ sobre electrodo DSA.	50
Fig. 23 Índice de Eficiencia de Corriente (ICE) durante 360 minutos de electrólisis en medio de (a) SO ₄ ²⁻ , (c)CO ₃ ²⁻ y (e) PO ₄ ³⁻ sobre electrodo BDD. ICE durante 360	

minutos de electrólisis en medio de (b) SO_4^{2-} , (d) CO_3^{2-} y (f) PO_4^{3-} sobre electrodo DSA.	54
Fig. a1 Aplicación de diferentes valores de potencial en función del tiempo. (b) Curva de la densidad de corriente con respecto al tiempo como respuesta de los potenciales aplicados. (c) Densidad de corriente al tiempo (τ). (d) Curvas de corriente muestreada vs. sobrepotencial.....	62
Fig. a2 Curvas de Tafel, (b) Pendientes de las curvas de Tafel.....	63
Fig. a3 Absorbancia con respecto a la concentración de RNO en diferentes medios electrolíticos (a) SO_4^{2-} , (b) CO_3^{2-} y (c) PO_4^{3-}	64
Fig. a4 Absorbancia con respecto a la concentración de AMX en diferentes medios electrolíticos (a) SO_4^{2-} , (b) CO_3^{2-} y (c) PO_4^{3-}	65
Fig. a5 Absorbancia con respecto a la concentración de DQO.....	66

Introducción

La demanda de agua crece constantemente junto con el crecimiento poblacional, el aumento de la frontera agrícola, el desarrollo tecnológico, etc. Sin embargo, luego de su uso este recurso es descargado, en muchos de los casos, sin un tratamiento previo, provocando la desaparición de la flora y fauna acuática de los efluentes naturales receptores. Las principales causas de contaminación del agua a nivel global son: descargas industriales, descargas domésticas, descargas agrícolas y descargas ganaderas. La mayoría de las descargas contienen contaminantes de preocupación emergentes (CPE), su presencia en el ambiente pasa desapercibida por su baja concentración, sin embargo, son altamente persistentes, bioacumulables y muy solubles en agua (Meléndez-Marmolejo et al., 2020a).

En la categoría de los CPE se encuentran los fármacos, dentro de los cuales, destacan los antibióticos ya que su presencia en el medio ambiente representa un grave riesgo para la salud humana y los ecosistemas en general. Uno de los antibióticos que ha sido detectado en aguas superficiales es la AMX que es un β -lactámico ampliamente utilizado como antibiótico de primera línea para el tratamiento de infecciones bacterianas, de consumo humano y veterinario.

Debido a que este tipo de contaminantes no pueden ser degradados por métodos convencionales en las plantas de tratamientos de aguas residuales (PTAR), se han desarrollado múltiples alternativas con la finalidad de eliminarlos de manera eficiente, dentro de las que destaca los procesos avanzados de oxidación, cuya característica es la producción *in situ* del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) como principal agente oxidante. Este radical libre es un agente altamente oxidante (2.7 V vs. ENH), únicamente superado por el flúor (3.03 V vs. ENH), que oxida de manera no selectiva a la materia orgánica (Armstrong et al., 2015).

Además del $\cdot\text{OH}$, existen varias especies oxidantes que contribuyen al proceso de oxidación, denominadas especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés), cuyo grado de oxidación estará en función de la naturaleza del electrolito

soporte, por ej., cuando el electrolito es sulfatos este puede reaccionar con los $\cdot\text{OH}$ electrogenerado y formar el ion radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) y el anión persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$); en medio de carbonatos como electrolito se puede generar el ion radical carbonato ($\text{CO}_3^{\cdot-}$); en medio de fosfatos como electrolito se puede formar los radicales fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$, HPO_4^{\cdot}) e iones radical fosfato ($\text{HPO}_4^{\cdot-}$, $\text{PO}_4^{\cdot 2-}$) (Ganiyu et al., 2021; Mártire & Gonzalez, 2001; Neta et al., 1988). Todas estas especies contribuyen significativamente en la oxidación indirecta de contaminantes orgánicos, aumentando la cinética de remoción de materia orgánica mediante DQO (Xie et al., 2022).

Por otro lado, el análisis de Tafel es útil para evaluar el intervalo de potencial en el cual la cinética de una reacción electroquímica es predominante, sin embargo, existen pocos estudios que aborden la influencia del electrolito desde el punto de vista cinético. Butrón et al., 2007 y Kapałka et al., 2008 demostraron que en medio de NaCl y HClO_4 , el análisis de Tafel presenta dos pendientes definidas que corresponden al intervalo de potencial donde cada una de las reacciones son predominantes. Para nuestro interés, en esta investigación se propone evaluar la influencia del electrolito soporte (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) a través del análisis de Tafel y así identificar el potencial óptimo para generar ROS antes de que favorezca la evolución de oxígeno (OER), empleando los electrodos BDD y DSA ($\text{Ti}|\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$) desarrollado en el grupo de trabajo, y posteriormente en las mejores condiciones llevar a cabo la electrooxidación de AMX como molécula orgánica modelo.

Planteamiento del problema

En los últimos años los contaminantes de preocupación emergentes (CPE), han causado gran interés en la comunidad científica, debido a que estas sustancias no están sujetas a una regulación ambiental específica, y a pesar de que sus concentraciones sean bajas, en la escala de $\mu\text{g L}^{-1}$ y ng L^{-1} , pueden tener potenciales efectos adversos en la salud humana y en los ecosistemas (Meléndez-Marmolejo et al., 2020b).

Los antibióticos son fármacos considerados contaminantes emergentes, empleados para el tratamiento de enfermedades bacterianas de uso humano y veterinario. Dentro de las 10 clases de antibióticos más importantes se encuentran los β -lactámicos, los cuales representan del 50 al 70% del consumo mundial de antibióticos, siendo éste entre 100,000 y 200,000 T por año, en donde únicamente del 25 al 30% es metabolizado, y lo restante se excreta esencialmente de forma inalterada en heces y orina (Längin et al., 2009).

En consecuencia, se han detectado con frecuencia antibióticos en los efluentes de las PTAR, lodos secundarios y biosólidos, aguas superficiales, aguas subterráneas, agua potable, suelos y sedimentos. Su presencia genera diversos efectos ambientales tales como toxicidad para algunos animales como peces e invertebrados, la disminución de la diversidad microbiana, la inmunidad de bacterias patógenas, efectos en los microorganismos de los biorreactores biológicos y desestabilización de los lodos activados en las PTAR (Meléndez-Marmolejo et al., 2020b). Por otro lado, respecto a las afecciones en la salud humana, genera estrés oxidativo, daño celular, efectos teratogénicos, endocrinos, hepatotoxicidad y resistencia a los antimicrobianos, siendo esta última la causa de 700,000 muertes al año en todo el mundo, por lo que, si no se toman las medidas adecuadas este valor podría crecer hasta los 10 millones anuales en 2050 (Felis et al., 2020).

La AMX pertenece a las penicilinas, el grupo más importante de los β -lactámicos, que ha sido encontrada en efluentes de aguas residuales de hospitales, en PTAR y en aguas superficiales. La AMX es un carcinógeno y mutágeno potencial, observándose los efectos adversos a dosis elevadas, así mismo, su presencia ha provocado alergias extremas a algunas especies sensibles como las algas frescas, el plancton, los micro y macrófitos y los peces (Aryee et al., 2022; Långin et al., 2009; Sodhi et al., 2021). Por lo tanto, la falta de regulación de este contaminante, así como un mal manejo de sus desechos y su deficiente degradación en los tratamientos de agua es una problemática global.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar los parámetros electroquímicos para la degradación de amoxicilina sobre un electrodo de diamante dopado con boro y sobre un electrodo dimensionalmente estable en diferentes medios electrolíticos (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 y $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$).

Objetivos específicos

- Evaluar la respuesta electroquímica del BDD y del DSA en diferentes medios electrolíticos (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 y $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$) mediante voltamperometría cíclica, voltamperometría de corriente muestreada y curvas de Tafel.
- Cuantificar, sobre BDD y DSA, la producción de radicales hidroxilos de manera indirecta mediante su atrapamiento en (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 y $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$) aplicando diferentes potenciales anódicos seleccionados con base en las curvas de Tafel.
- Degradar amoxicilina sobre BDD y DSA, aplicando las mejores condiciones operacionales previamente encontradas y monitorear la degradación mediante espectrofotometría UV-Vis y demanda química de oxígeno.
- Calcular las velocidades de remoción de amoxicilina y demanda química de oxígeno, así como el índice de eficiencia de corriente, consumo energético y relación consumo energético y remoción de DQO.
- Identificar los productos de electrooxidación de amoxicilina por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas.

Hipótesis

El análisis del sobrepotencial donde se genera la mayor producción de $\cdot\text{OH}$ sobre cualquier electrodo evaluado (BDD o DSA) y en un medio electrolítico en particular (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 y buffer de $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$) permite alcanzar la máxima eficiencia de corriente, así como encontrar la mayor constante de velocidad donde se optimiza la degradación de cualquier contaminante en un proceso electroquímico.

1. Marco teórico

1.1 Contaminantes emergentes

Los contaminantes de preocupación emergentes (CPE) son compuestos de diverso origen y naturaleza química (Fig. 1), cuya distribución y concentración no es significativa, por lo que su presencia pasa inadvertida en el medio ambiente. Actualmente no existe ninguna normativa para este tipo de contaminantes que exija el control o la notificación pública de su presencia en el suministro de agua o aguas residuales. Debido a su alta solubilidad en agua y poca biodegradación, los contaminantes emergentes no están incluidas en las redes de monitoreo ambiental de rutina y no todas las PTAR son capaces de tratar estos compuestos. Es así como estas sustancias químicas son descargadas al ambiente representando un potencial riesgo e impacto a la salud humana y al medio ambiente. (Morin-Crini et al., 2022).

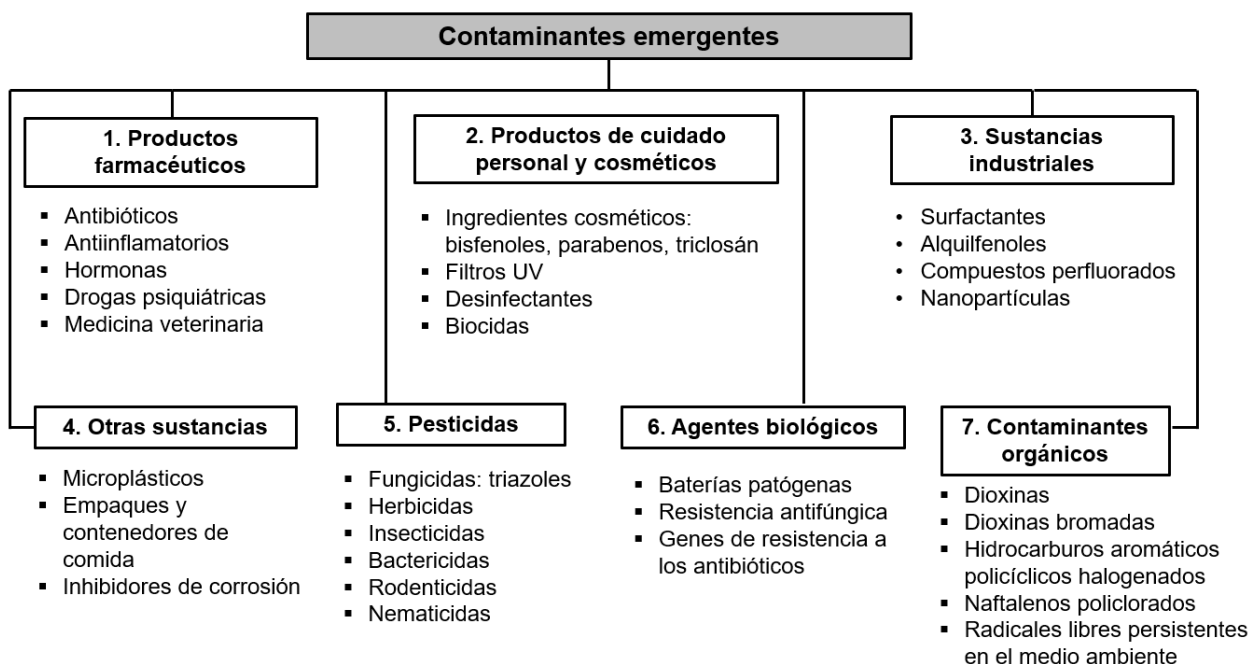


Fig. 1 Clasificación de los contaminantes emergentes (Morin-Crini et al., 2022).

1.2 Antibióticos como contaminantes emergentes

Los antibióticos son fármacos empleados para el tratamiento de enfermedades bacterianas, de uso humano y veterinario. Estos compuestos se liberan en el ambiente a través de residuos industriales, residuos de hospitales, descargas PTAR, heces y orina, fármacos no utilizados desechado, etc. Aunado a eso, estos compuestos son relativamente recalcitrantes e inclusive algunos se muestran resistentes a la biodegradación. Los cuerpos de agua superficiales son los más susceptibles a la contaminación, alcanzando en ocasiones concentraciones similares a las aguas residuales, además, el agua de los mantos freáticos y el suelo se han visto afectados.

Dentro de las consecuencias de exposición de estos antibióticos en el ambiente, se ha reportado que en mujeres embarazadas y niños muestra un modelo de transmisión de microbiota, maduración y perturbación en la vida temprana y posibles efectos sobre el metabolismo. Por otro lado, las bacterias al estar en contacto continuo con los antibióticos activan genes de resistencia y éstos se pueden transferir entre bacterias ambientales y patógenas a las siguientes generaciones, Fig. 2 (Meléndez-Marmolejo et al., 2020b).

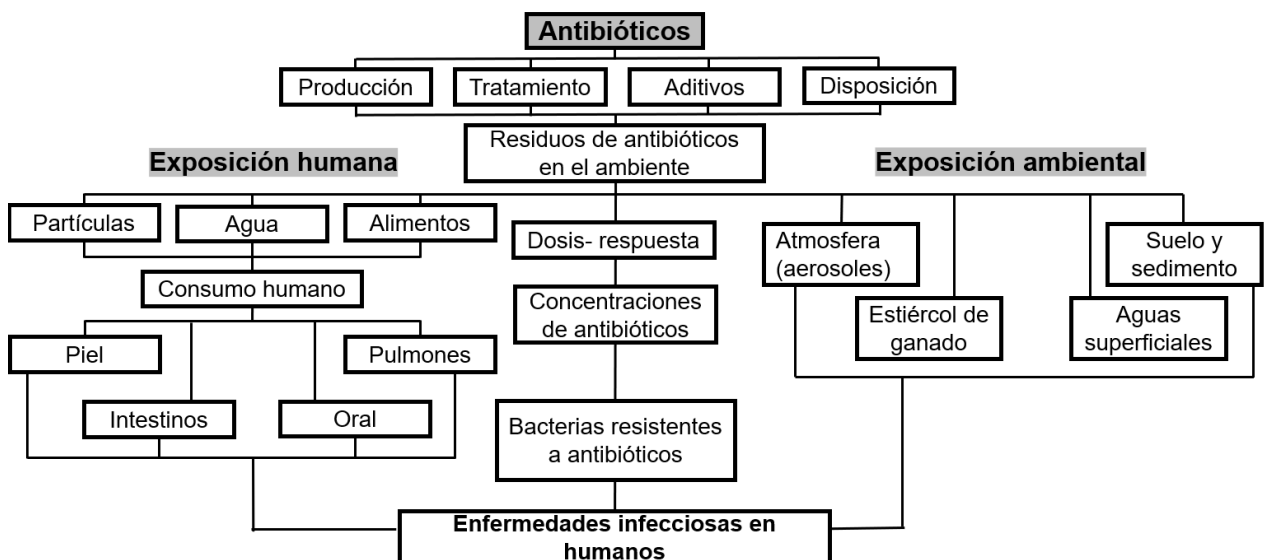
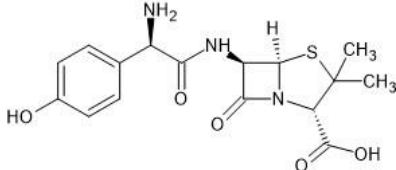


Fig. 2 Rutas, vías y riesgo de exposición a antibióticos en el ambiente (Meléndez-Marmolejo et al., 2020b).

1.3 Amoxicilina (AMX)

La estructura química de la amoxicilina (AMX) tiene propiedades anfóteras debido a la presencia de grupos funcionales, Tabla 1 (Aryee et al., 2022).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de la amoxicilina

Propiedades fisicoquímicas de la amoxicilina	
Estructura química	
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S
Masa molar	365.404 g mol ⁻¹
Solubilidad	Poco soluble en agua, etanol y metanol. Soluble en benceno, acetato de etilo, cloroformo, éter dietílico y acetonitrilo, y presenta alta solubilidad en hidróxido solución alcalina.
Punto de fusión	194 °C
pKa	2.68 (-COOH) 7.49 (-NH ₂) 9.63 (ph-OH)
Log Kow	0.87

Kow= coeficiente de partición

La AMX es empleada para tratar infecciones respiratorias, urinarias, gastrointestinales y cutáneas. De igual manera, se utiliza en la prevención de enfermedades animales y promotora del crecimiento en animales veterinarios. La dosis diaria prescrita oscila entre 750 y 2.25 mg por día, que es superior a la de otros antibióticos. La tasa de degradación metabólica es baja, de casi el 80% excretado por orina y heces, por lo que se espera que sea uno de los principales antibióticos secretados en las aguas residuales (Sodhi et al., 2021). Este contaminante emergente ya ha sido detectado en diferentes cuerpos de agua, en el

rango de ng L⁻¹ a mg L⁻¹, la Tabla 2 muestra la incidencia de AMX en diferentes partes del mundo.

Tabla 2. Presencia de amoxicilina en diferentes cuerpos de agua en diferentes partes del mundo.

País	Cuerpo de agua	Concentración / ng L ⁻¹	Referencia
Australia	Efluente de hospital	900	(Elizalde-Velázquez et al., 2016)
España		900	
Australia		280	
Australia		30	
Australia		50	
Italia	PTAR	4.74	(Elizalde-Velázquez et al., 2016)
Italia		4.68	
Italia		4.68	
Italia		120	
Italia		15	
Italia		25	
Reino Unido		56-60	
Reino Unido		39-49	(Sodhi et al., 2021)
Reino Unido		198-245	
España		200	(Elizalde-Velázquez et al., 2016)
España		200	(Elizalde-Velázquez et al., 2016)
China	Agua superficial	786.40	(Sodhi et al., 2021)
China		90.97	
Brasil		< 0.46-1.284	(Meléndez-Marmolejo et al., 2020b)
España	Efluente urbano	1670	(Elizalde-Velázquez et al., 2016)
China		3380	(Sodhi et al., 2021)

1.4 Procesos Avanzados de Oxidación

Los contaminantes emergentes permanecen en los efluentes de las PTAR que posteriormente se vierten a las aguas superficiales, ya que el tratamiento físico y biológico convencional solo puede eliminar parcialmente estas sustancias. De esta manera, la aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) proporcionan una alternativa viable y eficaz para su degradación y/o eliminación. Estos procesos están basados en la generación *in situ* de ROS altamente oxidante como el $\cdot\text{OH}$ (principalmente, pero no exclusivamente) que participan en la oxidación de contaminantes orgánicos, incluso hasta su total mineralización. Además, los PAOs son métodos respetuosos con el medio ambiente (Brillas & Martínez-Huitile, 2015).

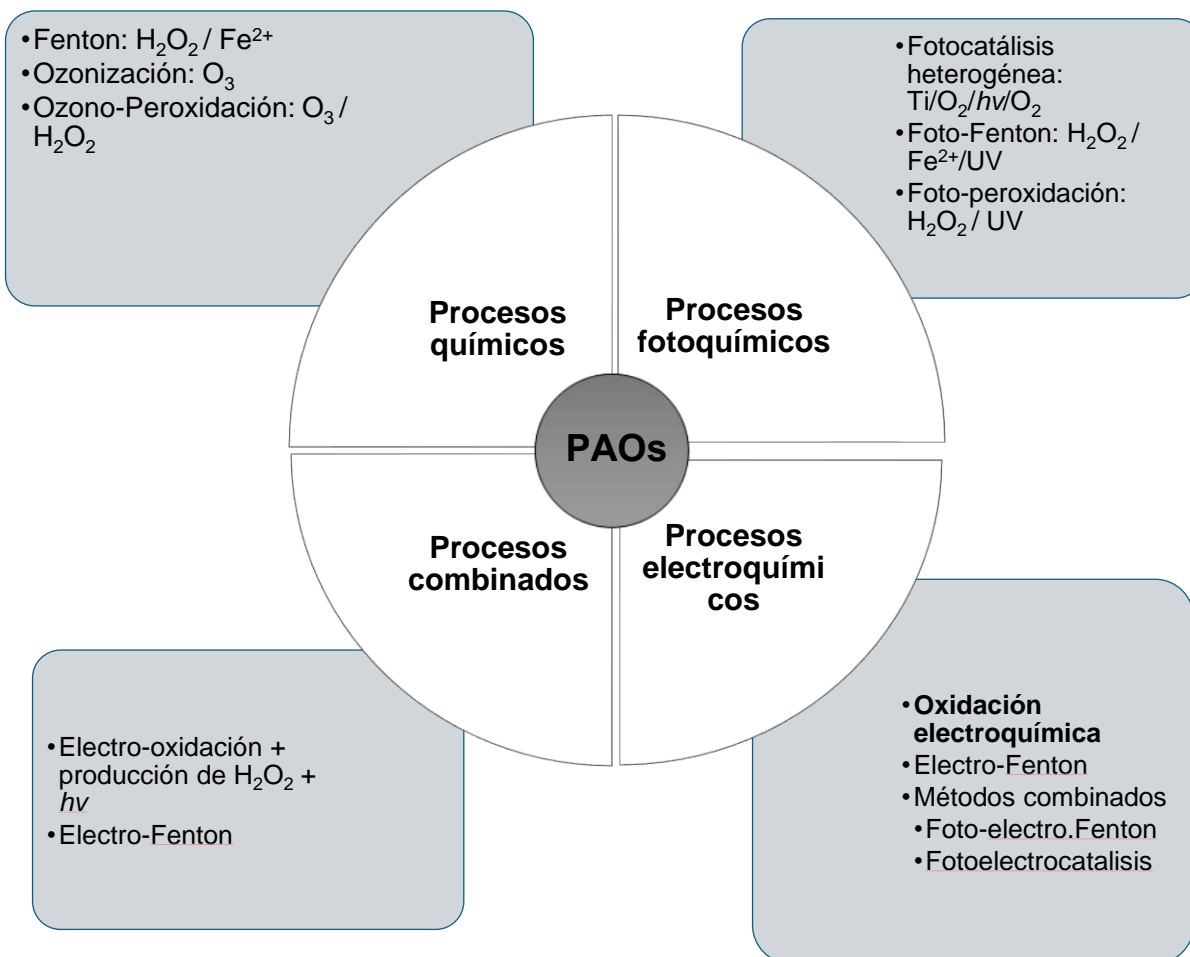


Fig. 3. Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)

Los PAOs se clasifican en procesos químicos, fotoquímicos, electroquímicos y combinados, Fig. 3. Entre estas tecnologías, los procesos electroquímicos han recibido gran atención, ya que no solo impulsan el tratamiento de aguas residuales, sino también son procesos menos nocivos que han sido denominados procesos integrados a la protección ambiental (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

1.5 Procesos Electroquímicos Avanzados de Oxidación

Estos procesos se conocen como tratamientos electroquímicos mediados por $\cdot\text{OH}$, donde los contaminantes se oxidan mediante las ROS producidas electroquímicamente, principalmente $\cdot\text{OH}$ y oxidantes generados a partir de este radical (conocido por ser un fuerte agente oxidante). El cual reacciona de forma no selectiva y puede reaccionar con todo tipo de sustancias orgánicas, lo que le permite oxidar y alcanzar un nivel de mineralización completa (CO_2 , agua y iones inorgánicos).

De manera general, podrían clasificarse en diversas clases: electrooxidación/oxidación anódica, procesos electroquímicos basados en la reacción de Fenton (electro-Fenton), foto-electrocatalisis y otros procesos combinados. En la electrooxidación, los compuestos orgánicos son oxidados en el ánodo ya sea por oxidación directa o indirecta (Gheraout et al., 2020).

1.6 Mecanismo de Electrooxidación

1.6.1 Oxidación directa

La viabilidad de la electrooxidación depende de tres parámetros:

- (1) la generación de $\cdot\text{OH}$ adsorbidos química o físicamente
- (2) la naturaleza del material anódico
- (3) la competencia del proceso con la reacción de evolución del oxígeno (OER, por sus siglas en inglés).

Por lo que el material del electrodo influye enormemente tanto en la selectividad y la eficiencia del proceso. Este proceso se suele denominar "oxidación anódica" u "oxidación directa" y la destrucción completa del sustrato orgánico o su conversión

selectiva en productos de oxidación se muestra en la Fig. 4. (González-Fuentes et al., 2021; Martínez-Huitile & Ferro, 2006; A. S. Ochoa-Chavez et al., 2018).

Los ánodos han sido clasificados como “activos” y “no activos”, los ánodos “activos” son aquellos que a bajos sobrepotenciales se lleva a cabo la OER; es decir, son buenos electrocatalizadores de la reacción de OER, como el electrodo de Pt, carbono, electrodos de grafito y óxidos de metales de transición como IrO₂ y RuO₂. En cuanto los ánodos “no activos” son aquellos que presentan un alto sobrepotencial de OER, por lo tanto, son pobres electrocatalizadores de la OER (reacción lenta). Al ser esta reacción lenta se favorece la formación de especies intermediaria de oxígeno con elevado poder oxidante como peróxido y otros radicales de oxígeno (por ej., [•]OH), estos contribuyen en la oxidación de las moléculas orgánica presente en el agua durante la electrooxidación. Los electrodos por excelencia para estos procesos son: BDD o DSA de PbO₂ y SnO₂; sin embargo, el porcentaje de mineralización alcanzado con electrodos de DSA no es tan alto como el que se ha logrado con BDD (Martínez-Huitile & Ferro, 2006; Ochoa-Chavez et al., 2024).

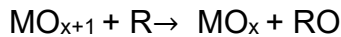
En cualquiera los dos electrodos, la primera reacción que se espera es la oxidación de las moléculas de agua hacia [•]OH adsorbidos, Ecuación 1.



La reactividad electroquímica y química del [•]OH adsorbido depende de la naturaleza del material del electrodo. En los ánodos activos existe una fuerte interacción entre el electrodo MO_x y el [•]OH (quimisorbido), MO_x([•]OH)_{quím.} Los [•]OH quimisorbidos pueden interactuar con el ánodo, formando lo comúnmente el llamado superóxido u óxido superior MO_{x+1}, Ecuación 2.



Esta nueva especie puede oxidar compuestos orgánicos (R) mediante reacciones de transferencia de oxígeno, Ecuación 3.



Ecuación 3

Consecuentemente, este proceso también permite la recuperación de los sitios MO_x originales que inducen una mayor oxidación del agua, Ecuación 4.



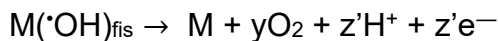
Ecuación 4

Por otro lado, el $\cdot\text{OH}$ presentan una débil adsorción (fisisorbido) en la superficie del electrodo de los ánodos “no activos”, en este caso la oxidación de los orgánicos está mediada por el $\cdot\text{OH}$ y puede dar lugar a productos de reacción totalmente oxidados como CO_2 , Ecuación 5.



Ecuación 5

En ambos casos, la OER (Ecuación 4 y 6) es una reacción competitiva que disminuye la eficacia de la degradación.



Ecuación 6

Donde m , n , y , z , son coeficientes estequiométricos

Por otro lado, existe una nueva subcategoría denominada “sub-no-activo” donde existe la posibilidad de que los $\cdot\text{OH}$ se encuentren en equilibrio entre los estados quimisorbidos y fisisorbidos, Ecuación 7. En donde las especies quimisorbidas producen la descomposición parcial del contaminante, mientras que las especies fisisorbidas permiten un grado de mineralización. Desde el punto de vista químico la competencia entre ambos procesos depende de la afinidad de los $\cdot\text{OH}$ por los sitios libres de metal y/u óxido metálico en la superficie del electrodo. Desde un punto de vista práctico, el predominio del proceso de mineralización también depende de la competencia entre la velocidad de electrólisis y la velocidad de las reacciones de avance y retroceso implicadas en el equilibrio quimisorción-

fisorción, un ejemplo de este tipo de electrodo es el $\text{Ti|IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (González-Fuentes et al., 2021).

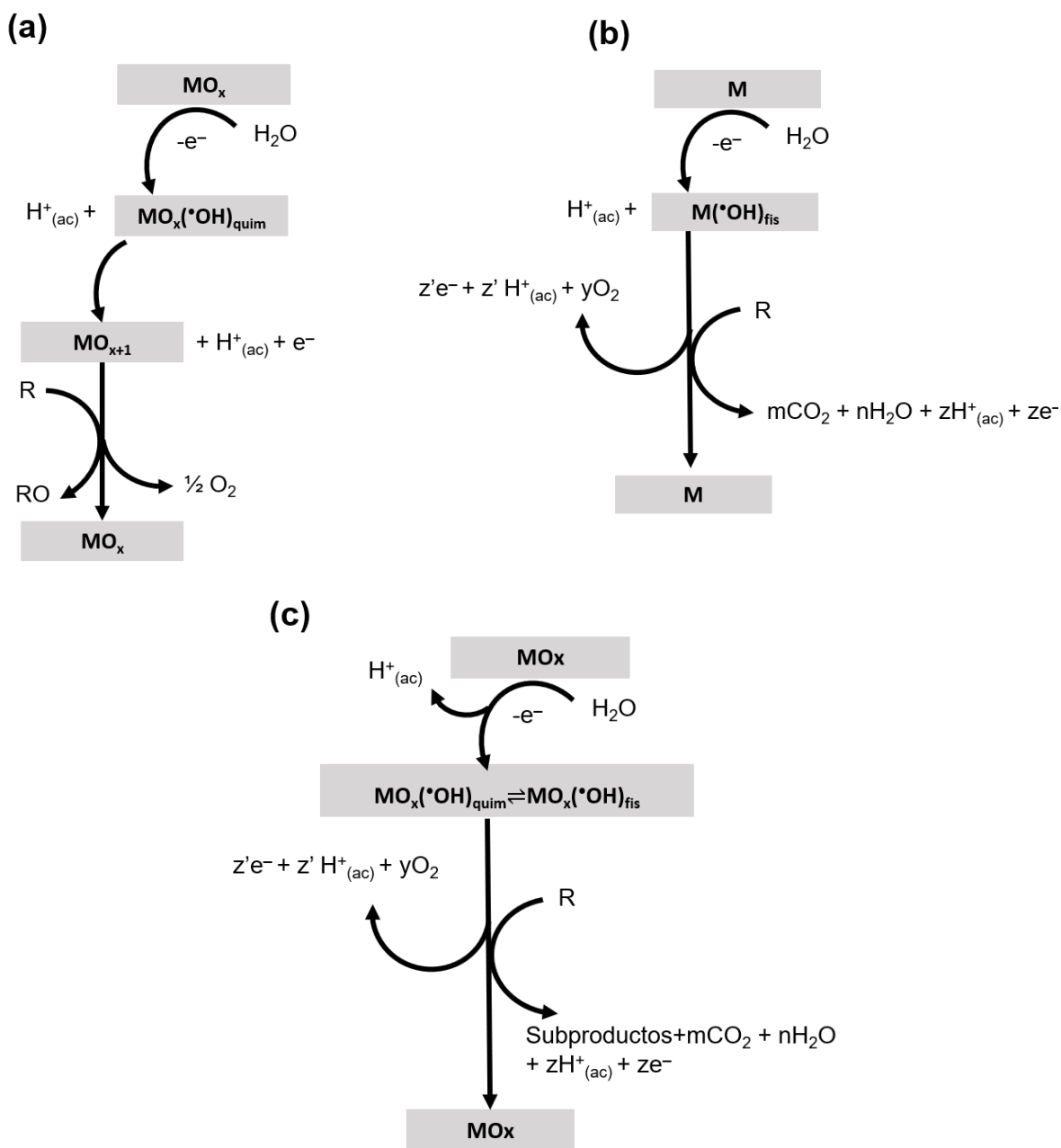
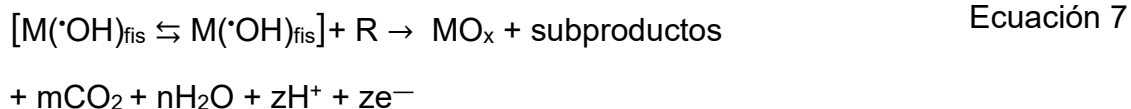


Fig. 4 Esquema de oxidación anódica en la superficie de un electrodo (a) activo, (b) no activo, (c) sub-no-activo (González-Fuentes et al., 2021).

1.6.2 Oxidación indirecta

En la electrólisis, las especies generadas por la descarga de agua como el $\cdot\text{OH}$, pueden reaccionar consigo mismo o con los electrolitos para producir ROS las cuales tienen la capacidad de degradar diferentes contaminantes orgánicos y esta oxidación se denomina indirecta (Subba Rao & Venkatarangaiah, 2014).

1.6.3 Especies Reactivas de Oxígeno (ROS)

Diferentes electrolitos pueden encontrarse en los efluentes industriales, la presencia de sales de cloro es lo más común en aguas residuales lo que genera iones cloruros (Cl^-) en el medio, en presencia de sulfatos pueden generarse el ion radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) y el anión persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), en carbonatos se puede generar el ion radical carbonato ($\text{CO}_3^{\cdot-}$), en medio de fosfatos, los radicales fosfatos ($\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$, HPO_4^{\cdot}) e iones radical fosfato ($\text{HPO}_4^{\cdot-}$, $\text{PO}_4^{\cdot 2-}$). Los factores que influyen en la generación de ROS durante la electrooxidación dependen de la composición del agua contaminada (incluyendo el electrolito soporte), material del electrodo, densidad de corriente y/o potencial aplicado. Electrodo no activos como BDD, Ti_4O_7 , SnO_2 y PbO_2 , son considerados los ánodos más eficientes para electrooxidación por su alta capacidad para generar grandes cantidades de $\cdot\text{OH}$, así como una alta eficiencia de generación de ROS. Por otro lado, electrodo activos como Pt o DSA producen menos especies oxidantes, sin embargo, son buenos catalizadores de la generación de especies reactivas de cloro (S. A. Ochoa-Chavez et al., 2024). Las Fig. 5, 6 y 7 muestran la generación de ROS con base en la naturaleza del electrodo.

Cabe destacar que estas especies tendrán un impacto en la velocidad de la reacción de oxidación del contaminante, así como en la eficacia del proceso, por ejemplo los $\text{CO}_2^{\cdot-}$ oxidan fenoles, anilinas, iones metálicos, entre otros, sin embargo la abstracción de hidrógeno generalmente es muy lenta, por otro lado, los $\text{SO}_4^{\cdot-}$ oxidan fenoles y anilinas con velocidades casi controladas por difusión, también oxidan metoxibencenos y benceno con constantes de velocidad elevadas y en cuanto los radicales fosfato oxidan iones fenóxido, fenoles y anilinas con constantes de

velocidad moderadas o altas, de igual manera el ácido benzoico lo oxida con bastante rapidez (Neta et al., 1988).

En cualquiera de los electrodos la primera reacción que se lleva a cabo es la oxidación del agua hacia $\cdot\text{OH}$, Ecuación 1. Como previamente se mencionó dependiendo de la naturaleza del electrodo será la interacción con el $\cdot\text{OH}$ pudiendo ser quimisorbido, fisorbido o existir un equilibrio entre éstos.

De acuerdo con el medio electrolítico, los iones en disolución pueden reaccionar instantemente con el $\cdot\text{OH}$. En un medio que contiene iones sulfato (SO_4^{2-}) y en presencia del $\cdot\text{OH}$, el radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) es generado por oxidación, Ecuación 8. Otra especie que puede ser generada en este medio, es el anión persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) que puede ser generado en la superficie del electrodo o por combinación de dos $\text{SO}_4^{\cdot-}$, Ecuación 9-10 (Castillo-Cabrera et al., 2024; S. A. Ochoa-Chavez et al., 2024).



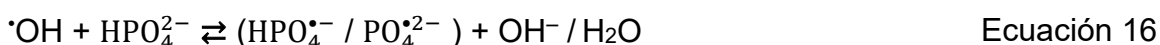
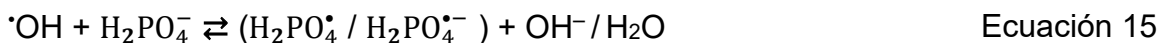
Por otro lado, en medio de cloruros se generan las especies reactivas de cloro, en donde generalmente el radical cloro es generado ($\text{Cl}\cdot$) por la oxidación del Cl^- en la superficie del electrodo donde el $\cdot\text{OH}$ está adsorbido, por otro lado, el ión hipoclorito ($\text{ClO}\cdot$) generado por la oxidación de ClO^- , Ecuación 11-12.



En cambio, en medio de carbonatos (CO_3^{2-}), vía la transferencia de un electrón y en presencia de $\cdot\text{OH}$, puede generarse el ión radical carbonato ($\text{CO}_3^{\cdot-}$), Ecuación 13.



En cuanto a las especies reactivas de fosfatos, éstas son producidas en reacciones en cadena por el $\cdot\text{OH}$, formando radical fosfato $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot-}$ e iones radical fosfato $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot-}$, $\text{HPO}_4^{\cdot-}$ y $\text{PO}_4^{\cdot 2-}$, Ecuación 14-16.



En los electrodos no activos las ROS compiten con la generación del $\cdot\text{OH}$ fisorbido, $\text{M}(\cdot\text{OH})_{\text{fis}}$, que en conjunto pueden dar lugar a productos de oxidación totalmente mineralizados en CO_2 y agua, Fig. 5 (S. A. Ochoa-Chavez et al., 2024).

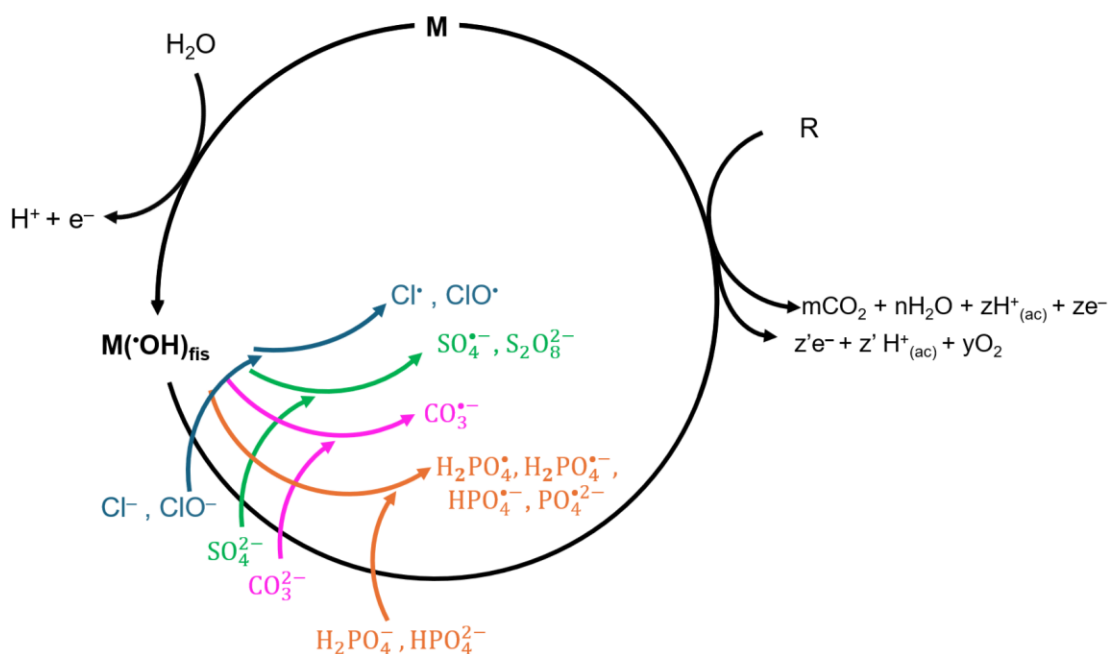


Fig. 5 Esquema de la generación de Especies Reactivas de Oxígeno en un electrodo no activo.

Por otro lado, en los ánodos activos el $\cdot\text{OH}$ quimisorbido, $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})_{\text{quím}}$, interactúa con el ánodo para la generación del superóxido, MO_{x+1} , reacción que compete con la generación de las ROS, los cuales pueden oxidar los contaminantes orgánicos, Fig. 6.

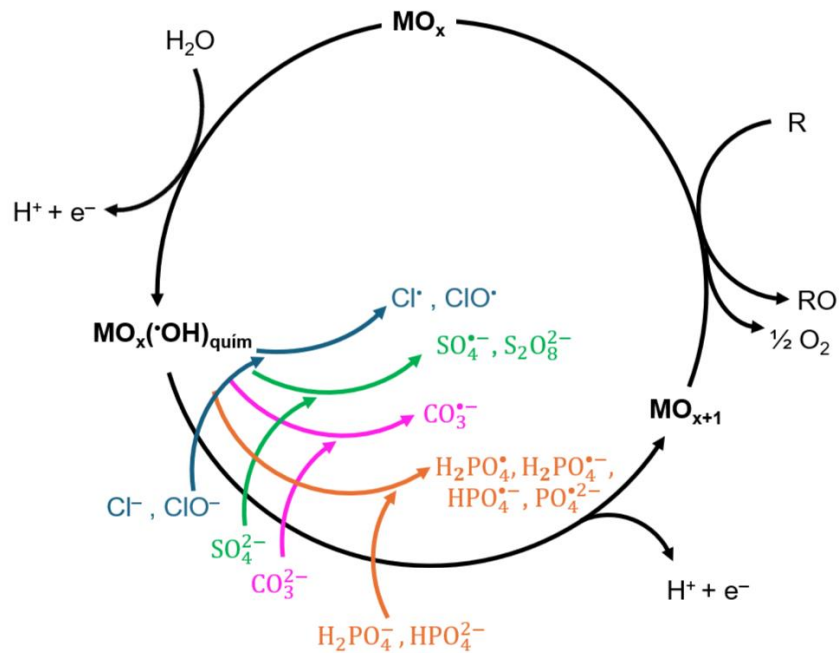


Fig. 6 Esquema de la generación de Especies Reactivas de Oxígeno en un electrodo activo.

Finalmente, en la subcategoría de ánodo sub-no-activo, donde el $\cdot\text{OH}$ se encuentra en equilibrio entre los estados quimisorbido y fisisorbido, compiten con la generación de ROS, en donde las especies quimisorbidas descomponen el contaminante, mientras que las especies fisisorbidas permiten una mineralización parcial de éste, Fig. 7.

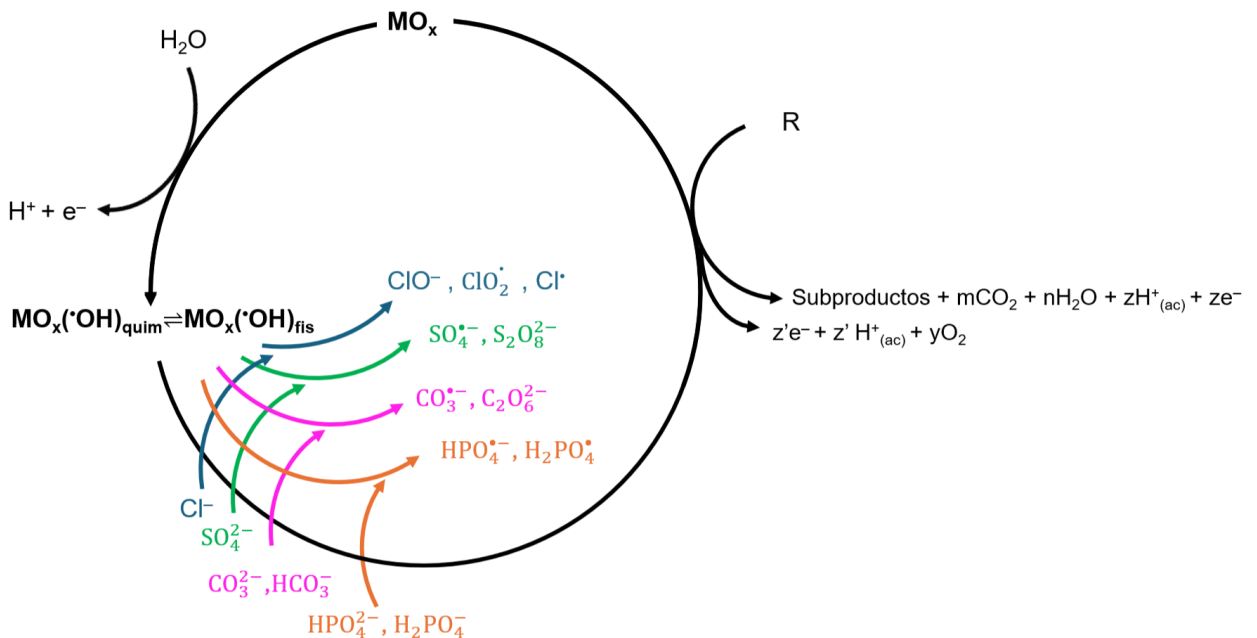


Fig. 7 Esquema de la generación de Especies Reactivas de Oxígeno en un electrodo sub-no-activo (Adaptado de la Fig. 4 (González-Fuentes et al., 2021) elaboración propia)

Existen más ROS, sin embargo, se enfatizó en las principales especies en función de cada electrolito, la Tabla 3 copila los potenciales redox de distintas especies. Estas especies compiten en la electrocatálisis y contribuyen en el grado de oxidación y mineralización del contaminante.

Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (Armstrong et al., 2015)

Oxidante	Reacción de reducción	E° / V	Ecuación vs. ENH
Flúor	$F_{2(g)} + 2H^+_{(ac)} + 2e^- \rightarrow 2HF$	3.05	17
Radical fosfato	$H_2PO_4^* + e^- \rightarrow H_2PO_4^-$	2.75	18
Radical hidroxilo	$\cdot OH + e^- + H^+ \rightarrow H_2O$	2.70	19
Anión radical sulfato	$SO_4^{\bullet-}_{(ac)} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}_{(ac)}$	2.44	20
Radical cloro	$Cl^{\bullet}_{(ac)} + e^- \rightarrow Cl^-_{(ac)}$	2.43	21
Ozono	$O_{3(g)} + 2H^+_{(ac)} + 2e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O$	2.07	22
Permanganato	$MnO_4^-_{(ac)} + 4H^+_{(ac)} + 3e^- \rightarrow MnO_{2(ac)} + 2H_2O$	1.68	23
Anión radical carbonato	$CO_3^{\bullet-}_{(ac)} + e^- \rightarrow CO_3^{2-}_{(ac)}$	1.57	24
Persulfato	$S_2O_8^{2-}_{(ac)} + e^- \rightarrow SO_4^{\bullet-}_{(ac)} + SO_4^{2-}_{(ac)}$	1.44	25
Monóxido de cloro	$ClO^{\bullet}_{(ac)} + e^- \rightarrow ClO^-_{(ac)}$	1.39	26
Cloro	$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-_{(ac)}$	1.36	27
Oxígeno	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.23	28
Bromo	$Br_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2Br^-_{(ac)}$	1.09	29

1.7 Electrodo de Diamante Dopado con Boro (BDD)

El diamante natural presenta alta resistencia química, dureza extrema, buena conductividad térmica, entre otras propiedades. Éste al ser dopado con boro permite conservar la mayoría de sus características fisicoquímicas, pero adopta propiedades tales como alta conductividad y propiedades electrónicas semimetálicas. La síntesis de estos electrodos se lleva a cabo mediante la deposición de sustratos conductores mediante deposición de vapor químico (CVD) y ésta puede ser realizada mediante filamentos calientes o por plasma de microondas. El BDD presenta propiedades electroquímicas importantes, tales como una ventana de potencial extremadamente amplia lo que permite que no solo se genere oxígeno en la oxidación del agua, si no también oxidantes como el $\cdot\text{OH}$, en comparación con la ventana de otros electrodos convencionales, que a bajos potenciales se lleva a cabo la OER, Fig. 8. (Einaga, 2014).

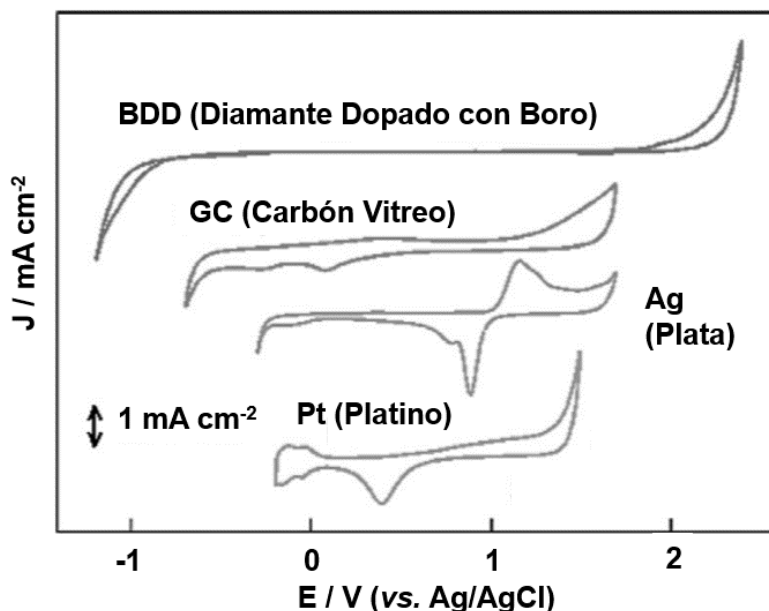


Fig. 8 Ventana de potencial de diferentes electrodos en H_2SO_4 0.1 M y velocidad de barrido 50 mV s^{-1} (Einaga, 2014).

Las características de la capa conductora (relación sp^3/sp^2 , contenido de boro, espesor de la capa) y las propiedades del sustrato (resistividad y rugosidad) tiene una influencia en el comportamiento del electrodo en la electrooxidación. En específico la proporción del diamante (sp^3)/grafito (sp^2) en el BDD tiene una fuerte

influencia en los resultados en su uso en electrooxidación, puesto que, un alto contenido en grafito favorece la oxidación directa del contaminante en la superficie del electrodo y conduce a la formación de muchos productos intermedios. Por el contrario, un alto contenido en diamante parece favorecer la oxidación completa del orgánico a CO₂, gracias a la contribución de los oxidantes (radicales hidroxilo y reactivos electrogenerado) presentes en una región próxima a la superficie del electrodo (Medeiros De Araújo et al., 2014).

Dentro de las ventajas y desventajas que conlleva un electrodo BDD se encuentran, (Einaga, 2014):

Ventajas:

- Alta estabilidad química y térmica.
- Excelente conductividad térmica y eléctrica (dependiendo de la concentración de boro).
- Dureza y resistencia al desgaste.

Desventajas:

- El proceso de dopaje puede ser complicado y costoso.
- El control preciso de la concentración de boro es crucial para obtener las propiedades deseadas.
- Las aplicaciones a gran escala pueden estar limitadas por el costo de producción del diamante dopado con boro.

De esta manera, el diamante dopado con boro es un material avanzado con propiedades excepcionales que lo hacen adecuado para una amplia gama de aplicaciones en la ciencia y la tecnología, especialmente en campos que requieren materiales con alta conductividad, resistencia y estabilidad.

1.8 Ánodo Dimensionalmente Estable (DSA)

Los DSA presentan una alta actividad electrocatalítica, alta estabilidad a la corrosión y alta estabilidad mecánica, por lo que tiene una vida útil larga. La película que recubre el electrodo es un factor crítico del comportamiento y la eficiencia del tratamiento electroquímico. Un comportamiento de ánodo “activo” es observable en ánodos sintetizados con óxidos de metales de transición como IrO_2 y RuO_2 , (El iridio, permite un alto potencial de OER y el rutenio es un buen electrocatalizador para la evolución de cloro), por otro lado, algunos DSA sintetizados con PbO_2 , SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ son considerados ánodos “no activos” (Malpass et al., 2006; Wang et al., 2020).

La síntesis de estos electrodos consiste en el recubrimiento con óxidos metálicos, que puede llevarse a cabo por técnica de recubrimiento por inmersión (dip coating), recubrimiento por rotación (spin coating), pintado (painting), pirólisis por pulverización y sol-gel, que emplean una solución precursora. Por otro lado, métodos en fase gaseosa como lo son la CVD y la deposición de capa atómica, o por el método electroquímico: anodización y deposición electroquímica. Algunos materiales más importantes empleados en estos electrodos consisten en un metal (comúnmente titanio) utilizado como soporte, con una mezcla de óxidos metálicos de CO_3O_4 , IrO_2 y RuO_2 , además de óxidos semiconductores como TiO_2 , Ta_2O_5 y ZrO_2 , que tienen la función de mejorar la estabilidad y selectividad del electrodo (Santacruz et al., 2022; Subba Rao & Venkatarangaiah, 2014).

Dentro de las ventajas que ofrecen los electrodos DSA se encuentra (Malpass et al., 2006).

- **Larga Vida Útil:** Debido a su alta resistencia a la corrosión y la durabilidad del recubrimiento catalítico, los DSA tienen una vida útil prolongada en comparación con otros tipos de ánodos.

- **Bajo Mantenimiento:** Su estabilidad dimensional y resistencia a la corrosión reducen la necesidad de mantenimiento frecuente, lo que disminuye los costos operativos a largo plazo.
- **Eficiencia Electroquímica:** Los recubrimientos catalíticos permiten una alta eficiencia en las reacciones electroquímicas, mejorando el rendimiento del proceso.
- **Versatilidad de Aplicaciones:** Son utilizados en una amplia variedad de procesos industriales, incluyendo la electrólisis para la producción de cloro y soda cáustica, la galvanoplastia, el tratamiento de aguas residuales, la protección catódica y la generación de energía en celdas de combustible.
- **Reducción de Potenciales de Sobrepotencial:** Ayudan a reducir los potenciales de sobretensión o sobrepotencial en las reacciones electroquímicas, lo que mejora la eficiencia energética de los procesos.

Los ánodos dimensionalmente estables son esenciales en la electroquímica industrial y ambiental por su durabilidad, eficiencia y bajo mantenimiento, ofreciendo una solución eficaz para una amplia gama de aplicaciones electroquímicas.

1.9 Ecuación de Nernst y parámetros electroquímicos

La ecuación de Nernst relaciona el potencial de una celda electroquímica (E) con el potencial estándar de una especie (E^0) y las actividades relativas del analito oxidado (Ox) y reducido (Red) en el sistema en equilibrio, Ecuación 30:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)} = E^0 + 2.3026 \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{(Ox)}{(Red)} \quad \text{Ecuación 30}$$

Donde R ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) es la constante de los gases, T (K) es la temperatura, n es el número de electrones que participan en el paso determinante de la reacción, F (96485 C mol^{-1}) es la constante de Faraday.

Esta ecuación proporciona una poderosa manera de predecir como un sistema puede responder al cambio de la concentración de especies en solución o un cambio en el potencial del electrodo. Por otra parte, durante el experimento de voltamperometría cíclica, cuando el potencial es barrido, la concentración de las especies en solución cerca del electrodo cambia con respecto al tiempo, de acuerdo con la ecuación de Nernst.

La reversibilidad electroquímica se refiere a la cinética de transferencia de electrones entre el electrodo y el analito. Cuando existe una barrera baja para la transferencia de electrones (reversibilidad electroquímica), el equilibrio nernstiano se establece inmediatamente ante cualquier cambio en el potencial aplicado. A menudo, los procesos electroquímicamente reversibles (donde las transferencias de electrones son rápidas y los procesos siguen la ecuación de Nernst) se denominan "nernstianos" (Elgrishi et al., 2018a).

(a) Diferencia de potencial de pico (ΔE_p)

La reversibilidad química se utiliza para denotar si el analito es estable a la reducción y puede reoxidarse posteriormente. Si el proceso de reducción es químicamente y electroquímicamente reversible, la diferencia entre el pico de potencial anódico y catódico (Ecuación 31) es cercano a $59/n \text{ mV}$ a 25° C (2.303 RT/nF).

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad \text{Ecuación 31}$$

Donde E_{pa} es el potencial de pico anódico, E_{pc} es el potencial de pico catódico. Cuando existe una barrera alta para la transferencia de electrones (irreversibilidad electroquímica), las reacciones de transferencia de electrones son lentas, y se encuentran en potenciales más negativos o positivos, dando lugar a mayores valores de ΔE_p .

(b) Potencial formal (E^0)

El potencial formal es específico de las condiciones experimentales empleadas y se estima con la Ecuación 32:

$$E^0 = (E_{pa} + E_{pc})/2 \quad \text{Ecuación 32}$$

(c) Relación de corriente de pico (i_{pa}/i_{pc})

La desviación de la unidad de la relación de corriente de pico anódico con respecto a la corriente de pico catódico indica complicaciones cinéticas. Donde i_{pa} es la corriente de pico anódica, i_{pc} es la corriente de pico catódica (Bard et al., 2022; Elgrishi et al., 2018a).

1.10 Ecuación de Butler-Volmer y Ecuación de Tafel

La ecuación de Butler-Volmer se deriva de las leyes de la termodinámica y describe la relación entre la corriente que pasa por un electrodo y la diferencia de potencial a través de él. La ecuación tiene en cuenta el sobrepotencial de activación, que es la energía necesaria para que se produzca la reacción de transferencia de carga en la superficie del electrodo. Teniendo en cuenta que la densidad de corriente tiene una componente anódica (j_a) y catódica (j_c) (Ecuación 33) (Bard et al., 2022).

$$j = j_a + j_c \quad \text{Ecuación 33}$$

La ecuación de Butler-Volmer es:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z F}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[\frac{\alpha_c z F}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad \text{Ecuación 34}$$

De manera simplificada:

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z F \eta}{RT} - \frac{\alpha_c z F \eta}{RT} \right] \right\} \quad \text{Ecuación 35}$$

Donde: j ($A m^{-2}$) es la densidad de corriente del electrodo, j_0 ($A m^{-2}$) es la densidad de corriente de intercambio, E (V) es el potencial del electrodo, E_{eq} (V) es el potencial de equilibrio, α_a es el coeficiente de transferencia de carga anódico, α_c es el coeficiente de carga catódico, y η (V) es el sobrepotencial que se define en la Ecuación 36:

$$\eta = E - E_{eq} \quad \text{Ecuación 36}$$

Una simplificación de la ecuación de Butler-Volmer, es la que se obtiene considerando potenciales suficientemente altos, negativos o positivos, en cada caso, la reacción contraria es tan pequeña que puede despreciarse, y la Ecuación 35 se simplifica para el proceso de reducción (Ecuación 37) y el proceso de oxidación (Ecuación 38):

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] \right\} \quad \text{Ecuación 37}$$

$$j = j_0 \cdot \left\{ -\exp \left[\frac{\beta z F \eta}{RT} \right] \right\} \quad \text{Ecuación 38}$$

Donde $\beta = (1 - \alpha)$, y ambas expresiones pueden ser descritas de forma logarítmica, generando las denominadas ecuaciones de Tafel (Ecuación 39, 40 y 41):

$$\eta = a + b \log j \quad \text{Ecuación 39}$$

$$\eta = (2.3RT/\alpha nF) \log j_0 - (2.3RT/\alpha nF) \log j \quad \text{Ecuación 40}$$

$$\eta = (2.3RT/\beta nF) \log j_0 + (2.3RT/\beta nF) \log j \quad \text{Ecuación 41}$$

Metodología

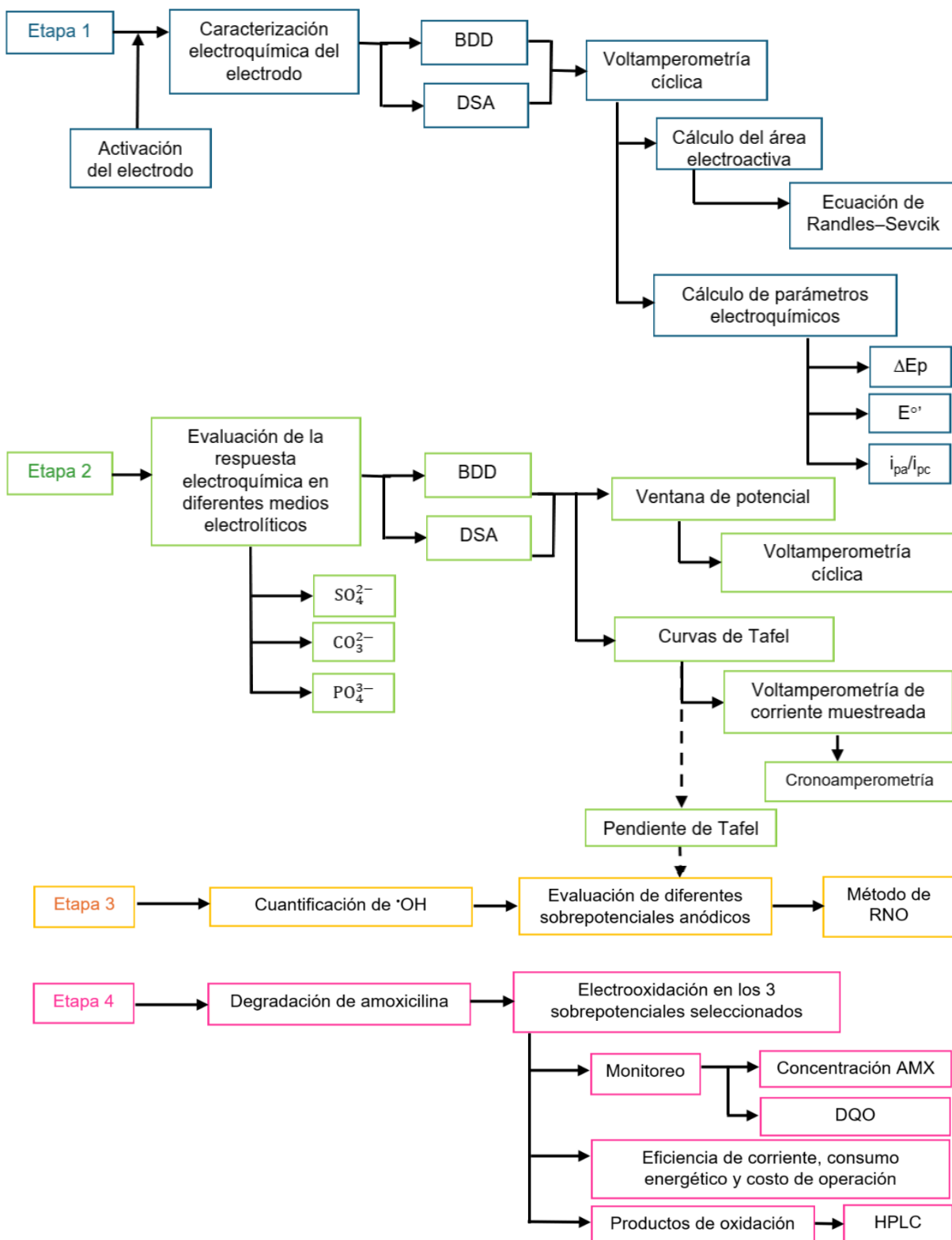


Fig. 9 Diagrama metodológico (ΔE_p , diferencia del potencial de pico; $E^{o'}$, potencial formal; I_{pa}/I_{pc} , relación de corriente de pico; $\cdot OH$, radical hidroxilo; RNO, N,N-dimetil-p-nitrosoanilina; AMX, amoxicilina; Demanda Química de Oxígeno, DQO; Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia, HPLC).

La Fig. 9 muestra la metodología realizada en investigación. Previo a cada experimento se realizó la activación anódica del electrodo BDD comercial y el $\text{Ti|IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (DSA) sintetizado en el grupo de trabajo (Bruno Mota et al., 2017). En los dos casos, se sumergió 6 cm^2 de área geométrica en 25 mL de H_2SO_4 0.05 M , se aplicó una corriente de 0.10 A en la fuente de poder Gw-instek SPS-606 por 10 min . Se empleó como cátodo 12.95 cm^2 de grafito, Fig. 10.

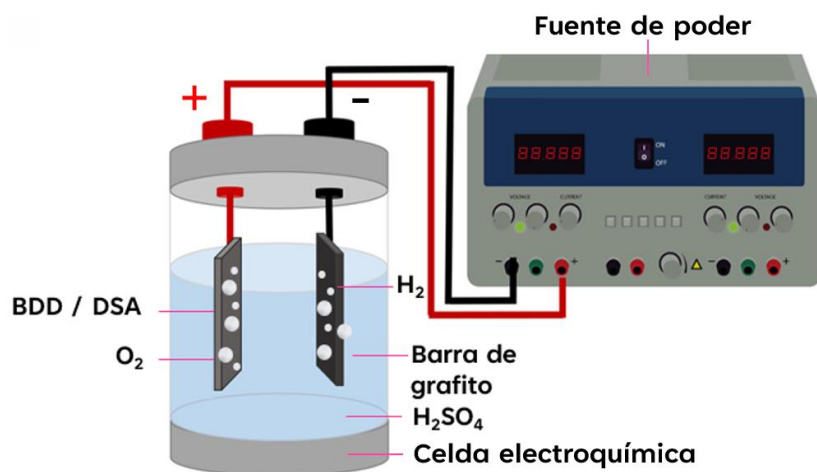


Fig. 10 Sistema de activación amperométrica del electrodo BDD y DSA

Cabe destacar que el BDD es un electrodo comercial y el DSA fue sintetizado en nuestro grupo de trabajo, Anexo A.

Etapa 1. Caracterización electroquímica de los electrodos BDD y DSA

1.1 Cálculo del área electroactiva

Se determinó el área electroactiva aproximada de los electrodos BDD y DSA utilizando la ecuación de Randles–Sevcik (Ecuación 42). Se empleó una celda electroquímica de tres electrodos (Fig. 11), donde: el BDD y DSA actuaron como electrodos de trabajo, una malla de platino como contraelectrodo y Ag/AgCl como electrodo de referencia. Se empleó 60 mL de disolución, donde se utilizó y monitoreó el par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 2 mM (las dos especies) empleando KCl 0.1 M como electrolito soporte. Todas las muestras se burbujearon previamente con nitrógeno 99.99% por 3 minutos. Para todos los experimentos se utilizó un potenciostato Biologic SP-150.

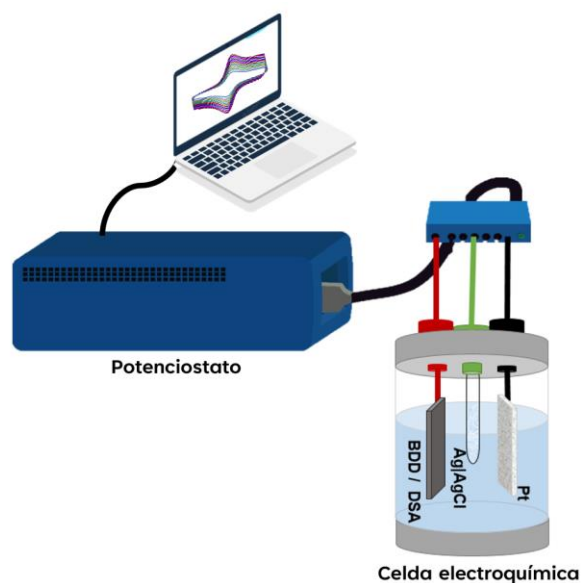


Fig. 11 Celda electroquímica empleada para los experimentos electroquímicos

Finalmente, mediante un ajuste lineal de la ecuación de Randles–Sevcik (Ecuación 8), I_p vs. $v^{1/2}$, se calculó el área de los electrodos.

$$I_p = 2.64 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Ecuación 42}$$

Donde I_p (A) es la corriente de pico, n es el número de electrones transferidos en el proceso redox en este caso 1 electrón, A (cm^2) es el área de la superficie del

electrodo, D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) son los coeficientes de difusión del analito que reacciona, $7.63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $6.32 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, C (mol cm^{-3}) es la concentración del analito en este caso $2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ y v (V s^{-1}) es la velocidad de barrido en donde se evaluó en el rango de 20 a 100 mV s^{-1} , en intervalos de 5 mV s^{-1} (Elgrishi et al., 2018).

1.2 Cálculo de parámetros electroquímicos

Se determinaron los parámetros electroquímicos tomando en cuenta los potenciales y corrientes de pico anódico y catódico correspondientes a la reacción de oxidación y reducción del par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, los parámetros calculados fueron: la diferencia del potencial de pico (ΔE_p), el potencial formal ($E^{0'}$), empleando las Ecuaciones 31 y 32, así como la relación de corriente de pico (I_{pa}/I_{pc}) y la función voltamperométrica ($i_{pi} / v^{-1/2}$) en ambos electrodos, en las mismas condiciones experimentales del inciso 1.1.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad \text{Ecuación 43}$$

$$E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc})/2 \quad \text{Ecuación 44}$$

Donde E_{pa} es el potencial de pico anódico, E_{pc} es el potencial de pico catódico, I_{pa} es la corriente de pico anódica, I_{pc} es la corriente de pico catódica, I_{pi} es corriente de pico anódica o catódica y v es la velocidad de barrido (Elgrishi et al., 2018).

Etapa 2. Evaluación de la respuesta electroquímica en diferentes medios electrolíticos para los electrodos BDD y DSA

Para esta etapa se evaluó el comportamiento electroquímico (ventana de potencial, voltamperometría de corriente muestreada y curvas de Tafel) del BDD y DSA en los siguientes medios electrolíticos: Na_2SO_4 0.1 M, Na_2CO_3 0.1 M y buffer de fosfato 0.1 M ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$) pH 7. Debido a que en este estudio se evalúa el comportamiento anódico, la contribución del contraión Na^+ no es de relevancia, por lo tanto, se evaluó específicamente la participación de los iones SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y PO_4^{3-} del medio. Por lo que, a lo largo del texto nos referiremos a los iones del medio.

2.1 Determinación de la ventana de potencial

Con la finalidad de encontrar el potencial de OER en BDD y DSA, se empleó voltamperometría cíclica en 60 mL de los diferentes medios electrolíticos (Na_2SO_4 0.1 M, Na_2CO_3 0.1 M y $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$ 0.1 M), a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} , empleando una celda electroquímica de tres electrodos, Fig. 11.

2.2 Construcción de las curvas de Tafel

Para la construcción de las curvas de Tafel se graficó el logaritmo de la densidad de corriente vs. sobrepotencial, estos datos fueron previamente obtenidos mediante voltamperometría de corriente muestreada (SCV, por sus siglas en inglés)

2.2.1 Voltamperometría de corriente muestreada

Para la construcción de las curvas de densidad de corriente vs. sobrepotencial, se aplicaron potenciales constantes sucesivos (0.40 V a 1.80 V los cuales se seleccionaron de acuerdo con la ventana de potencial previamente encontrada mediante voltamperometría cíclica. Este procedimiento se siguió para BDD y DSA en todos los electrolitos. El periodo de pulso de potencial fue de 10 s, el tiempo τ (constante de tiempo) seleccionado para la construcción de las curvas fue 0.3 a 1, la metodología para la construcción de las curvas de densidad de corriente vs. sobrepotencial se describe en el Anexo B.

2.2.2 Curvas de Tafel

Una vez obtenido las curvas de densidad de corriente muestreada vs. sobrepotencial, se aplicó la ecuación de Tafel (Ecuación 39) donde se trazaron 3 pendientes de Tafel como se muestra en el Anexo C.

Etapa 3. Cuantificación de $\cdot\text{OH}$ en diferentes medios electrolíticos aplicando diferentes sobrepotenciales anódicos

Con el objetivo de encontrar el intervalo de sobrepotencial donde predomina la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, se realizó la cuantificación por medio del método de RNO (N,N-dimetil-p-nitrosoanilina), (Simonsen et al., 2010). El cual consistió en una electrolisis de 120 minutos de 60 mL de RNO 0.03 mM en presencia del electrolito en estudio (Na_2SO_4 0.1 M, Na_2CO_3 0.1 M y $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$ 0.1 M), en donde se siguió la absorbancia de la longitud de onda característica del RNO a 440 nm en un espectrofotómetro UV-Visible CARY 50B10.

Posteriormente con base en la curva de calibración de RNO, Anexo D, se determinó la concentración de radicales $\cdot\text{OH}$ de acuerdo con la Ecuación 45 (Siedlecka et al., 2013).

$$[\cdot\text{OH}] = 1 - [\text{RNO}]_t / [\text{RNO}]_0 \quad \text{Ecuación 45}$$

Donde $[\cdot\text{OH}]$ es la concentración de radical $\cdot\text{OH}$, $[\text{RNO}]_t$ es la concentración de RNO al tiempo t de electrólisis y $[\text{RNO}]_0$ es la concentración inicial de RNO.

Los diferentes sobrepotenciales anódicos empleados para la electrolisis fueron seleccionados con base en la curva de Tafel y fueron monitoreados con un multímetro que se conectó al ánodo y a su vez al electrodo de referencia Ag/AgCl, Fig. 12.

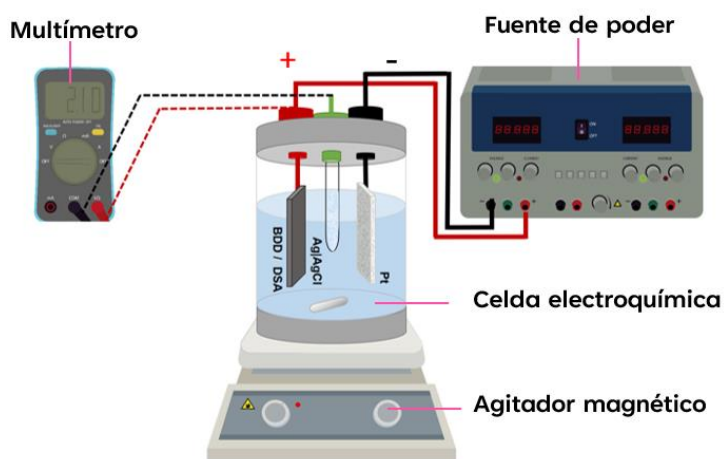


Fig. 12 Esquema de la celda empleada para los experimentos de electrólisis

Etapa 4. Degradación de amoxicilina en diferentes medios electrolíticos aplicando diferentes sobrepotenciales anódicos

Con la finalidad de observar el comportamiento de la electrooxidación de AMX con respecto al sobrepotencial aplicado, se aplicó el sobrepotencial de mayor generación de $\cdot\text{OH}$, obtenido en la Etapa 3, así como un valor mayor y uno menor con respecto a éste, en una electrólisis de 60 mL de AMX 40 μM en presencia del electrolito en estudio (Na_2SO_4 0.1 M, Na_2CO_3 0.1 M y $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$ 0.1 M), Fig. 12.

4.1 Monitoreo de la degradación de amoxicilina (AMX)

Se siguió la degradación de AMX mediante espectrofotometría de UV-Visible durante la electrólisis en intervalos de una hora, mediante el seguimiento de la banda de absorbancia, en la longitud de onda 227 nm para Na_2SO_4 y buffer de fosfato, y 247 nm para Na_2CO_3 , posteriormente se determinó la concentración de AMX mediante la curva de calibración, Anexo E.

4.2 Monitoreo de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Se realizó el seguimiento de la DQO durante cada hora de electrólisis a través del método colorimétrico de reflujo cerrado (American Public Health Association et al., 2012). El cual consistió en agregar 2.5 mL de muestra, 1.5 mL de disolución de digestión* y 3.5 mL de disolución de ácido sulfúrico**, en un tubo de digestión con tapa rosca, posteriormente los tubos se llevaron a digestión a 150 °C en un termoreactor de DQO HANNA Instruments HI 839800 por 2 horas. Enseguida, se dejaron enfriar a temperatura ambiente y una vez que los sólidos se sedimentaron, se leyó la absorbancia a 600 nm en un espectrofotómetro HACH DR-2500 para determinar la concentración de DQO con la curva de calibración, Anexo F.

*La disolución de digestión se preparó añadiendo 500 mL de agua destilada, 10.2 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (previamente secados a 103 °C por 2 h), 167 mL de H_2SO_4 y 33 g de HgSO_4 . Se disolvió y enfrió a temperatura ambiente, finalmente se aforó a 1000 mL.

**La preparación del reactivo de ácido sulfúrico consistió en añadir Ag_2SO_4 grado reactivo con H_2SO_4 concentrado a razón de 5.5 g de Ag_2SO_4 por cada kg de H_2SO_4 y se dejó en reposo de uno a dos días hasta que se disolvió el sulfato.

4.3 Índice de Eficiencia de Corriente (ICE), Consumo Energético y costo

Con el objetivo de determinar el rango óptimo de aplicabilidad de este proceso, se calcularon el ICE, el consumo energético y el costo, Ecuación 46, 47 y 48.

$$\text{ICE} = [(\text{COD}_t - \text{COD}_{t+\Delta t})FV] / 8I\Delta t \quad \text{Ecuación 46}$$

Donde COD_t y $\text{COD}_{t+\Delta t}$ ($\text{g O}_2 \text{ dm}^{-3}$) son la demanda química de oxígeno en el tiempo t y $t+\Delta t$, I (A) es la corriente aplicada, F ($96,487 \text{ C mol}^{-1}$) es la constante de Faraday y V (dm^3) es el volumen de electrolito (Comninellis & Pulgarin, 1991).

$$\text{Consumo energético (kWh m}^{-3}\text{)} = (E_{\text{celda}}It) / V_s \quad \text{Ecuación 47}$$

Donde E_{celda} (V) es el voltaje de la celda, I (A) es la corriente, t (h) es el tiempo de electrólisis, V_s (m^3) es el volumen de disolución (Brillas et al., 2009)

$$\text{Costo} = \text{Consumo energético} \times \text{Costo por kWh} \quad \text{Ecuación 48}$$

Se realizó el cálculo del costo de operación considerando el precio promedio de kWh en México, durante los meses de agosto-noviembre del 2023, el cual fue 0.888 \$ (Comisión Federal de Electricidad, 2023).

4.4 Determinación de los productos de oxidación de la AMX por HPLC-MS

Las muestras de la sexta hora de electrólisis, correspondientes al sobrepotencial con mayor eficiencia de corriente en los tres electrolitos, fueron analizadas por cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada a un espectrómetro de masas (HPLC-MS) en un cromatógrafo HPLC 1100 y un espectrómetro de masas MS-TOF en modo ESI de Agilent, donde se empleó el eluyente 50% de acetonitrilo / 50 % de agua.

4.4.1 Extracción de los productos de oxidación

Para el análisis cromatográfico de las muestras de electrólisis, se realizó la evaporación del agua en un rotavapor ECO-1V Hahnvapor, posteriormente se extrajo con acetonitrilo con la finalidad de disolver los productos de oxidación, se concentró en rotavapor, finalmente la muestra se colocó en un vial de HPLC para su posterior análisis.

Cabe destacar que los reactivos empleados en esta metodología se detallan en el Anexo G.

Resultados

Etapa 1. Caracterización electroquímica de los electrodos BDD y DSA

1.1 Cálculo del área electroactiva

En este caso, fue importante evaluar el "área electroactiva" para analizar la superficie de cada materia electródica empleado en este trabajo de tesis, para determinar la porción de la superficie de un electrodo que está directamente involucrada en la reacción electroquímica. Es decir, la superficie que participa activamente en procesos electroquímicos, como la oxidación, la reducción en la transferencia de carga. Se sabe que a mayor área electroactiva puede mejorar la eficiencia y la velocidad de las reacciones electroquímicas. En ese sentido, la Fig. 13(a) y 14(a) muestra el comportamiento electroquímico por voltamperometría cíclica del electrodo BDD y DSA, respectivamente empleando $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en el rango de velocidades de 20 a 100 mV s^{-1} .

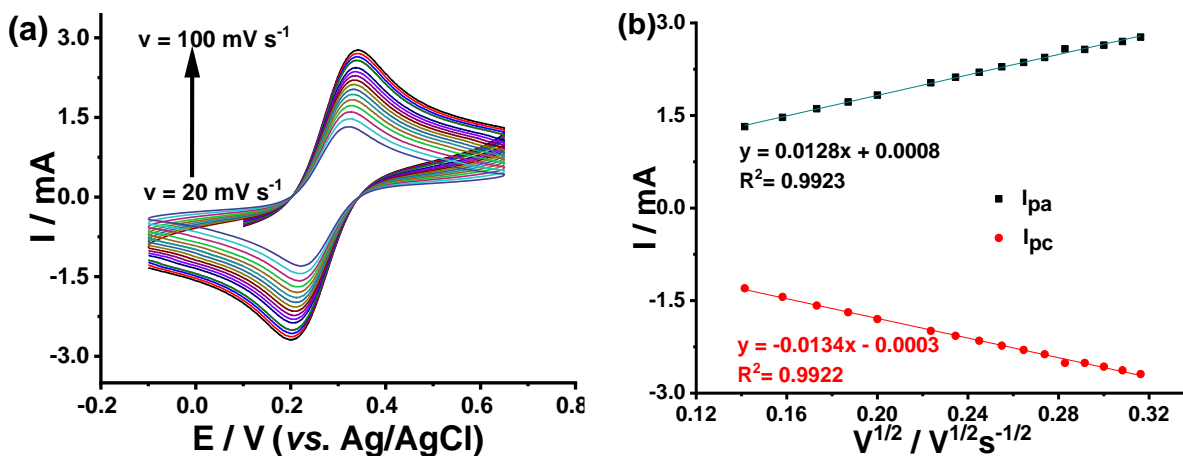


Fig. 13 Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (20 mV s^{-1} a 100 mV s^{-1}) sobre electrodo BDD Ferricianuro/Ferrocianuro 2mM y su correspondiente función I_p vs. $v^{1/2}$

Como se sabe que la morfología, el tamaño y la composición del electrodo pueden influir en la cinética de la reacción electroquímica, a los voltamperogramas de la Fig. 13(a) y 14(a) se les aplicó la ecuación de Randles–Sevcik (Ecuación 42) para

calcular el área electroactiva aproximada y mediante la función I_p vs. $v^{1/2}$ Fig.13(b) y 14(b) donde se obtuvo un área 9.26 cm^2 para BDD y 8.68 cm^2 para DSA.

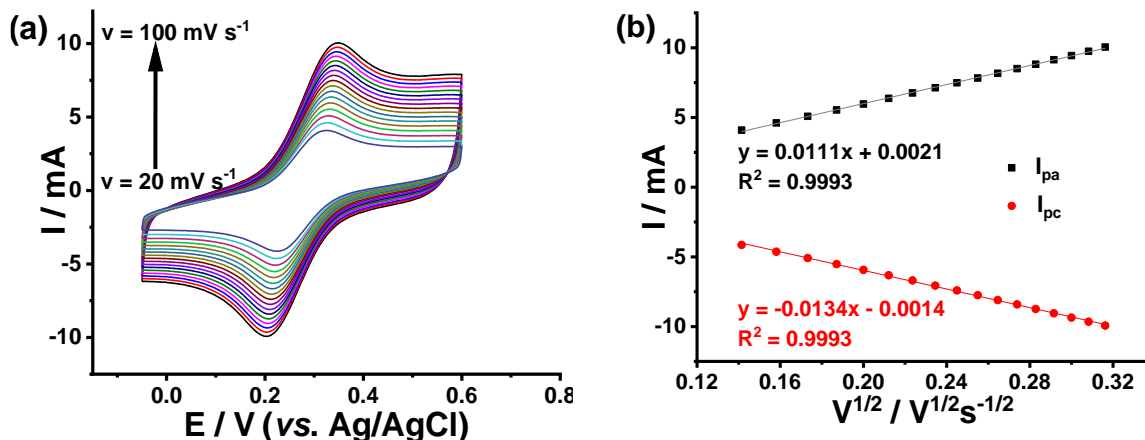


Fig. 14 Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (20 mV s^{-1} a 100 mV s^{-1}) sobre electrodo BDD Ferricianuro/Ferrocianuro 2mM y su correspondiente función I_p vs. $v^{1/2}$

Cabe señalar que la ecuación de Randles-Sevcik es una herramienta fundamental en electroquímica que describe la corriente generada por una reacción electroquímica en un electrodo de trabajo y se utiliza principalmente para analizar y entender la cinética de reacciones electroquímicas y relaciona la corriente medida en una celda electroquímica con la concentración de una especie electroactiva, la velocidad de difusión de dicha especie hacia el electrodo y el área superficial efectiva del electrodo (área electroactiva), la Tabla 4 copila los valores de corriente de pico anódico y catódico empleados para el cálculo del área electroactiva y correspondientes a las Fig.13(b) y 14(b).

Tabla 4. Datos correspondientes a la función I_p vs. $v^{1/2}$

$v^{1/2} / N^{1/2} \cdot s^{-1/2}$	BDD		DSA	
	$i_{pa} \times 10^{-2}$	$i_{pc} \times 10^{-2}$	$i_{pa} \times 10^{-2}$	$i_{pc} \times 10^{-2}$
0.32	0.28	-0.27	1.01	-0.99
0.31	0.27	-0.26	0.98	-0.96
0.30	0.26	-0.26	0.94	-0.94
0.29	0.26	-0.25	0.91	-0.91
0.28	0.26	-0.25	0.88	-0.87
0.27	0.24	-0.24	0.85	-0.84
0.26	0.24	-0.23	0.82	-0.81
0.25	0.23	-0.22	0.78	-0.78
0.24	0.22	-0.22	0.75	-0.74
0.23	0.21	-0.21	0.71	-0.71
0.22	0.20	-0.20	0.68	-0.67
0.21	0.19	-0.20	0.64	-0.63
0.20	0.18	-0.18	0.60	-0.59
0.19	0.17	-0.17	0.55	-0.55
0.17	0.16	-0.16	0.51	-0.51
0.16	0.15	-0.14	0.46	-0.46
0.14	0.13	-0.13	0.41	-0.41

Es importante mencionar que el área geométrica sumergida de los electrodos fue de aproximadamente 5 cm², por lo tanto, el área electroactiva determinada es mayor, en este caso que las áreas electroactivas fueron similares para ambos electrodos BDD y DSA, a pesar de ser diferentes en composición o morfología, podría significar que, en un contexto electroquímico específico, ambos materiales presentan una capacidad similar para participar en reacciones electroquímicas. Es decir, podría indicar que exhiben características similares como la porosidad, rugosidad u otras características morfológicas que influyen en la accesibilidad de los sitios activos capaces de participar en reacciones electroquímicas de manera

similar, lo que puede ser valioso sobre todo si se considera que un electrodo BDD es muy costoso y de baja disponibilidad que un electrodo DSA.

1.2 Cálculo de parámetros electroquímicos

La separación entre los potenciales de pico anódico y catódico (ΔE_p) está relacionada con la reversibilidad del proceso, en cuanto a la diferencia de potencial de pico para BDD es de 0.125 V, Fig. 15(a), y para DSA es de 0.126 V, Fig. 15(b). Estos valores son cercanos al potencial referencial para procesos reversibles ($\Delta E_p \approx 0.059$ V), por lo tanto, manifiesta un comportamiento quasirreversible en los dos casos.

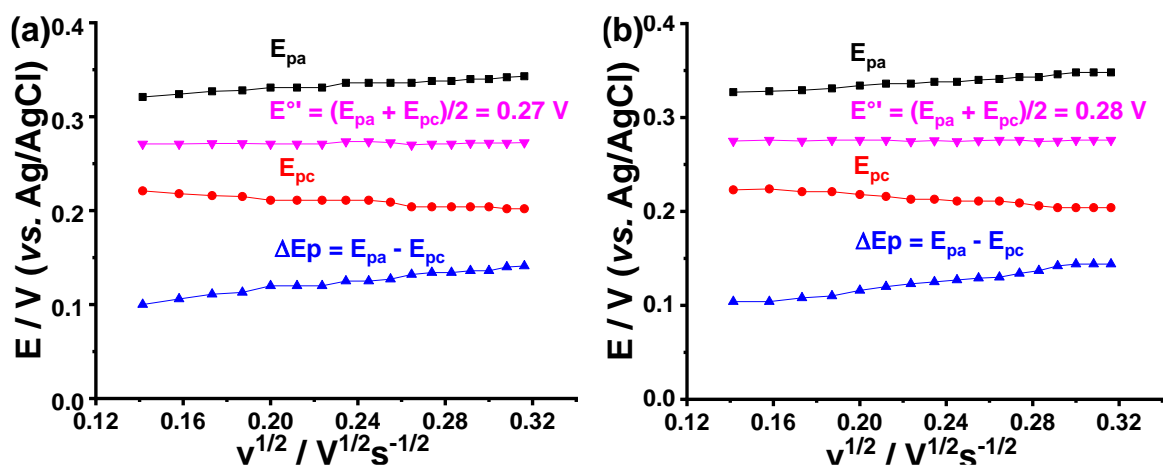


Fig. 15 Parámetros electroquímicos (ΔE_p , diferencia del potencial de pico; E° , potencial formal) en función de $v^{1/2}$ en electrodos (a) BDD, (b) DSA

Cabe aclarar que el término "comportamiento quasirreversible" se utiliza en electroquímica para describir una situación intermedia entre la reversibilidad y la irreversibilidad de una reacción electroquímica, es decir, existen factores como la diferencia de potencial entre los picos de oxidación y reducción que no es tan pequeña como en un sistema reversible electroquímicamente ($\Delta E_p \approx 0.059$ V).

Por otra parte, el potencial formal para ambos electrodos es constante con respecto a la velocidad de barrido, este es un valor termodinámico por lo que es constante e independiente de la velocidad de barrido y, por lo tanto, de la cinética de

transferencia electrónica, esta tendencia es observable en la Fig.15, así como, Tabla 5 y 6.

Tabla 5. Parámetros electroquímicos (E_{pa} , E_{pc} , ΔE_p , $E^{o'}$, I_{pa}/I_{pc}) en función de $v^{1/2}$ en electrodo BDD

$v^{1/2}$ $/V^{1/2}\cdot s^{-1/2}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$\Delta E_p / V$	$E^{o'} / V$	I_{pa}/I_{pc}
0.32	0.34	0.20	0.14	0.27	1.03
0.31	0.34	0.20	0.14	0.27	1.03
0.30	0.34	0.20	0.14	0.27	1.03
0.29	0.34	0.20	0.14	0.27	1.03
0.28	0.34	0.20	0.13	0.27	1.03
0.27	0.34	0.20	0.13	0.27	1.03
0.26	0.34	0.20	0.13	0.27	1.03
0.25	0.34	0.21	0.13	0.27	1.02
0.24	0.34	0.21	0.13	0.27	1.02
0.23	0.34	0.21	0.13	0.27	1.02
0.22	0.33	0.21	0.12	0.27	1.02
0.21	0.33	0.21	0.12	0.27	1.02
0.20	0.33	0.21	0.12	0.27	1.02
0.19	0.33	0.22	0.11	0.27	1.02
0.17	0.33	0.22	0.11	0.27	1.02
0.16	0.32	0.22	0.11	0.27	1.02
0.14	0.32	0.22	0.10	0.27	1.02

v , velocidad de barrido; E_{pa} , potencial de pico anódico; E_{pc} , potencial de pico catódico; ΔE_p , diferencia del potencial de pico; $E^{o'}$, potencial formal; I_{pa}/I_{pc} , relación de corriente de pico anódico y catódico.

Por otra parte, en un sistema quasirreversible, las corrientes asociadas con la oxidación y la reducción pueden ser desiguales debido a la predominancia de la cinética o a factores como el sobrepotencial, la difusión limitada o la adsorción.

Otra característica de estos sistemas son las formas de los picos de oxidación o reducción; ya que, en una voltamperometría cíclica, en lugar de tener picos de corriente estrechos y bien definidos, los sistemas quasirreversibles pueden exhibir picos más anchos y menos definidos.

Tabla 6. Parámetros electroquímicos (E_{pa} , E_{pc} , ΔE_p , E° , I_{pa}/I_{pc}) en función de $v^{1/2}$ en electrodo DSA

$v^{1/2}$ $/V^{1/2}\cdot s^{-1/2}$	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$\Delta E_p / V$	E° / V	I_{pa}/I_{pc}
0.32	0.35	0.20	0.14	0.28	1.01
0.31	0.35	0.20	0.14	0.28	1.01
0.30	0.35	0.20	0.14	0.28	1.01
0.29	0.35	0.20	0.14	0.28	1.01
0.28	0.34	0.21	0.14	0.27	1.01
0.27	0.34	0.21	0.13	0.28	1.01
0.26	0.34	0.21	0.13	0.28	1.01
0.25	0.34	0.21	0.13	0.28	1.01
0.24	0.34	0.21	0.13	0.27	1.01
0.23	0.34	0.21	0.13	0.28	1.01
0.22	0.34	0.21	0.12	0.27	1.01
0.21	0.34	0.22	0.12	0.28	1.01
0.20	0.33	0.22	0.12	0.28	1.01
0.19	0.33	0.22	0.11	0.28	1.00
0.17	0.33	0.22	0.11	0.28	1.00
0.16	0.33	0.22	0.10	0.28	0.99
0.14	0.33	0.22	0.10	0.28	0.99

v , velocidad de barrido; E_{pa} , potencial de pico anódico; E_{pc} , potencial de pico catódico; ΔE_p , diferencia del potencial de pico; E° , potencial formal; I_{pa}/I_{pc} , relación de corriente de pico anódico y catódico.

En cuanto a la relación de corriente de pico anódico y catódico, se observa en la Fig. 16(a) y en la Tabla 5 y 6, valores de I_{pa}/I_{pc} cercanos a la unidad y se mantiene

constante con respecto a la velocidad de barrido, por lo que, el proceso de transferencia de electrones ocurre sin ningún otro proceso cinético acoplado, es decir, no existen reacciones acopladas en el par redox de estudio, siendo una reacción rápida para ambos electrodos,

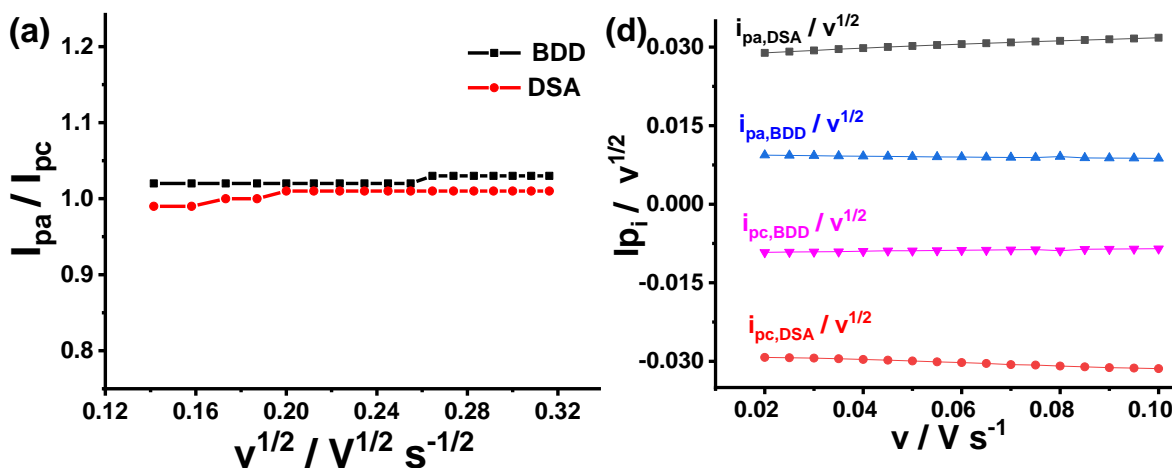


Fig. 16 Parámetros electroquímicos (a) Relación de corriente de pico (I_{pa}/I_{pc}) en función de $v^{1/2}$ (b) Función voltamperométrica, ($i_{pi} / v^{1/2}$), en función de la velocidad en electrodos BDD y DSA.

En la Fig. 16(b) y Tabla 7, es observable que la función voltamperométrica ($i_{pi}/v^{1/2}$) es constante con respecto a la velocidad de barrido, por lo que, para ambos sistemas, el proceso de transferencia de electrones ocurre sin complicaciones cinéticas (Elgrishi et al., 2018b; Mabbott, 1983).

Tabla 7. Función voltamperométrica ($i_{pi}/v^{1/2}$ vs. v) con respecto a la velocidad de barrido del electrodo BDD y DSA

$v/V \cdot s^{-1}$	BDD		DSA	
	$i_{pa}/v^{1/2}$ vs. v	$i_{pc}/v^{1/2}$ vs. v	$i_{pa}/v^{1/2}$ vs. v	$i_{pc}/v^{1/2}$ vs. v
0.100	0.009	-0.009	0.032	-0.031
0.095	0.009	-0.009	0.032	-0.031
0.090	0.009	-0.009	0.031	-0.031
0.085	0.009	-0.009	0.031	-0.031
0.080	0.009	-0.009	0.031	-0.031
0.075	0.009	-0.009	0.031	-0.031

0.070	0.009	-0.009	0.031	-0.031
0.065	0.009	-0.009	0.031	-0.030
0.060	0.009	-0.009	0.031	-0.030
0.055	0.009	-0.009	0.030	-0.030
0.050	0.009	-0.009	0.030	-0.030
0.045	0.009	-0.009	0.030	-0.030
0.040	0.009	-0.009	0.030	-0.030
0.035	0.009	-0.009	0.030	-0.030
0.030	0.009	-0.009	0.029	-0.029
0.025	0.009	-0.009	0.029	-0.029
0.020	0.009	-0.009	0.029	-0.029

v, velocidad de barrido; $i_{pi}/v^{1/2}$, función voltamperométrica, $i_{pi}/v^{1/2}$ vs. v.

Etapa 2. Evaluación de la respuesta electroquímica en diferentes medios electrolíticos para los electrodos BDD y DSA

2.1 Determinación de la ventana de potencial

Se estudió la ventana anódica del BDD y DSA en diferentes medios electrolíticos para evaluar el potencial donde comienza la OER, ya que la forma y la posición de los picos en los extremos de la ventana de potencial evaluado pueden dar indicios sobre la rapidez de la transferencia electrónica. La Fig. 17 muestra los voltamperogramas en sentido de oxidación en ambos electrodos, cabe destacar que las ventanas de potencial empleadas se copilan en la Tabla 8.

Es importante evaluar la ventana de potencial en un sistema electroquímico para determinar en cierto punto la estabilidad química y mecánica de los materiales electródicos y para determinar las zonas de operación para comprender completamente el comportamiento electroquímico del sistema y optimizar su funcionamiento.

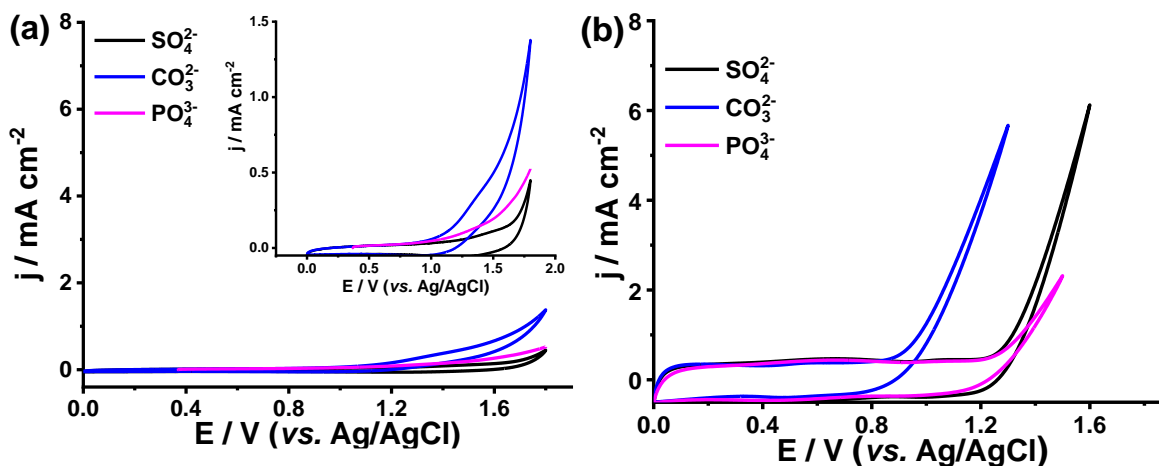


Fig. 17 Voltamperometría cíclica en diferentes medios electrolíticos (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y PO_4^{3-}) a una velocidad de 100 mV s^{-1} sobre electrodos (a) BDD, (b) DSA

En la Fig. 17(a) es observable que el electrodo BDD presenta una amplia ventana de potencial, así como bajas corrientes capacitivas, las cuales son propiedades características de este material de electrodo (Einaga, 2010). Por otro lado, en la

Figura 17(b) se tiene una menor ventana de potencial para DSA y una alta corriente capacitiva, propio de la naturaleza de este electrodo, ya que sus altas corrientes se asocian a la presencia de los óxidos (Mousty et al., 1999).

Tabla 8. Ventana de potencial en sentido de oxidación de los electrodos BDD y DSA en distintos medios electrolíticos

Medio electrolítico	Ventana de potencial anódica / V		Potencial de OER / V	
	BDD	DSA	BDD	DSA
SO_4^{2-}	0 - 1.80	0 - 1.60	>1.40	>1.20
CO_3^{2-}	0 - 1.80	0 - 1.30	>1.20	>0.80
PO_4^{3-}	0 - 1.80	0 - 1.50	>1.40	>1.20

OER, reacción de evolución de oxígeno.

La Tabla 8, muestra el potencial aproximado en donde la corriente faradaica empieza a ser detectada, este cambio en la corriente es atribuible a la OER. Como es observable esta reacción en BDD se lleva a cabo a potenciales mayores, en comparación con DSA.

En BDD la OER se lleva a cabo en potenciales menores en medio de CO_3^{2-} , seguida de PO_4^{3-} y SO_4^{2-} . Por otro lado, en DSA primero se lleva a cabo en medio de PO_4^{3-} , posteriormente en SO_4^{2-} y CO_3^{2-} . En el caso de CO_3^{2-} la OER se presenta en potenciales menores en ambos electrodos, por lo que, la reacción es más rápida, por lo tanto, no se favorece la formación de intermediarios, como el $\cdot\text{OH}$, el caso contrario sucede en medio de SO_4^{2-} y PO_4^{3-} , que al ser más lenta la reacción se favorece la generación de éstos.

2.2 Construcción de las curvas de Tafel

2.2.1 Voltamperometría de corriente muestreada

Con base en las ventanas de potencial obtenidas en la Etapa 2.1 se construyeron las curvas de densidad de corriente muestreada vs. sobrepotencial, Fig. 18, muestreando la densidad de corriente a tiempos cortos, ya que estos nos permiten que el proceso esté cinéticamente controlado, eliminado el efecto de la capacitancia en las curvas de densidad de corriente muestreada vs. sobrepotencial (Bard et al., 2022; Soares et al., 2020).

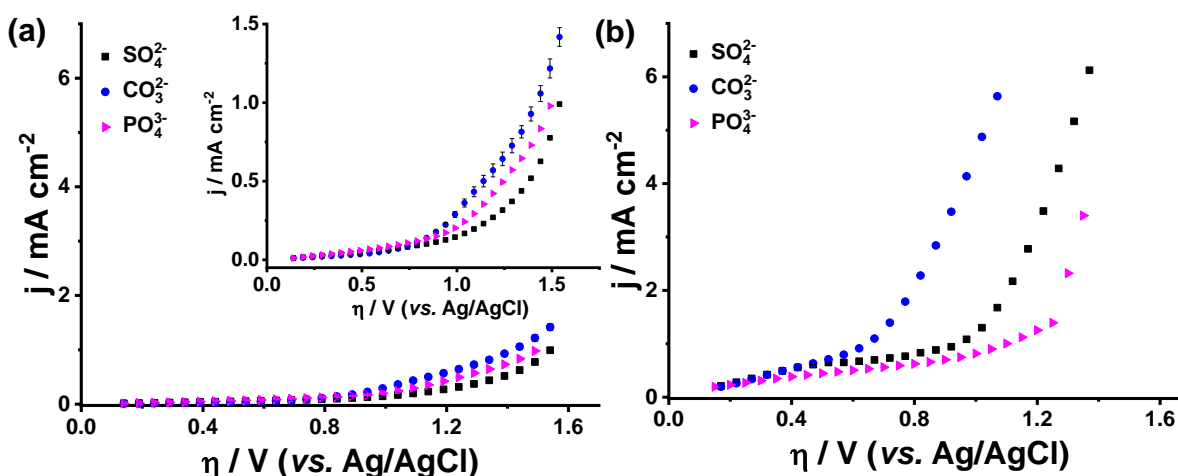


Fig. 18. Voltamperometría de corriente muestreada en diferentes medios electrolíticos (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y PO_4^{3-}) sobre electrodos (a) BDD, (b) DSA.

Mediante voltamperometría de corriente muestreada, la corriente capacitiva o corriente de carga que es debida a la atracción o repulsión electrostática de los iones en disolución y de los iones en el electrodo, es minimizada, esto representa una gran ventaja ya que generalmente esta corriente enmascara señales de interés (corriente faradaica).

2.2.2 Curvas de Tafel

Se aplicó la ecuación de Tafel (Ecuación 39) a las curvas de densidad de corriente muestreada vs. sobrepotencial, y se trazaron 3 pendientes denominadas: m_1 , m_2 y m_3 , Fig. 19. Dichas pendientes fueron trazadas en distintos intervalos de sobrepotencial que se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Curvas de Tafel, su correspondiente pendiente e intervalo de sobrepotencial

Medio Electrodo		Curva de Tafel 1		Curva de Tafel 2		Curva de Tafel 3	
		$m_1 / \text{dec V}^{-1}$	Intervalo de η / V	$m_2 / \text{dec V}^{-1}$	Intervalo de η / V	$m_3 / \text{dec V}^{-1}$	Intervalo de η / V
SO_4^{2-}	BDD	0.841	0.49 - 0.94	1.308	0.94 - 1.34	1.708	1.34 - 1.54
	DSA	0.395	0.47 - 0.92	2.104	0.92 - 1.22	1.713	1.22 - 1.37
CO_3^{2-}	BDD	1.292	0.34 - 0.69	2.088	0.69 - 1.04	1.142	1.04 - 1.54
	DSA	1.100	0.32 - 0.62	2.254	0.62 - 0.82	1.561	0.82 - 1.07
PO_4^{3-}	BDD	0.825	0.39 - 0.89	1.367	0.89 - 1.29	1.079	1.29 - 1.49
	DSA	0.523	0.45 - 0.90	0.974	0.90 - 1.20	2.627	1.20 - 1.30

m_1 , m_2 y m_3 , primera, segunda y tercera pendiente de Tafel; η , sobrepotencial

Es importante mencionar que las curvas de Tafel son representaciones gráficas utilizadas en electroquímica para estudiar la cinética de las reacciones electroquímicas, particularmente en la región de polarización de un electrodo. Estas curvas proporcionan información valiosa sobre la velocidad de reacción, la cinética de transferencia de carga y los mecanismos de reacción en un sistema electroquímico.

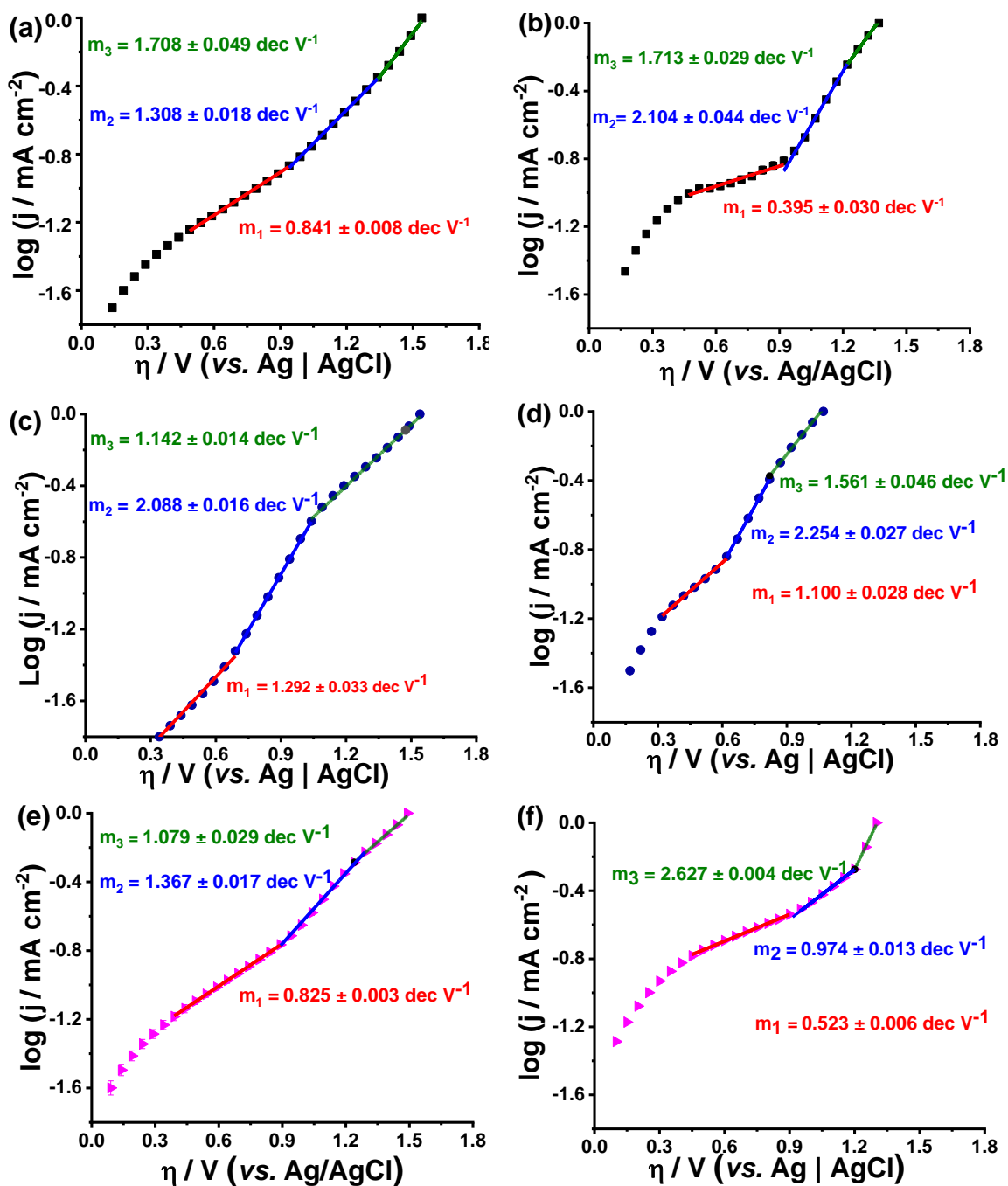


Fig. 19 Curvas de Tafel en medio de (a) SO_4^{2-} , (c) CO_3^{2-} y (e) PO_4^{3-} sobre electrodo BDD. Curvas de Tafel en medio de (b) SO_4^{2-} , (d) CO_3^{2-} y (f) PO_4^{3-} sobre electrodo DSA.

En este trabajo de tesis fue importante construir curvas de Tafel para mostrar la relación entre el logaritmo del cociente entre la densidad de corriente y el sobrepotencial aplicado sobre un electrodo, lo que nos proporcionará información sobre la velocidad de reacción en diferentes condiciones, sobre todo en diversos

medios electrolíticos. De esta manera, se puede obtener la resistencia cinética de la reacción, mientras que la intersección con el eje de potencial proporciona información sobre el mecanismo de la reacción. Por ejemplo, una curva de Tafel lineal sugiere un mecanismo de reacción controlado por la transferencia de carga, mientras que una curva no lineal puede indicar la presencia de otras etapas de reacción adicionales.

Para evaluar la pendiente en la cual se espera que la reacción de generación de $\cdot\text{OH}$ sea predominante, se realizó el estudio de atrapamiento de radicales evaluando sobrepotenciales correspondientes a la segunda (m_2) y tercera pendiente (m_3) (Etapa 3). Y se comprobó que, la m_2 en BDD y en DSA pertenece a la región de sobrepotenciales en donde la generación de ROS que compiten con la generación $\cdot\text{OH}$. Por otro lado, la m_3 corresponde al intervalo de sobrepotenciales donde predomina la evolución de oxígeno (Kapałka et al., 2008).

De acuerdo con lo reportado con la literatura la pendiente de Tafel en BDD, correspondiente a m_2 en este trabajo, está en el rango de $1.961 \text{ dec } V^{-1}$ en medio de NaCl (Butrón et al., 2007). Estos valores son cercanos a los obtenidos experimentalmente en diferentes electrolitos para el BDD en este estudio, Tabla 9.

Etapa 3. Cuantificación de $\cdot\text{OH}$ en diferentes medios electrolíticos aplicando diferentes sobrepotenciales anódicos

Un estudio de atrapamiento de radicales se realizó con el objetivo de verificar el rango de sobrepotencial donde la reacción de formación de $\cdot\text{OH}$ es predominante, en los diferentes electrolitos. En todos los medios electrolitos, se genera la mayor cantidad de $\cdot\text{OH}$ en los intervalos de sobrepotencial correspondientes a la m_2 , Fig. 20.

Sin embargo, el intervalo de sobrepotencial para la generación de $\cdot\text{OH}$ varía de acuerdo con el electrolito empleado, ya que éstos reaccionan de diferente manera en la superficie del BDD. Para el caso del DSA, se observó un comportamiento similar al del BDD. No obstante, en el caso de DSA al ser óxidos metálicos se espera una modificación superficial debido a las especies oxidantes electrogeneradas durante la electrolisis.

Tabla 10. Pendientes de Tafel, sobrepotenciales de mayor generación de $\cdot\text{OH}$ y constante cinética de desaparición de RNO

Medio electrolítico	Electrodo	m_2 / dec V^{-1}	Intervalo de $\eta /$ V	η de mayor generación de $\cdot\text{OH} / \text{V}$	$k_{\text{RNO}} /$ $\text{min}^{-1} \times$ 10^{-3}
SO_4^{2-}	BDD	1.308	0.87 - 1.34	1.60	18.40
	DSA	2.104	0.92 - 1.22	1.25	17.20
CO_3^{2-}	BDD	2.088	0.69 - 1.04	1.15	8.30
	DSA	2.254	0.62 - 0.82	1.10	13.90
PO_4^{3-}	BDD	1.367	0.89 - 1.29	1.40	10.50
	DSA	0.974	0.90 - 1.20	1.20	11.20

m_2 , segunda pendiente de Tafel; η , sobrepotencial

Con base en el atrapamiento de radicales se identificó que la segunda pendiente de Tafel (m_2) corresponde al intervalo de sobrepotencial donde predomina la

generación de $\cdot\text{OH}$. Sin embargo, para el caso de SO_4^{2-} a pesar de que el intervalo de m_2 es de 0.87 V a 1.34 V, se realizó un estudio de atrapamiento de radicales a valores menores y mayores a 1.34 V. Sorprendentemente la mayor producción de $\cdot\text{OH}$ se logró a un valor de sobrepotencial ligeramente mayor a 1.34 V, en este caso 1.60 V, Tabla 10.

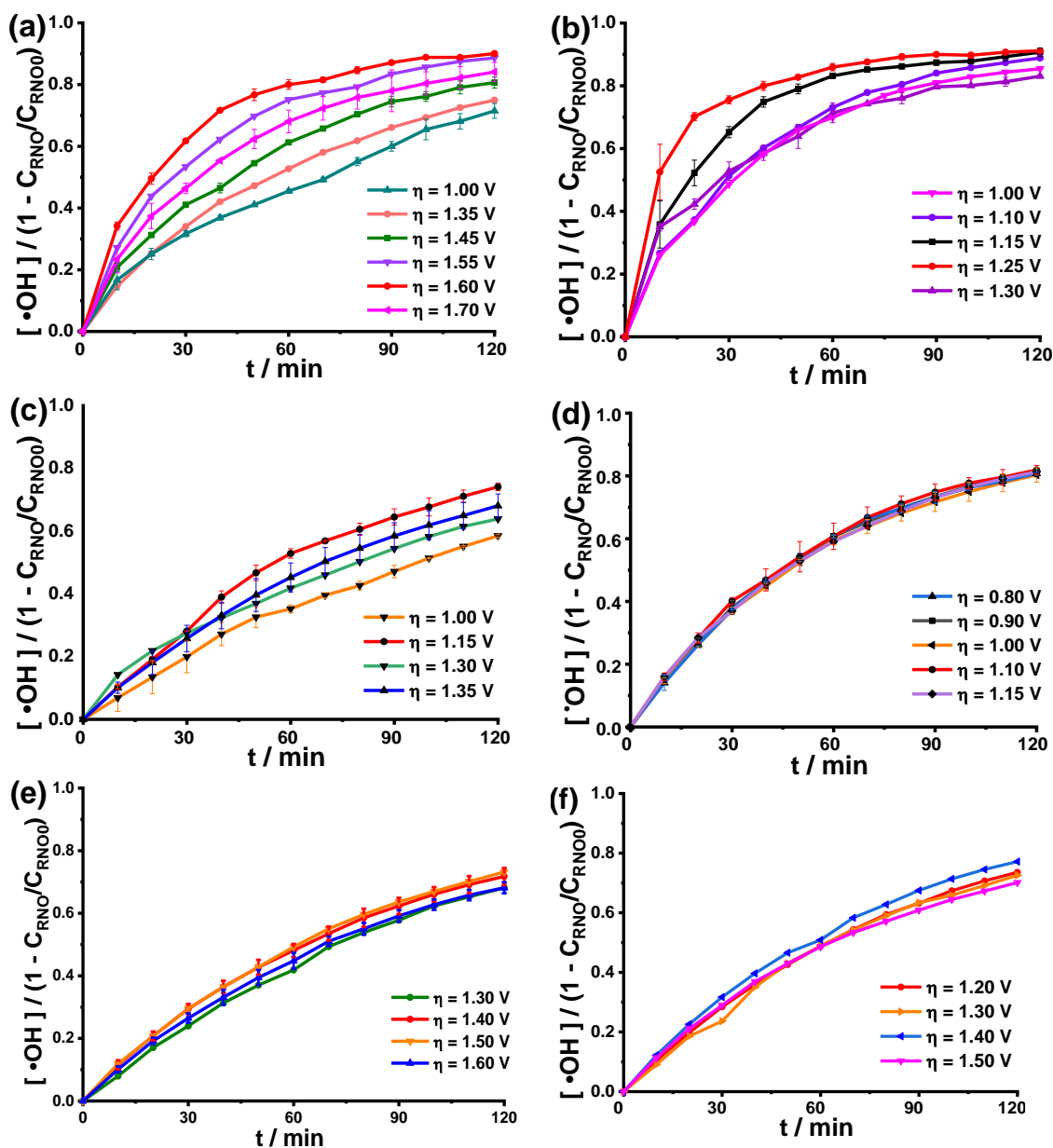


Fig. 20 Atrapamiento de radicales $\cdot\text{OH}$ en medio de (a) SO_4^{2-} , (c) CO_3^{2-} y (e) PO_4^{3-} sobre electrodo BDD. Atrapamiento de radicales $\cdot\text{OH}$ en medio de (b) SO_4^{2-} , (d) CO_3^{2-} y (f) PO_4^{3-} sobre electrodo DSA.

Este comportamiento se observó en todos los electrolitos tanto para el BDD como para DSA, Fig. 20. Cabe destacar que a valores mayores a 1.60 V la concentración de $\cdot\text{OH}$ decae drásticamente para el caso de SO_4^{2-} en BDD, Fig. 20(a), esto debido a que, la reacción de OER empieza a ser predominante (Ecuación 28), esto se puede verificar incluso a simple vista mediante la formación abundante de burbujas de oxígeno en la superficie del electrodo. Este comportamiento es similar para todos los electrolitos en ambos electrodos, Fig. 20 y la misma tendencia se puede observar en la Tabla 10.

La velocidad de desaparición de la N, N-dimetil-4-nitroso-anilina (RNO) sigue una cinética de pseudo primer orden, donde la mayor constante cinética en BDD corresponde al medio de SO_4^{2-} , seguida de PO_4^{3-} y la constante menor de CO_3^{2-} , lo cual es consistente con el análisis de Tafel, ya que muestra una tendencia inversamente proporcional con los valores de pendiente de Tafel, por lo que, a valores menores de m_2 la velocidad de generación del $\cdot\text{OH}$ es mayor.

Por otra parte, en DSA la mayor constante de desaparición de RNO es del medio de SO_4^{2-} , después CO_3^{2-} y la menor de PO_4^{3-} en DSA, Tabla 10, en este caso, DSA no sigue la misma tendencia que BDD. Este comportamiento se debe a la naturaleza del electrodo, ya que al ser un electrodo sub-no-activo, la degradación del RNO no solo está mediada por el $\cdot\text{OH}$, sino también por el superóxido (MO_{x+1}), el cual tiene la capacidad de decolorar el RNO, por lo tanto, la constante cinética brinda información de la degradación mediada por estas especies.

Etapa 4. Degradación de amoxicilina en diferentes medios electrolíticos aplicando diferentes sobrepotenciales anódicos

Con la finalidad de evaluar la mayor generación de $\cdot\text{OH}$, se electrolizó 40 μM de amoxicilina, empleando este sobrepotencial. En medio de SO_4^{2-} se aplicó $\eta = 1.60$ y 1.25 V en BDD y DSA respectivamente, obteniéndose un decaimiento continuo de la concentración de AMX y DQO con respecto al tiempo de electrolisis, Fig. 21(a, b)

y 22(a, b), por lo que, en estos sobrepotenciales se corrobora que la reacción de generación de $\cdot\text{OH}$ predominante, Ecuación 19, considerando estos los “sobrepotenciales óptimos”.

Por otro lado, en sobrepotenciales mayores, en BDD 1.80 V y DSA 1.45 V aparentemente la remoción del contaminante es más rápida, sin embargo, al aumentar el tiempo de electrólisis se presenta una meseta, debido a que a sobrepotenciales mayores es favorecida la reacción de evolución de oxígeno, Ecuación 28.

En cambio, en sobrepotenciales menores, $\eta = 1.40$ y 1.05 V se lleva a cabo la competencia entre la generación de $\cdot\text{OH}$ y la formación de especies de sulfato (Ecuación 8, 9 y 10) el $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($E^\circ = 2.44$ V vs. ENH) y $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($E^\circ = 1.44$ V vs. ENH), las cuales no son capaces de mineralizar completamente las moléculas pequeñas altamente estables, lo cual es observable en los primeros minutos de electrólisis en donde la concentración de la AMX disminuye rápidamente y posteriormente permanece constante (Armstrong et al., 2015; Ganiyu et al., 2021).

En el caso de CO_3^{2-} y PO_4^{3-} muestran la misma tendencia, comprobando que el sobrepotencial óptimo, es el de mayor generación de $\cdot\text{OH}$ y es el que muestra el mejor comportamiento en cuanto a la remoción de la concentración de AMX y DQO, en ambos electrodos. Fig. 21(c, d, f) y 22(c, d, f). En cuanto a los sobrepotenciales menores, en medio de CO_3^{2-} se espera la generación del ion radical carbonato $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ($E^\circ = 1.57$ V vs. ENH), Ecuación 13. Para el medio de PO_4^{3-} la formación de radicales fosfatos $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$ ($E^\circ = 2.75$ V vs. ENH), HPO_4^{\cdot} e iones radical fosfato $\text{HPO}_4^{\cdot-}$, $\text{PO}_4^{\cdot 2-}$, Ecuación 14, 15 y 16, los cuales no son capaces de mineralizar completamente la molécula.

Cabe destacar, que la concentración de AMX en medio de PO_4^{3-} no pudo ser monitoreada, debido a que la señal característica de la AMX (227 nm) se vio opacada por otra señal que aumentaba durante el tiempo de electrólisis a 203 nm, Fig. 21(e), 22(e).

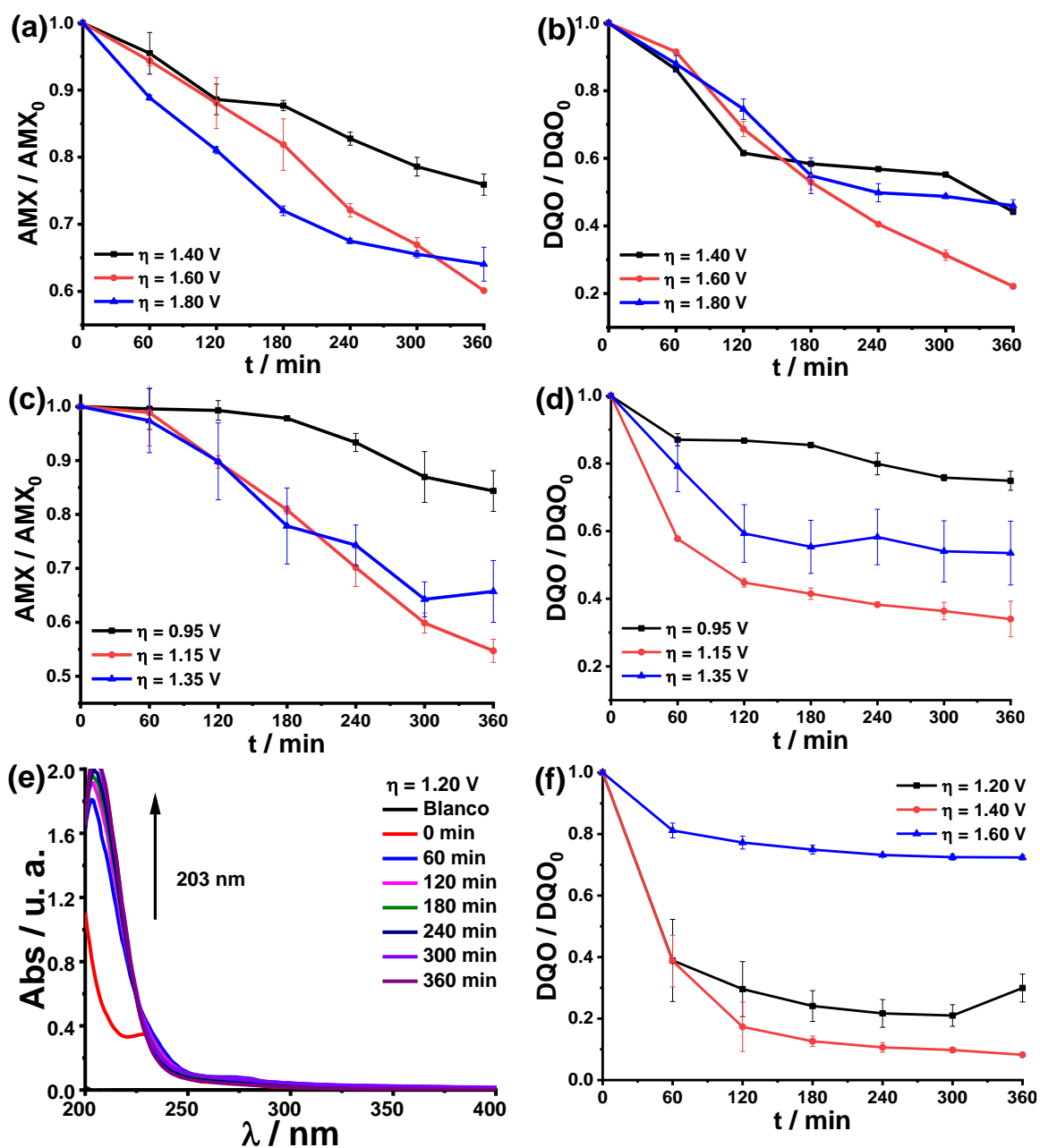


Fig. 21 Concentración de AMX durante 360 minutos de electrólisis en medio de (a) SO_4^{2-} , (c) CO_3^{2-} y (e) PO_4^{3-} sobre electrodo BDD. Concentración de DQO durante 360 minutos de electrólisis en medio de (b) SO_4^{2-} , (d) CO_3^{2-} y (f) PO_4^{3-} sobre electrodo BDD.

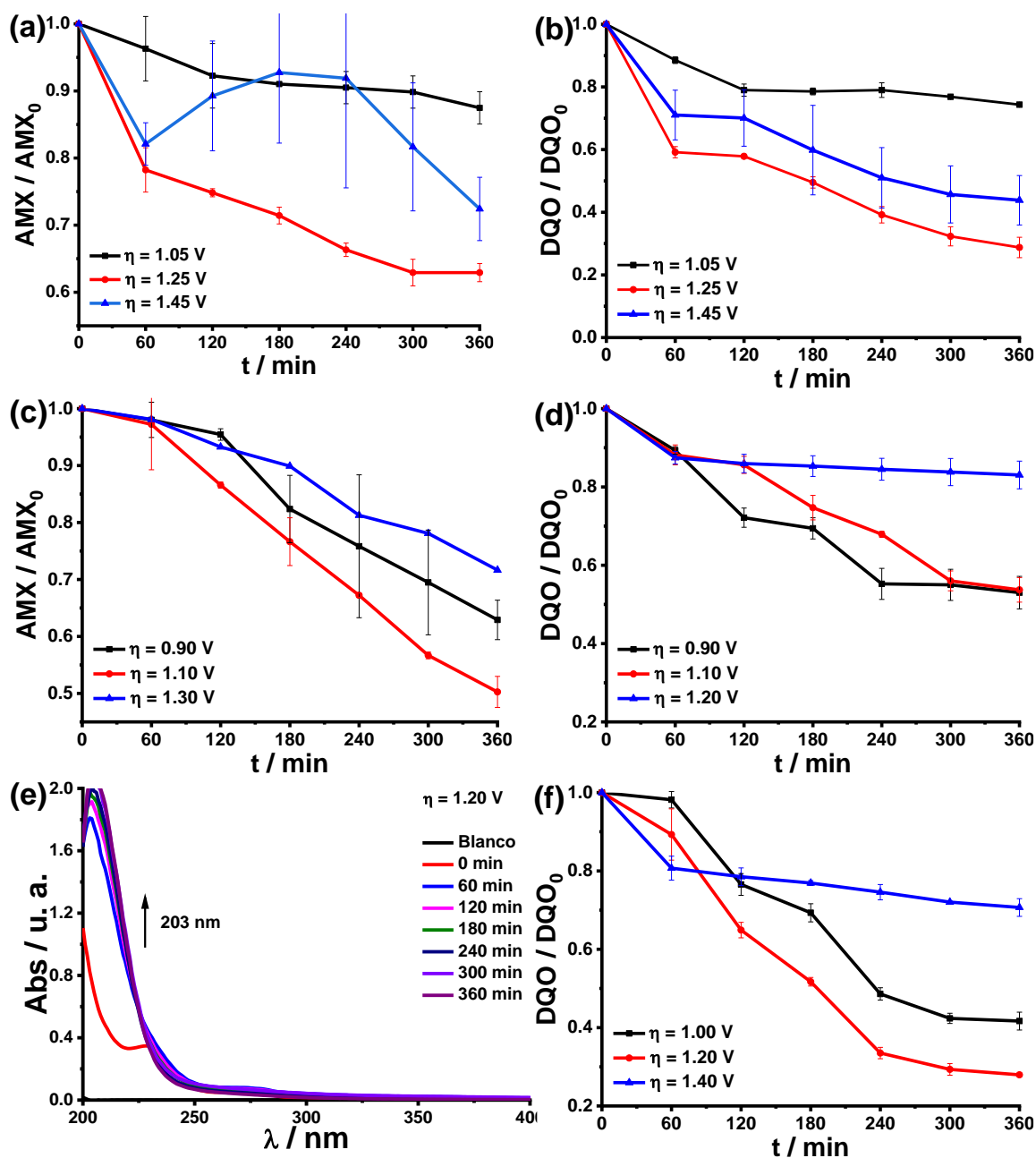


Fig. 22 Concentración de AMX durante 360 minutos de electrólisis en medio de (a) SO_4^{2-} , (c) CO_3^{2-} y (e) PO_4^{3-} sobre electrodo DSA. Concentración de DQO durante 360 minutos de electrólisis en medio de (b) SO_4^{2-} , (d) CO_3^{2-} y (f) PO_4^{3-} sobre electrodo DSA.

En resumen, la Tabla 11 muestra el porcentaje de remoción de AMX y DQO, así como los parámetros cinéticos, donde la constante de velocidad de remoción de AMX se ajustó al modelo cinético de orden cero, mientras que la constante de velocidad de remoción de materia orgánica mediante DQO se ajustó al modelo de pseudo primer orden.

Los mayores porcentajes de remoción, así como la mayor constante cinética de remoción de AMX y DQO corresponden a los sobrepotenciales con la mayor generación de $\cdot\text{OH}$. La degradación en BDD fue más rápida en medio de SO_4^{2-} , seguida de PO_4^{3-} y CO_3^{2-} , lo que es consistente con los valores de pendiente de Tafel y concuerda con el estudio de atrapamiento de radicales, corroborándose con los valores de constante de desaparición de RNO.

Para el caso de DSA la mayor velocidad de remoción fue en medio de PO_4^{3-} , seguida de SO_4^{2-} y CO_3^{2-} , lo que es concuerda con la pendiente de Tafel. Sin embargo, la constante de desaparición de RNO muestra un comportamiento diferente, esto debido a la naturaleza del electrodo DSA, ya que al ser un electrodo sub-no-activo, la degradación del RNO no solo se lleva a cabo mediante el $\cdot\text{OH}$, sino también por el superóxido, el cual tiene la capacidad de decolorar el RNO (Muff et al., 2011). Por lo que la constante cinética nos brinda información de la remoción de RNO mediada por la generación de ambas especies.

Tabla 11. Parámetros cinéticos de la degradación de AMX

Medio electrolítico	Electrodo	η / V	Remoción AMX / %	k_{AMX} / min $\times 10^{-3}$	Remoción DQO / %	k_{DQO} / min ⁻¹ $\times 10^{-3}$
SO ₄ ²⁻	BDD	1.40	24.10	0.70	55.80	2.00
		1.60	39.90	1.10	77.90	4.50
	DSA	1.80	36.00	1.00	54.00	2.30
		1.15	12.52	0.30	25.67	0.70
		1.25	37.08	0.50	71.25	3.20
CO ₃ ²⁻	BDD	1.45	27.59	0.90	56.16	2.20
		0.95	15.65	0.50	25.10	0.70
	DSA	1.15	45.29	1.40	66.01	2.60
		1.35	34.27	1.10	46.50	1.60
		0.90	37.10	1.10	47.00	1.90
PO ₄ ³⁻	BDD	1.10	49.74	1.50	46.28	1.80
		1.30	28.35	0.80	16.95	0.40
	DSA	1.20	---	---	58.33	2.80
		1.40	---	---	72.05	4.00
		1.60	---	---	29.34	0.80
DSA	1.00	---	---	70.05	3.10	
	1.20	---	---	91.79	6.40	
		1.40	---	---	27.61	0.70

η , sobrepotencial, k_{AMX} , constante cinética de remoción de AMX, k_{DQO} , constante cinética de remoción de DQO

En la Tabla 12 se puede observar los sobrepotenciales óptimos, los cuales siguen una tendencia, en el caso de BDD al disminuir la pendiente de Tafel, aumenta la constante de velocidad de reacción de desaparición de RNO y esto a su vez concuerda con la constante de remoción de materia orgánica por DQO.

Por otro lado, se mantiene la misma relación al disminuir m_2 , aumenta la k_{DQO} , sin embargo, la k_{RNO} no presenta el mismo comportamiento, como previamente se

discutió esto es posiblemente por a la naturaleza del electrodo, debido a la acción del superóxido además del $\cdot\text{OH}$ que se generan durante el experimento.

Tabla 12. Constantes de velocidad de desaparición de RNO y DQO de los sobrepotenciales óptimos

Medio electrolítico	Electrodo	η / V	m_2	$k_{\text{RNO}} / \text{min}^{-1}$ $\times 10^{-3}$	$k_{\text{DQO}} / \text{min}^{-1}$ $\times 10^{-3}$
SO_4^{2-}	BDD	1.60	1.308	18.40	4.50
PO_4^{3-}		1.40	1.367	10.50	4.00
CO_3^{2-}		1.15	2.088	8.30	2.60
PO_4^{3-}	DSA	1.20	0.974	11.20	6.40
SO_4^{2-}		1.25	2.104	17.20	3.20
CO_3^{2-}		0.90	2.254	13.90	1.90

η , sobrepotencial, k_{RNO} , constante cinética de remoción de RNO, k_{DQO} , constante cinética de remoción de DQO

4.3 Índice de Eficiencia de Corriente (ICE), Consumo Energético y costo

La Fig. 23 muestra la evolución del ICE con respecto al tiempo de electrólisis, se observa que el máximo valor de ICE se alcanza las primeras horas y posteriormente decae, sin embargo, el sobrepotencial óptimo muestra mayor estabilidad con respecto al tiempo, lo que confirma que la generación continua del $\cdot\text{OH}$ y por lo tanto una degradación constante.

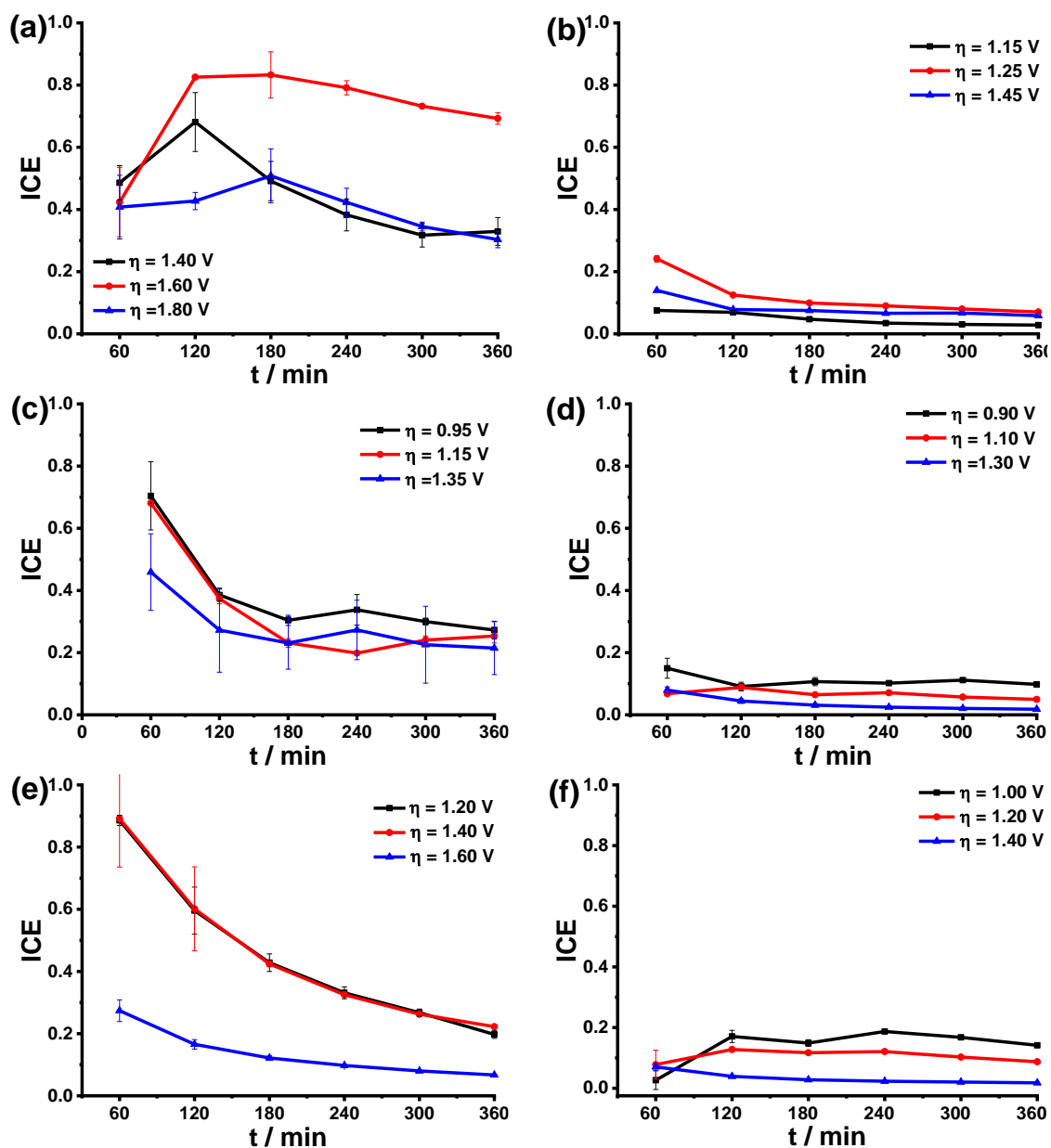


Fig. 23 Índice de Eficiencia de Corriente (ICE) durante 360 minutos de electrólisis en medio de (a) SO_4^{2-} , (c) CO_3^{2-} y (e) PO_4^{3-} sobre electrodo BDD. ICE durante 360 minutos de electrólisis en medio de (b) SO_4^{2-} , (d) CO_3^{2-} y (f) PO_4^{3-} sobre electrodo DSA.

Por otra parte, la Tabla 13. Muestra el ICE, consumo energético y costo de operación después de 6 h de tratamiento electroquímico, considerando el precio promedio de kWh en México, durante los meses de agosto-noviembre del 2023, el cual fue \$0.888 (Comisión Federal de Electricidad, 2023).

Los mayores ICE corresponden a los sobrepotenciales óptimos, lo cual es consistente con la relación del consumo energético y el porcentaje de remoción.

Tabla 13. Parámetros de eficiencia para la electrooxidación de amoxicilina durante una reacción de 6 h.

Medio electrolítico	Electrodo	η / V	ICE	Consumo Energético/ kWh m ⁻³	Costo de operación / MXN m ⁻³	Relación consumo energético /remoción DQO / $\times 10^{-2}$
SO ₄ ²⁻	BDD	1.4	0.33	0.25	0.22	0.45
		1.6	0.69	0.22	0.20	0.29
		1.8	0.3	0.32	0.29	0.60
	DSA	1.15	0.03	1.38	1.23	5.38
		1.25	0.07	1.50	1.33	2.11
CO ₃ ²⁻	BDD	0.95	0.27	0.11	0.10	0.45
		1.15	0.25	0.17	0.15	0.25
		1.35	0.21	0.23	0.20	0.49
	DSA	0.90	0.10	4.32	3.84	9.19
		1.10	0.05	7.92	7.03	17.11
PO ₄ ³⁻	BDD	1.30	0.02	12.48	11.08	73.61
		1.20	0.20	1.30	1.15	2.22
		1.40	0.22	1.51	1.34	2.10
	DSA	1.60	0.07	1.92	1.70	6.54
		1.00	0.14	4.56	4.05	6.51
	1.20	0.09	5.52	2.79	6.01	
	1.40	0.02	8.10	7.19	29.34	

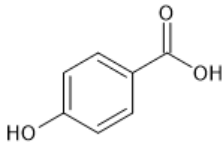
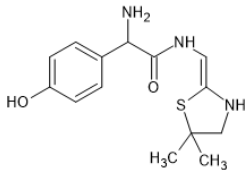
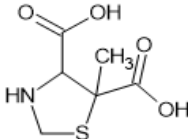
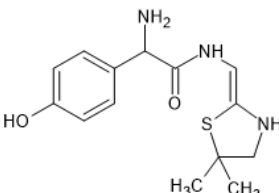
η , sobrepotencial, ICE, índice de eficiencia de corriente

4.4 Determinación de los productos de oxidación de la AMX por HPLC-MS

La Tabla 14 muestra los posibles productos de oxidación después de 6 h de tratamiento electroquímico, correspondientes al sobrepotencial con mayor eficiencia de corriente en los tres electrolitos para BDD y DSA.

Para proponer los productos de oxidación generados al final de la electrolisis, se emplearon los espectros de masas resultantes del análisis por HPLC-MS y se compararon con espectros de productos de electrooxidación de AMX provenientes de la literatura, donde las principales características a comparar fueron el tiempo de retención (t_R) y la masa carga (m/z), cabe destacar que los espectros de masas presentan picos similares dando como resultado la incidencia de los siguientes compuestos:

Tabla 14. Propuesta de productos de oxidación correspondiente a los sobrepotenciales óptimos

t_R / min	m/z	Estructura	Fórmula	Referencia
3.44	130.2		$C_7H_6O_3$	Klauson et al., 2010)
11.546	171.1		$C_{14}H_{19}N_3O_2S$	(Trovó et al., 2011)
			$C_6H_9NO_4S$	
12.69	288.3		$C_{14}H_{19}N_3O_2S$	(Trovó et al., 2011)

Como se mencionó anteriormente los espectros de masas presentaron similitud, por lo que, la composición de los productos de oxidación es similar para la mayoría de los electrodos en diferentes electrolitos, no obstante, las reacciones que tienen lugar durante el proceso de electrooxidación son complejas e intervienen las distintas ROS que desencadenan reacciones de oxidación indirecta (ya previamente discutidas), sin embargo, después de las 6 h de tratamiento electroquímico los productos de oxidación resultaron ser similares para cada uno de los medios, dentro de estos productos se destaca la prevalencia de ácidos carboxílicos, así como la hidroxilación de los compuestos.

Conclusiones

- El electrodo BDD presenta una mayor ventana de potencial anódica que el DSA, llevándose a cabo la reacción de evolución de oxígeno a potenciales mayores en comparación con DSA. La evolución de oxígeno en BDD es más rápida en medio de CO_3^{2-} , sin embargo, es más lenta en medio de PO_4^{3-} y aún más lenta en SO_4^{2-} . En cambio, en DSA, la evolución de oxígeno es más rápida en medio de CO_3^{2-} y más lenta en PO_4^{3-} . Esto se corroboró con las curvas de Tafel, en donde la mayor pendiente correspondiente a la generación de oxígeno (m_3) se obtuvo en medio de SO_4^{2-} en BDD y PO_4^{3-} en DSA. Esto a su vez concuerda con la menor pendiente perteneciente a la región donde predomina la generación de $\cdot\text{OH}$ (m_2).
- La mayor constante cinética de desaparición de RNO de ambos electrodos corresponde al medio de SO_4^{2-} , lo cual es consistente con la menor pendiente de Tafel (m_2) de BDD. Sin embargo, el DSA no muestra la misma tendencia, debido a la naturaleza del electrodo, ya que al ser sub-no-activo, la degradación del RNO no solo está mediada por el $\cdot\text{OH}$, sino también por el superóxido, el cual tiene la capacidad de decolorar el RNO.
- La mayor degradación de AMX, monitoreada por espectroscopia UV-Vis y DQO, se llevó a cabo en medio de SO_4^{2-} en BDD y en PO_4^{3-} en DSA, coincidiendo con las mayores constantes cinéticas de remoción de AMX y DQO. Por otro lado, en los sobrepotenciales óptimos se alcanzaron los máximos valores de ICE, por lo tanto, el menor consumo energético para la remoción de DQO.
- Fue posible identificar 4 posibles productos de oxidación, los cuales demostraron que la electrooxidación de AMX conduce a la formación de ácidos carboxílicos.
- Existe un efecto del electrolito en la electrooxidación de AMX, ya que el $\cdot\text{OH}$ en conjunto con las ROS producidas durante la electrooxidación a partir de las sales electrolíticas influyen en el porcentaje y cinética de degradación. Así mismo la

generación de estas especies está directamente relacionada con la naturaleza del electrodo. Siendo BDD el electrodo que más rápido induce la remoción de AMX y DQO. También es el más eficiente y con el menor consumo energético para la remoción de DQO, en todos los electrolitos evaluados.

Perspectivas

Se espera que los hallazgos presentados en este proyecto de tesis inspiren investigaciones adicionales sobre la cuantificación de especies reactivas, particularmente generadas en cada medio electrolítico para evaluar su contribución en conjunto del $\cdot\text{OH}$ en la degradación electroquímica, así como el monitoreo de los productos de oxidación a diferentes tiempos de degradación por medio técnicas analíticas que permitan su caracterización cualitativa y cuantitativa.

Anexos

Anexo A. Síntesis de los electrodos DSA

Se emplearon placas de titanio, previamente lijadas y se sumergieron en ácido oxálico al 10% a una temperatura de 80 °C por 2 h. Posteriormente las placas fueron recubiertas mediante la técnica de brushing con la disolución precursora cuyas concentraciones se muestran en la Tabla 8. la cual se encontraba en calentamiento a 80 °C y en agitación de 150 rpm.

Se aplicaron 6 capas en ambos lados de cada electrodo, dejando a que se secan entre cada capa en un horno RIOSSA H-33 a 80 °C por 10 minutos, al finalizar las 6 capas se colocaron en la mufla PRENDO MF-1000 a 500 °C por 1 h. Este procedimiento se repitió hasta obtener 54 capas.

Tabla a1. Concentraciones de los precursores empleados para la síntesis de los electrodos DSA

Precursor	Concentración / mM
Ir	178.20
Sn	89.00
Sb	2.10
Ácido cítrico	120.00

Anexo B. Construcción de las curvas de densidad de corriente vs. sobrepotencial

Para la construcción de las curvas de densidad de corriente vs. sobrepotencial, Fig. a1(d), se aplicaron potenciales constantes sucesivos (0.40 V a 1.80 V) como se muestra en la Fig. a1(a), los cuales se seleccionaron de acuerdo con la ventana de potencial previamente encontrado mediante voltamperometría cíclica. Este procedimiento se siguió para BDD y DSA en todos los electrolitos. El periodo de pulso de potencial fue de 10 s, el tiempo τ (constante de tiempo) seleccionado para la construcción de las curvas fue 0.3 a 1 s, Fig. a1(c) (Bard et al., 2022).

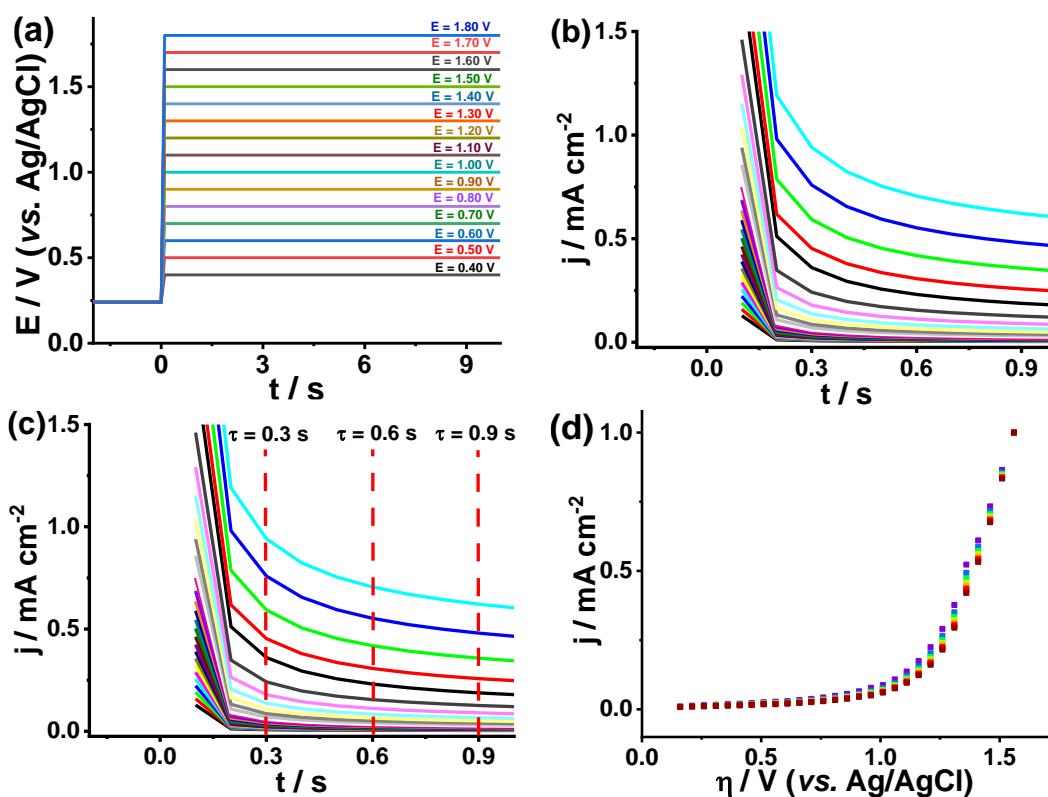


Fig. a1 Aplicación de diferentes valores de potencial en función del tiempo. (b) Curva de la densidad de corriente con respecto al tiempo como respuesta de los potenciales aplicados. (c) Densidad de corriente al tiempo (τ). (d) Curvas de corriente muestreada vs. sobrepotencial.

Anexo C. Construcción de las curvas de Tafel

La Figura a2(a) muestra el gráfico de $\log j$ vs. η y la Figura a2(b) se trazaron las tres pendientes de Tafel en los diferentes intervalos de sobrepotencial.

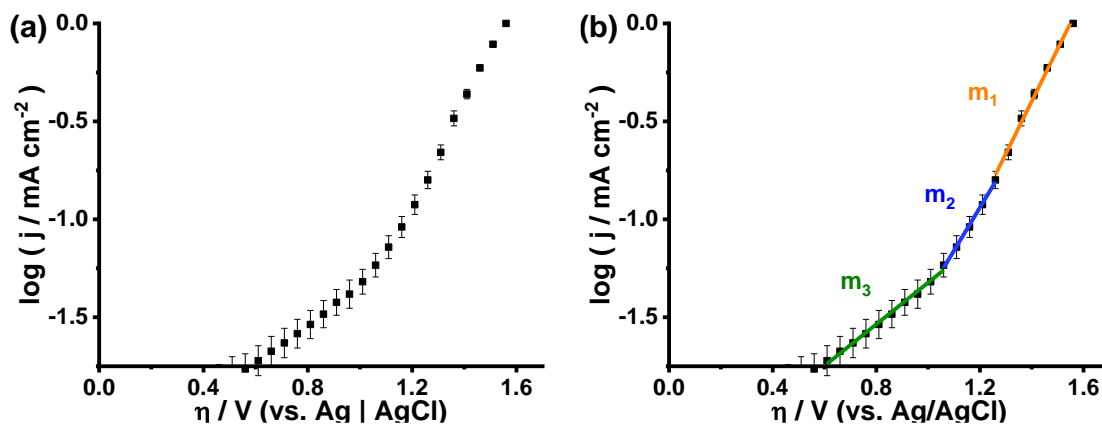


Fig. a2 Curvas de Tafel, (b) Pendientes de las curvas de Tafel

Anexo D. Curvas de calibración de RNO en diferentes medios electrolíticos

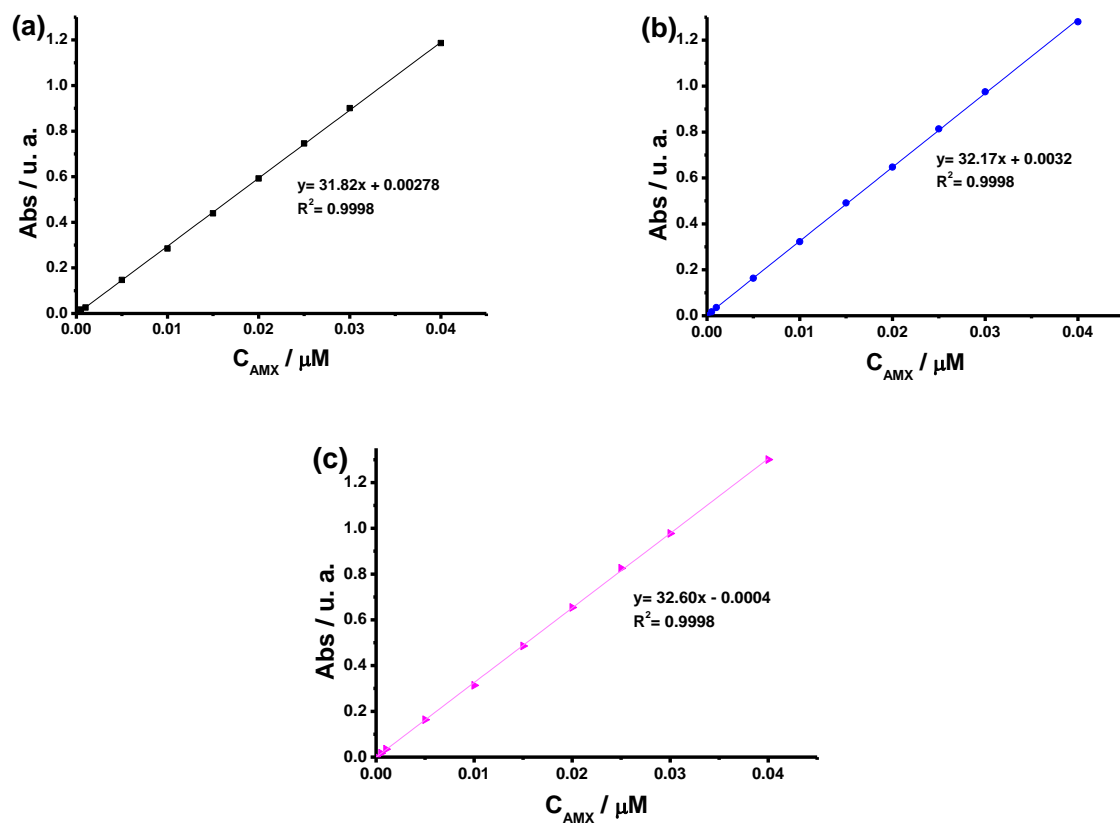


Fig. a3 Absorbancia con respecto a la concentración de RNO en diferentes medios electrolíticos (a) SO_4^{2-} , (b) CO_3^{2-} y (c) PO_4^{3-}

Anexo E. Curvas de calibración de AMX en diferentes medios electrolíticos

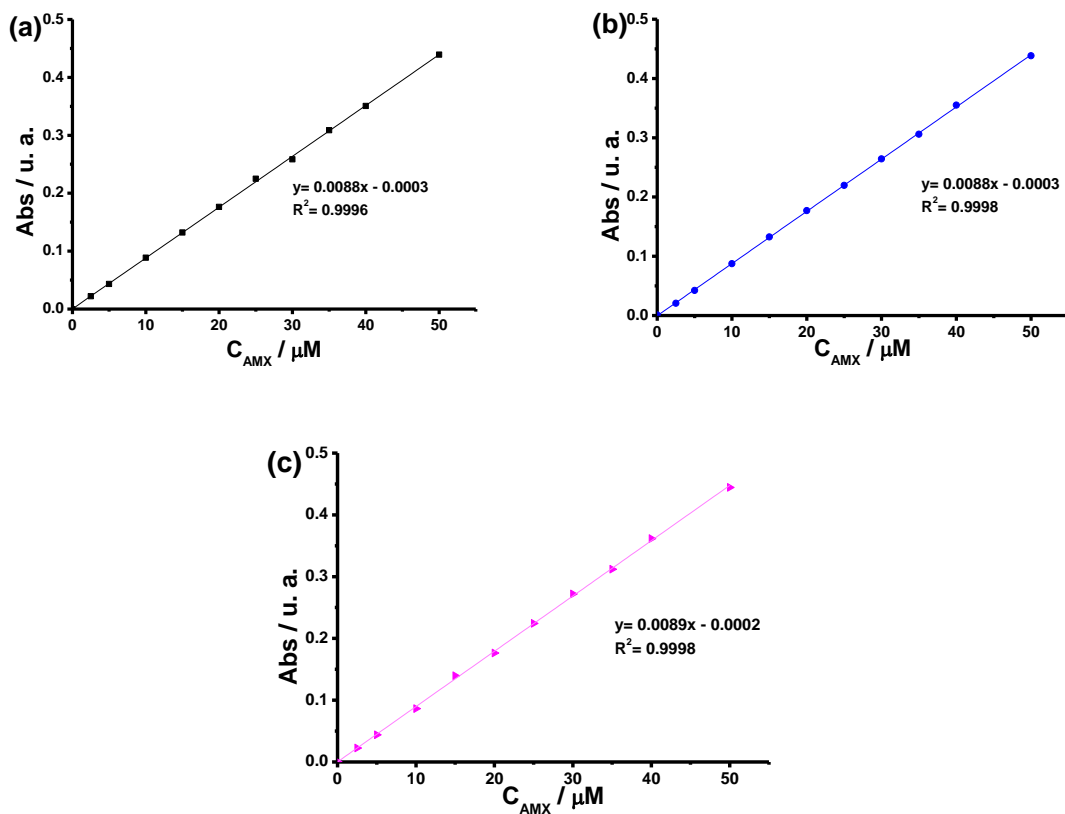


Fig. a4 Absorbancia con respecto a la concentración de AMX en diferentes medios electrolíticos (a) SO_4^{2-} , (b) CO_3^{2-} y (c) PO_4^{3-}

Anexo F. Curva de calibración de DQO

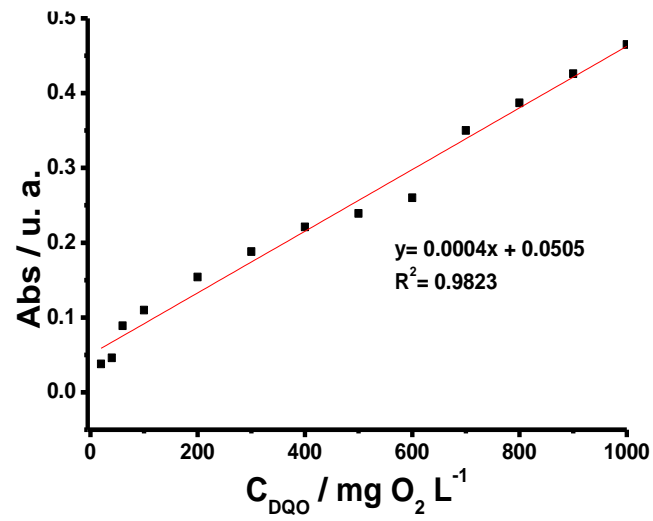


Fig. a5 Absorbancia con respecto a la concentración de DQO

Anexo G. Reactivos empleados

Tabla a2. Reactivos empleados en la metodología de esta investigación

Reactivo	Fórmula química	Masa molar (g mol⁻¹)	Pureza (%)	Marca
Ácido sulfúrico (l)	H ₂ SO ₄	98.09	98.00	Karal
Ácido nítrico (l)	HNO ₃	63.01	70.00	Sigma Aldrich
Acetona (l)	(CH ₃) ₂ CO	58.08	99.60	Fermont
Acetonitrilo (l)	CH ₃ CN	41.05	99.80	Fermont
Sulfato de sodio (s)	Na ₂ SO ₄	142.04	99.00	Sigma-Aldrich
Carbonato de sodio (s)	Na ₂ CO ₃	105.99	99.00	Sigma-Aldrich
Fosfato de sodio monobásico (s)	NaH ₂ PO ₄	119.98	99.00	Sigma-Aldrich
Fosfato de sodio dibásico (s)	Na ₂ HPO ₄	141.96	99.00	Sigma-Aldrich
Cloruro de potasio (s)	KCl	74.55	99.00	Sigma-Aldrich
Sulfato de plata (s)	Ag ₂ SO ₄	311.79	99.00	Fermont
Sulfato de mercurio (s)	HgSO ₄	296.65	98.00	Karal
Amoxicilina (s)	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	365.40	98.00	Sigma-Aldrich
Ferrocianuro de potasio trihidratado	K ₄ Fe(CN) ₆ 3H ₂ O	422.39	98.50	Fisher chemical
Ferricianuro de potasio	C ₆ FeK ₃ N ₆	329.25	99.00	Fisher chemical

Referencias

- American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (R. Baird, A. Eaton, & E. Rice, Eds.; 23rd ed., Vol. 10).
- Armstrong, D. A., Huie, R. E., Koppenol, W. H., Lyman, S. V., Merenyi, G., Neta, P., Ruscic, B., Stanbury, D. M., Steenken, S., & Wardman, P. (2015). Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: Inorganic radicals (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(11–12), 1139–1150. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0502>
- Aryee, A. A., Han, R., & Qu, L. (2022). Occurrence, detection and removal of amoxicillin in wastewater: A review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 368). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133140>
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., & White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (3rd ed.).
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vols. 166–167, pp. 603–643). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>
- Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>
- Bruno Mota, U., Feria Reyes, R., Agustín Serrano, R., González Fuentes, M. A., Teutli León, M. M. M., Méndez Albores, E., & Méndez Albores, A. (2017). *Método para la elaboración de electrodos dimensionalmente estables a partir de Ti|IrO₂-SnO₂-Sb₂O₃, empleando precursores orgánicos, libres de cloruros*. (Patent 398318).
- Butrón, E., Juárez, M. E., Solis, M., Teutli, M., González, I., & Nava, J. L. (2007). Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes. *Electrochimica Acta*, 52(24), 6888–6894. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.108>

- Castillo-Cabrera, G. X., Pliego-Cerdán, C. I., Méndez, E., & Espinoza-Montero, P. J. (2024). Step-by-step guide for electrochemical generation of highly oxidizing reactive species on BDD for beginners. *Frontiers in Chemistry*, 11. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1298630>
- Comisión Federal de Electricidad. (2023).
- Comninellis, C. (1994). ELECTROCATALYSIS IN THE ELECTROCHEMICAL CONVERSION/COMBUSTION OF ORGANIC POLLUTANTS FOR WASTE WATER TREATMENT. In *Electrochimica Acta* (Vol. 39, Issue 1).
- Comninellis, C. H., & Pulgarin, C. (1991). Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. In *JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY* (Vol. 21).
- Einaga, Y. (2010). Diamond electrodes for electrochemical analysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(10), 1807–1816. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0112-z>
- Einaga, Y. (2014). Electrochemical Application of Diamond Electrodes. In *Comprehensive Hard Materials* (Vol. 3, pp. 493–512). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00056-8>
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018a). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018b). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- Elizalde-Velázquez, A., Gómez-Oliván, L. M., Galar-Martínez, M., Islas-Flores, H., Dublán-García, O., & SanJuan-Reyes, N. (2016). Amoxicillin in the Aquatic Environment, Its Fate and Environmental Risk. In *Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species*. InTech. <https://doi.org/10.5772/62049>
- Felis, E., Kalka, J., Sochacki, A., Kowalska, K., Bajkacz, S., Harnisz, M., & Korzeniewska, E. (2020). Antimicrobial pharmaceuticals in the aquatic

- environment - occurrence and environmental implications. *European Journal of Pharmacology*, 866. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2019.172813>
- Ferreira, M., Kuzniarska-Biernacka, I., Fonseca, A. M., Neves, I. C., Soares, O. S. G. P., Pereira, M. F. R., Figueiredo, J. L., & Parpot, P. (2020). Electrochemical oxidation of amoxicillin on carbon nanotubes and carbon nanotube supported metal modified electrodes. *Catalysis Today*, 357, 322–331. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.039>
- Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., & Oturan, M. A. (2021). Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. In *Current Opinion in Electrochemistry* (Vol. 27). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100678>
- Ghernaout, D., Elboughdiri, N., Ghareba, S., & Salih, A. (2020). Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Disinfecting Water—Fresh Perspectives. *OALib*, 07(04), 1–12. <https://doi.org/10.4236/oalib.1106257>
- González-Fuentes, M. A., Bruno–Mota, U., Méndez–Albores, A., Teutli–Leon, M., Medel, A., Agustín, R., Feria, R., Hernández, A. A., & Méndez, E. (2021). Synthesis and Characterization of Uncracked IrO₂–SnO₂–Sb₂O₃ Oxide Films Using Organic Precursors and Their Application for the Oxidation of Tartrazine and Dibenzothiophene. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 16.
- González–Fuentes, M. A., Bruno–Mota, U., Méndez–Albores, A., Teutli–Leon, M., Medel, A., Agustín, R., Feria, R., Hernández, A. A., & Méndez, E. (2021). Synthesis and Characterization of Uncracked IrO₂–SnO₂–Sb₂O₃ Oxide Films Using Organic Precursors and Their Application for the Oxidation of Tartrazine and Dibenzothiophene. *International Journal of Electrochemical Science*, 16, 1–22. <https://doi.org/10.20964/2021.03.62>
- Kapalka, A., Fóti, G., & Comninellis, C. (2008). Determination of the Tafel slope for oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes. *Electrochemistry Communications*, 10(4), 607–610. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.02.003>

- Klauson, D., Babkina, J., Stepanova, K., Krichevskaya, M., & Preis, S. (2010). Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. *Catalysis Today*, 151(1–2), 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.015>
- Längin, A., Alexy, R., König, A., & Kümmerer, K. (2009). Deactivation and transformation products in biodegradability testing of β -lactams amoxicillin and piperacillin. *Chemosphere*, 75(3), 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.032>
- Mabbott, G. A. (1983). *An Introduction to Cyclic Voltammetry A, -* exp (^{\mathcal{L}(\mathcal{L}-\mathcal{L}^*)})* (Vol. 60). UTC. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Malpass, G. R. P., Miwa, D. W., Machado, S. A. S., Olivi, P., & Motheo, A. J. (2006). Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.045>
- Martínez-Huitle, C. A., & Ferro, S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, 35(12), 1324–1340. <https://doi.org/10.1039/b517632h>
- Mártire, D. O., & Gonzalez, M. C. (2001). AQUEOUS PHASE KINETIC STUDIES INVOLVING INTERMEDIATES OF ENVIRONMENTAL INTEREST: PHOSPHATE RADICALS AND THEIR REACTIONS WITH SUBSTITUTED BENZENES. In *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* (Vol. 26).
- Medeiros De Araújo, D., Cañizares, P., Martínez-Huitle, C. A., & Rodrigo, M. A. (2014). Electrochemical conversion/combustion of a model organic pollutant on BDD anode: Role of sp³/sp² ratio. *Electrochemistry Communications*, 47, 37–40. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.07.017>
- Meléndez-Marmolejo, J., García-Saavedra, Y., Galván-Romero, V., Díaz De León-Martínez, L., Vargas-Berrones, K., Mejía-Saavedra, J., & Flores Ramírez, R. (2020a). *Emerging contaminants. Environmental problems associated with antibiotic use. New detection and remediation techniques and legislative perspectives in Latin America.*
- Meléndez-Marmolejo, J., García-Saavedra, Y., Galván-Romero, V., Díaz De León-Martínez, L., Vargas-Berrones, K., Mejía-Saavedra, J., & Flores Ramírez, R. (2020b). *Emerging contaminants. Environmental problems associated with*

antibiotic use. New detection and remediation techniques and legislative perspectives in Latin America.

- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A. R. L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Teixeira, M. R., Picos-Corrales, L. A., Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., Li, C., Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., & Crini, G. (2022). Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 20, Issue 4, pp. 2311–2338). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4>
- Mousty, C., F6 Ti, G., Comninellis, C., & Reid, V. (1999). Electrochemical behaviour of DSA type electrodes prepared by induction heating. In *Electrochimica Acta* (Vol. 45). www.elsevier.nl/locate/electacta
- Muff, J., Bennedsen, L. R., & S6gaard, E. G. (2011). Study of electrochemical bleaching of p-nitrosodimethylaniline and its role as hydroxyl radical probe compound. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(5), 599–607. <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0268-1>
- Neta, P., Huie, R. E., & Ross, A. B. (1988). *Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution*. http://jpcrd.aip.org/about/rights_and_permissions
- Ochoa-Chavez, A. S., Pieczyńska, A., Fiszka Borzyszkowska, A., Espinoza-Montero, P. J., & Siedlecka, E. M. (2018). Electrochemical degradation of 5-FU using a flow reactor with BDD electrode: Comparison of two electrochemical systems. *Chemosphere*, 201, 816–825. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.050>
- Ochoa-Chavez, S. A., Montenegro-Rosero, K. L., Espinoza-Montero, P. J., Yar-Hernández, A. V., & Frontana-Uribe, B. A. (2024). Advanced oxidation processes for removal of pharmaceuticals and personal care products. In *Development in Wastewater Treatment Research and Processes* (pp. 255–286). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-19207-4.00014-8>
- Santacruz, W., Fiori, I., de Mello, R., & Motheo, A. J. (2022). Detection of radicals produced during electro-oxidation of atrazine using commercial DSA®-Cl2 in

- methanol media: Keys to understand the process. *Chemosphere*, 307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136157>
- Siedlecka, E. M., Fabiańska, A., Stolte, S., Nienstedt, A., Ossowski, T., Stepnowski, P., & Thöming, J. (2013). Electrocatalytic oxidation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride: Effect of the electrode material. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(4), 5560–5574. [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)14704-3](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)14704-3)
- Simonsen, M. E., Muff, J., Bennedsen, L. R., Kowalski, K. P., & Søgaard, E. G. (2010). Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2–3), 244–249. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.008>
- Soares, C. O., Rodríguez, O., Buvat, G., Duca, M., Garbarino, S., Guay, D., Denuault, G., & Tavares, A. C. (2020). Sampled current voltammetry for kinetic studies on materials unsuitable for rotating discs or microelectrodes: Application to the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Electrochimica Acta*, 362. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136946>
- Sodhi, K. K., Kumar, M., & Singh, D. K. (2021). Insight into the amoxicillin resistance, ecotoxicity, and remediation strategies. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 39). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101858>
- Subba Rao, A. N., & Venkatarangaiah, V. T. (2014). Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. In *Environmental Science and Pollution Research* (Vol. 21, Issue 5, pp. 3197–3217). <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2313-6>
- Trovó, A. G., Pupo Nogueira, R. F., Agüera, A., Fernandez-Alba, A. R., & Malato, S. (2011). Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process - Chemical and toxicological assessment. *Water Research*, 45(3), 1394–1402. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.029>
- Wang, H., Wang, J., Bo, G., Wu, S., & Luo, L. (2020). Degradation of pollutants in polluted river water using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ coating electrode and evaluation of electrode characteristics. *Journal of Cleaner Production*, 273. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123019>

Xie, J., Zhang, C., & Waite, T. D. (2022). Hydroxyl radicals in anodic oxidation systems: generation, identification and quantification. In *Water Research* (Vol. 217). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118425>