



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA AMBIENTAL-AGUA

**DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS DISRUPTORES ENDOCRINOS POR MÉTODOS
ELECTROQUÍMICOS UTILIZANDO ELECTRODOS MODIFICADOS CON NANOTUBOS
DE CARBONO Y ÓXIDO DE HIERRO**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRA EN INGENIERIA AMBIENTAL

PRESENTA:

DANIELA SOLEDAD HUERTA JOSÉ

TUTOR PRINCIPAL:

DR. PANDIYAN THANGARASU, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

COMITÉ TUTORAL:

**DRA. MIJAYLOVA NACHEVA PETIA, INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL
AGUA**

**DR. CARLOS ALBERTO HUERTA AGUILAR, ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS,
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY**

DR. VÍCTOR MANUEL LUNA PABELLO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

DRA. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Mijaylova Nacheva Petia

Secretario: Dr. Huerta Aguilar Carlos Alberto

1^{er}. Vocal: Dr. Fernández Villagómez Georgina

2^{do}. Vocal: Dr. Luna Pabello Víctor Manuel

3^{er}. Vocal: Dr. Thangarasu Pandiyan

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO 215 Y 221 DEL EDIFICIO F, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Pandiyan Thangarasu

A handwritten signature in black ink, consisting of two distinct parts connected by a horizontal line. The first part is a stylized 'PT' and the second part is a stylized 'DT'.

FIRMA



Dedicatoria

Con especial dedicación a mi madre **Jovita José Martínez** por darme el privilegio de la vida, fortaleza y determinación, a mis hermanos **María Fernanda Huerta José** y **Ángel Giovani Huerta José** por recorrer el camino duro conmigo y estar siempre presentes en mi corazón.

A mi padre **Rubén Huerta Flores (†)** por guiarme y trabajar duro por mí, donde quiera que te encuentres quiero que sepas que lo logramos.

A **Jesús Medina Hernández** por demostrarme que es la persona correcta, por impulsar mis sueños, por todo el apoyo y por construir nuevas metas conmigo.





Agradecimientos

A la **UNAM**, por aceptarme como estudiante, por brindarme sus instalaciones, por la excelente formación que tuve y por los grandes profesores que me compartieron su conocimiento.

A la Coordinación de Estudios de Posgrado (**CPE**) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por brindarme la beca para realizar mis estudios en este posgrado.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (**DGAPA**) y al proyecto **IN202622**

Al **Doctor Pandiyan**, por la oportunidad de ser su alumna desde mi formación en licenciatura, por brindarme su apoyo, conocimientos y experiencia.

A mi **comité tutorial**, por su contribución constante para mejorar el presente trabajo de investigación.

A la **Dra. Jessica**, que siempre me apoyó para continuar con mis estudios y su constante contribución para mi formación profesional.

A **mis padres**, que siempre me apoyaron durante mi trayecto personal y académico.

A **mis hermanos**, que siempre estuvieron para tenderme un abrazo en momentos complicados.

A **Jesús** por ser mi apoyo incondicional en esta nueva etapa de mi vida.

A mis amigos **Diana** y **Erick**, por estar siempre que los necesite. A **Slater, Cristian, Alan, Daniel, Sofía, Liliana, Scarlett, Carlos** y su esposa **Berenice** por su apoyo, convivencia y consejos han sido fundamentales en mi formación académica y personal.



Índice

Resumen	1
Abstract	2
INTRODUCCIÓN.....	4
2. MARCO TEÓRICO.....	9
2.1 Fuentes de agua potable.....	9
2.1.2 Ventajas y desventajas de tratamiento de agua residual con fines de recarga en acuíferos..	11
2.1.2 Normatividad en México acerca de la recarga de acuíferos	12
2.1.3 Importancia de los compuestos disruptores endocrinos presentes en aguas subterráneas. ..	17
2.1.4 Estudio de compuestos disruptores endocrinos	18
2.2 Sistema endocrino.....	20
2.2.1 Hormonas.....	21
2.2.2 Compuestos disruptores endocrinos	22
2.2.3 Mecanismo de acción.....	25
2.2.4 Bisfenol A	26
2.2.5 17α-Ethinilestradiol	28
2.3 Oxidación química.....	30
2.4 Procesos de oxidación avanzada	31
2.2.1. Procesos de oxidación basados en ozono	32
2.2.2. Procesos de oxidación basados en radiación UV	33
2.2.3. Procesos de oxidación electroquímicos.....	34
2.2.5 Electro-Fenton	35
2.2.6 Catálisis	37
2.2.7 Electrocatálisis	40
2.3 Tintas catalíticas.....	43
2.4 Técnicas electroquímicas	44
2.4.1 Voltamperometría cíclica.....	44
2.4.2 Voltamperometría diferencial de pulsos	46
2.4.3 Cronoamperometría.....	48
2.5 La nanotecnología y la nanociencia	50



2.6 Nanotecnología ambiental	51
2.7 Nanobiotecnología	52
2.7.1 Síntesis de nanopartículas a través de métodos biológicos	53
2.7.2 Microorganismos.....	53
2.7.3 Hongos.....	55
2.7.4 <i>Fusarium Oxysporum</i> . Información sobre la plaga.....	55
2.9 Óxidos de hierro	57
3.0 Nanotubos de carbono.....	59
3.0 Justificación	62
4. Objetivo general	65
4.1 Objetivos particulares.....	65
4.2 Hipótesis	65
4.3 Alcances.....	66
5. Metodología experimental	68
5.1 Materiales y equipos.....	68
5.2 Mediciones físicas	68
5.3 Cultivo y aislamiento del hongo	70
5.4 Síntesis de Fe ₃ O ₄	70
5.5 Funcionalización de nanotubos de carbono con Fe ₃ O ₄	70
5.6 Preparación del electrodo de trabajo.	71
5.7 Preparación y activación de la tinta electrocatalítica.....	71
5.8 Medida electroquímica.....	71
5.8.1 Preparación de disoluciones	72
5.9 Pretratamiento de muestras reales	72
6. Resultados	75
6.1.1 Biosíntesis extracelular	75
6.1.2 Difracción de rayos X.....	78
6.1.3 Espectroscopia Raman.....	79
6.1.4 Espectroscopia de Infrarrojo por ATR.....	80
6.1.5 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva.....	81
6.1.6 Microscopia electrónica de transmisión	86
6.2 Tintas electrocatalíticas	88
6.3 Caracterización del electrodo modificado.....	90



6.3.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	90
6.3.2 Polarización.....	92
6.4 Voltamperometría cíclica para detección de BFA y EE2	94
6.2 Detecciones Preliminares de Bisfenol A y Etinilestradiol.....	100
6.3 Detección y cuantificación de BFA y EE2 mediante voltamperometría diferencial de pulsos.....	103
6.3.1 Inclusión de las muestras de biberón y orina.....	104
6.3.2 Curvas de calibración para BFA y EE2 en VDP y UV-visible.	108
6.4 Degradación de compuestos disruptores endocrinos	116
6.4.1 Cronoamperometría.....	116
6.5 Mecanismo de degradación de compuestos disruptores endocrinos.....	119
7. Conclusiones	133
Referencias	135

Índice de figuras

Figura 1. Glándulas productoras de las principales hormonas en el cuerpo humano. Elaboración propia.	21
Figura 2. Diversas fuentes de compuestos disruptores endocrinos y su presencia en aguas residuales. Elaboración propia.	24
Figura 3. Estructura química del Bisfenol A.	27
Figura 4. Estructura química del EE2.	29
Figura 5. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada [74].	32
Figura 6. Proceso electro-Fenton. Elaboración propia.	37
Figura 7. Funcionamiento de un semiconductor. Elaboración propia.	39
Figura 8. Región de tres fases: metal, electrólito sólido y gas. Elaboración propia.	43
Figura 9. Voltamperograma de un sistema clásico reversible. Elaboración propia.	45
Figura 10. Señal de excitación aplicada en voltamperometría diferencial de pulsos. Elaboración propia.	47
Figura 11. Respuesta típica en voltamperometría diferencial de pulsos. Elaboración propia.	¡Error!
Marcador no definido.	
Figura 12. a) Pulsos de potencial en los cuales la especie que está inicialmente en la disolución es electro-inactiva a E_1 , pero es reducida a una velocidad limitada por la difusión en E_2 , b) perfiles de la concentración a varios tiempos y c) flujo de corriente en función del tiempo. Elaboración propia.	49
Figura 13. Fuentes de incorporación de <i>Fusarium oxysporum</i> en semillas de espinaca.	57
Figura 14. Espectrofotómetro UV-vis lambda 25.	68
Figura 15. Espectrofotómetro UV-vis lambda 2.	69
Figura 16. Potenciostato/galvanostato para detección y degradación electroquímica.	69
Figura 17. a) Semillas de espinaca comerciales y b) lavado y secado de semillas.	75
Figura 18. a) Formación de inóculo y b) crecimiento de <i>Fusarium oxysporum</i> en medio de agar PDA.	76
Figura 19. Identificación morfológica de <i>F. oxysporum</i> .	77
Figura 20. Difractograma de nanomateriales sintetizados.	78
Figura 21. Espectroscopia Raman de nanomateriales.	80
Figura 22. Espectros de FTIR por ATR de nanomateriales.	81
Figura 23. Imágenes de SEM a diferentes aumentos a) X3000 y b) x2000 de MWCNT.	82
Figura 24. Imágenes de SEM de Fe_3O_4 a diferentes aumentos a), d) X1000 b) a X3000, c) a X6000.	83
Figura 25. Imágenes de a) SEM y b), c) FESEM de MWCNT/ Fe_3O_4 .	84
Figura 26. a), b) EDS y análisis topográfico de MWCNT c) Carbono y d) oxígeno.	85
Figura 27. a), b) EDS y análisis topográfico de MWCNT/ Fe_3O_4 y análisis topográfico c) Carbono, d) oxígeno y e) hierro.	86
Figura 28. a) HRTEM de nanotubo de carbono, b) orientación de familia de planos y c) transformada de Fourier inversa.	87
Figura 29. Imágenes de TEM de Fe_3O_4 a) 100 nm se observan nanopartículas aglomeradas, b) nanopartícula de Fe_3O_4 a 10 nm y c) familias de planos obtenidas por transformada de Fourier para la fase óxido de hierro presente.	87
Figura 30. a) Electro de carbón vítreo después de pulir, tintas electrocatalíticas de b) Fe_3O_4 , c) MWCNT y d) MWCNT/ Fe_3O_4 depositadas sobre la superficie del electrodo.	90
Figura 31. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica a) MWCNT, b) Fe_3O_4 y c) MWCNT/ Fe_3O_4 con disolución de $K_3[Fe(CN)_6]$ 5 mM y buffer Briton Robinson.	92
Figura 32. Curvas de Tafel de diferentes tintas en disolución de $K_3[Fe(CN)_6]$ 5 mM y buffer Briton Robinson.	94

Figura 33. Voltamperometría cíclica de electrodo de carbón vítreo con disolución 5 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ a distintas velocidades de barrido.	96
Figura 34. Intensidades de pico anódico y catódico de electrodo de carbón vítreo en función de la raíz del potencial.	97
Figura 35. Voltamperometría cíclica de electrodo modificado MWCNT/ Fe_3O_4 con disolución 5 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ a distintas velocidades de barrido.	98
Figura 36. Intensidades de pico anódico y catódico de electrodo modificado MWCNT/ Fe_3O_4 en función de la raíz del potencial.	99
Figura 37. Voltamperometría cíclica utilizando electrodo modificado MWCNT/ Fe_3O_4 con disolución 1000 nM de BPA a distintas velocidades de barrido.	101
Figura 38. Voltamperometría cíclica utilizando electrodo modificado MWCNT/ Fe_3O_4 con disolución 1000 nM de EE2 a distintas velocidades de barrido.	103
Figura 39. Biberón marca evenflo 3 oz utilizado en la detección de BFA por VDP.	105
Figura 40. Voltamperometría diferencial de pulsos de BFA estándar y de la muestra de biberón utilizando un electrodo modificado MWCNT/ Fe_3O_4	106
Figura 41. Muestra de orina de mujer tomada 1 después de la ingestión de la pastilla anticonceptiva. ..	107
Figura 42. Voltamperometría diferencial de pulsos de EE2 estándar y de la muestra de orina utilizando un electrodo modificado MWCNT/ Fe_3O_4	108
Figura 43. a) Voltamperometría diferencial de pulsos mediante electrodo modificado con tinta MWCNT/ Fe_3O_4 a distintas concentraciones de BPA y muestra de biberón; b) curva de calibración de intensidad de corriente vs concentración de BPA.	109
Figura 44. a) Método de adición estándar para BPA y muestra de biberón y b) curva de calibración de absorbancia vs concentración de BPA.	110
Figura 45. El etinilestradiol presenta un comportamiento exponencial en la curva de calibración.	113
Figura 46. a) Método de adición estándar para EE2 y muestra de orina; b) curva de calibración absorbancia vs concentración de EE2.	115
Figura 47. a) Cronoamperograma de EE2 con bufer Briton-Robinson y b) seguimiento de la degradación cronoamperometrica mediante UV-visible.	117
Figura 48. a) Cronoamperograma de BFA con buffer Briton-Robinson y b) seguimiento de la degradación cronoamperometrica mediante UV-visible.	117
Figura 49. a), c) Intensidad de corriente cronoamperometrica en función del tiempo de degradación y b), d) porcentaje de degradación de los contaminantes BFA y EE2 respectivamente.	119
Figura 50. Productos de degradación de EE2 obtenidos del proceso electrocatalítico con la técnica de cronoamperometría.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 51. Cromatograma obtenido de los productos de degradación de EE2 mediante cronoamperometría con un electrodo modificado de MWCNT/ Fe_3O_4	121
Figura 52. Cromatograma de producto de fragmentación de EE2 a un tiempo de retención de 2.6 minutos.	123
Figura 53. Cromatograma de producto de fragmentación de EE2 a un tiempo de retención de 3.3 minutos.	123
Figura 54. Cromatograma de producto de fragmentación de EE2 a un tiempo de retención de 4.8 minutos.	124
Figura 55. Cromatograma de producto de fragmentación de EE2 a un tiempo de retención de 7.7 minutos.	124
Figura 56. Cromatograma de producto de fragmentación de EE2 a un tiempo de retención de 11.8 minutos.	124



Figura 57. Cromatograma de producto de fragmentación de EE2 a un tiempo de retención de 13.8 minutos.	125
Figura 58. Cromatograma obtenido de muestra de biberón marca evenflo antes de la degradación.	125
Figura 59. Relación masa-carga obtenido de la muestra de biberón marca evenflo para corroborar la presencia de bisfenol A antes de la degradación.	126
Figura 60. Productos de degradación de BFA obtenidos del proceso electrocatalítico con la técnica de cronoamperometría.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 61. Cromatograma obtenido después de la degradación electroquímica para BFA.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 62. Cromatograma de producto de degradación de BFA a un tiempo de retención de 2.4 minutos.	129
Figura 63. Cromatograma de producto de degradación de BFA a un tiempo de retención de 16.4 minutos.	129
Figura 64. Cromatograma de producto de degradación de BFA a un tiempo de retención de 24.7 minutos.	129
Figura 65. Cromatograma de producto de degradación de BFA a un tiempo de retención de 30.5 minutos.	130

Resumen

La contaminación de hormonas estrogénicas como el 17α -etinilestradiol (EE2) y el bisfenol A (BFA) se ha convertido en un grave problema ambiental (ecotoxicidad) y se presentan en las muestras ambientales en baja concentración, pero influye mucho en las funciones biológicas; por lo que se requiere de un método adecuado para su detección y degradación. El desarrollo de un nuevo electrodo de carbón vítreo utilizando colorante es interesante desde el punto de vista medioambiental ya que mejora las propiedades electrocatalíticas; en particular, se puede esperar que el carbono vítreo/tinta/MWCNT/ Fe_3O_4 sea muy electroactivo para la oxidación electrocatalítica de contaminantes. Curiosamente, el nanocompuesto anterior se ha sintetizado mediante un método de química verde; concretamente, el Fe_3O_4 se preparó mediante biosíntesis extracelular, empleando el hongo *Fusarium oxysporum*. El electrodo modificado de carbón vítreo/tinte/MWCNT/ Fe_3O_4 se está empleando como electrodo de trabajo para la detección de hormonas estrogénicas como el 17α -etinilestradiol (EE2) y el bisfenol A (BFA). El electrodo modificado se caracterizó completamente mediante diferentes técnicas analíticas y luego se probó como electrodo de trabajo para la electrooxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ demostrando que el electrodo se comporta excepcionalmente bien en el sistema acuoso, y produce altas corrientes anódicas que apoyan la detección de EE2 y BFA. De manera similar, la voltamperometría de pulso diferencial (DPV) determina EE2 y BFA en el rango de 10 a 1000 nM. El sistema electroquímico anterior se aplicó para reconocer electroquímicamente EE2 en muestras reales, como biberones (BFA) y una píldora anticonceptiva de emergencia (EE2). La extracción de EE2 y BFA se realizó utilizando acetonitrilo de muestras reales. El gráfico de calibración se dibujó para BFA y EE2 después de considerar varias concentraciones conocidas, ya que permite cuantificar los compuestos con precisión en muestras reales. El presente estudio establece que el electrodo modificado, que tiene mayor área electroactiva produciendo una alta corriente de difusión, es altamente selectivo en la detección de 17α -etinilestradiol (EE2) y bisfenol A (BFA). Finalmente se llevó a cabo la degradación de los compuestos y se identificaron los productos degradados mediante cronoamperometría y espectroscopía de masas. Los resultados muestran que los contaminantes se degradaron eficientemente mediante el método electroquímico utilizando el electrodo modificado.

Abstract

The contamination estrogenic hormones such as 17 α -ethinylestradiol (EE2) and bisphenol A (BFA) have turned to a serious environmental issue (ecotoxicity) and they present in the environmental samples a low concentration, but it influences greatly in the biological functions; so, it requires a suitable method for their detection and degradation. The development of a new glassy carbon electrode using dye is interesting in the environmental points of view as it enhances the electrocatalytic properties; in particular, glassy carbon/dye/MWCNTs/Fe₃O₄ can be expected to be greatly electroactive for the electrocatalytic oxidation of pollutants. Interestingly, the above nanocomposite has been synthesized by a green chemistry method; namely, Fe₃O₄ was prepared by extracellular biosynthesis, employing fungus *Fusarium oxysporum*. The modified electrode of glassy carbon/dye/MWCNTs/Fe₃O₄ is being employed as a working electrode for the detection of estrogenic hormone such as 17 α -ethinylestradiol (EE2) and bisphenol A (BFA). The modified electrode was characterized completely by different analytical techniques and then it was tested as working electrode for the electrooxidation of [Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻ showing that the electrode performs exceptionally well in the aqueous system, and it produces a high anodic current that supports the detection of EE2 and BFA. Similarly, Differential pulse voltammetry (DPV) determines EE2 and BFA in the range of 10 to 1000 nM. The above electrochemical system was applied to recognize electrochemically EE2 in the real samples such as baby bottle (BFA) and an emergency contraceptive pill (EE2). The extraction of EE2 and BFA was performed using acetonitrile from the real samples. The calibration plot was drawn for BFA and EE2 after considering various known concentrations as it allows to quantify the compounds accurately in the real samples. The present study establishes that the modified electrode, which has a greater electroactive area producing a high diffusion current, is highly selective in the detection of 17 α -ethinylestradiol (EE2) and bisphenol A (BFA). Lastly, the degradation of the compounds was carried out and the degraded products were identified by chronoamperometry and mass spectroscopy. The results show that the contaminants were degraded efficiently by electrochemical method using the modified electrode.



CAPÍTULO 1





INTRODUCCIÓN

La importancia del agua en todos los seres vivos es crucial. El agua salubre y fácilmente accesible es importante para la salud pública, tanto si se utiliza para beber, para uso doméstico, para producir alimentos o para fines recreativos. De acuerdo con la OMS (Organización Mundial de la Salud) en 2010, la Asamblea General de las Naciones Unidas reconoció explícitamente el derecho humano al abastecimiento de agua y al saneamiento. Todas las personas tienen derecho a disponer de forma continuada de agua suficiente, salubre, físicamente accesible, asequible y de una calidad aceptable, para uso personal y doméstico. Los problemas ambientales que se presentan en la actualidad parten de la urbanización y la industrialización; que son actividades que el ser humano realiza de forma cotidiana sin contemplar el gran impacto que esta tiene en los ecosistemas y el medio ambiente. Todo esto ocasiona que los residuos generados en estas actividades se liberen en el medio ambiente en diferentes presentaciones, como por ejemplo los gases de efecto invernadero (óxidos de nitrógeno, de azufre o carbono, etc.) o como los contaminantes emergentes en aguas y suelos, como los agentes químicos, metales pesados, patógenos, etc. Por ello es importante que estas actividades vayan más orientadas a un método de sustentabilidad, esto para que el daño al medio ambiente sea mínimo ¹.

En recientes años, la atención ambiental está enfocada directamente sobre la descarga, presencia y efectos adversos potenciales debida a fármacos y otras moléculas orgánicas que se han utilizado para la fabricación de productos plásticos. De acuerdo un estudio del INEGI en 2014, la elaboración de refrescos y otras bebidas no alcohólicas, así como la fabricación de preparaciones farmacéuticas ocupan el sexto y séptimo puesto dentro de las actividades industriales más importantes conforme al valor bruto de la producción de las clases de actividad del SCIAN (Sistema de Clasificación Industrial de América del Norte) de las manufacturas. Miles de toneladas de sustancias farmacéuticas activas anualmente.

Tabla 1. Industria farmacéutica.

Código SCIAN	Denominación	Unidades económicas		Personal ocupado total		Producción bruta	
Rama 3254	Fabricación de productos farmacéuticos	718	100.0	83 336	100.0	152 647	100.0
Clase 325411	Fabricación de materias primas para la industria farmacéutica	50	7.0	4 327	5.2	8 728	5.7
Clase 325412	Fabricación de preparaciones farmacéuticas	668	93.0	79 009	94.8	143 919	94.3

Fuente: Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). Censos económicos 2014.

Todo esto lleva a que las ciudades dependan y perturben a otros ecosistemas, afectando al ambiente, y en este caso al agua ². La simple alteración de un ciclo hidrológico puede ser perjudicial para todo el ecosistema implicado; por consiguiente, en el caso del agua, se ha desarrollado estrategias más específicas para tratar de cuidar y distribuir este elemento de la mejor forma posible ³. Ya que la demanda es cada vez más creciente del agua, ha dado lugar a investigaciones de cómo se puede usar este recurso vital de la mejor manera posible, de igual modo el cómo se puede recuperar mediante estas técnicas cada vez más avanzadas y especializadas para cada tipo de contaminación que se pueda tener en este medio ⁴. Esto ha llevado a que los procesos y usos que utilizan el agua, cada vez sean más orientados a un desarrollo sostenible, desarrollando nuevas tecnologías que puede llevar acabo un ciclo de agua de “efluente cero”, el cual se caracteriza por la falta de contaminantes y por el reúso casi completo del agua ⁵⁻⁷. Cabe resaltar a lo ya mencionado, que varios de estos procesos no pueden ser tratados de manera sostenible, a causa de que muchos contaminantes emergentes ya no se pueden eliminar de la manera tradicional, es necesario el crear un nuevo sistema de limpieza que pueda degradar los

compuestos de difícil eliminación y que a su vez no sea rentable, ecológico y fácilmente de usar.

La presencia de compuestos disruptores endocrinos (CDE), como el 17α -etinilestradiol (EE2) y el bisfenol A (BFA), en los efluentes de aguas residuales representa un problema ambiental y de salud pública cada vez más relevante. Estos compuestos, originados principalmente a partir de la excreción humana, como parte de los anticonceptivos hormonales y de productos de uso común, se encuentran presentes en las aguas residuales urbanas. El proceso de tratamiento de aguas residuales municipales, aunque eficaz en muchos aspectos, no logra eliminar por completo estas sustancias, lo que resulta en la liberación de EE2 y BFA en los cuerpos de agua naturales. Esto genera preocupaciones en cuanto a la contaminación del medio ambiente acuático y sus potenciales efectos adversos en la vida silvestre y la salud humana. En este contexto, es esencial abordar de manera efectiva la presencia y los efectos de estos disruptores endocrinos en los efluentes de aguas residuales para preservar la calidad del agua y minimizar los riesgos para los ecosistemas y la sociedad.

Existen varios oxidantes químicos como el oxígeno (aire), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), permanganato de potasio ($KMnO_4$) ozono (O_3), cloro (Cl_2 , ClO^- , $HClO^-$), dióxido de cloro (ClO_2), el radical hidroxilo ($\cdot OH$) es el oxidante más fuerte considerando su potencial de oxidación. La producción de este radical hidroxilo se puede realizar por distintos métodos como son los de UV/ H_2O , UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 , O_3/H_2O_2 , reactivo de Fenton, electro-Fenton y ultrasonido, por mencionar algunos. Sin embargo, esta oxidación tiene desventajas quizás el mayor inconveniente de los procesos de oxidación avanzada son sus costos de operación y mantenimiento de los reactivos químicos, así como energéticos requeridos para operar el sistema. La producción del radical ($\cdot OH$) puede formarse mediante electro-oxidación debido a su facilidad de operación a temperatura ambiente.

Este radical tiene la particularidad de oxidar compuestos orgánicos de forma rápida y no selectiva, ya que es capaz de romper los enlaces carbono-carbono. Se han llevado a cabo varias investigaciones de estos procesos de oxidación avanzada para el estudio de este radical $\cdot OH$ en el medio acuoso. Este trabajo está dirigido al uso de un electrodo modificado de MWCNT/ Fe_3O_4 para la degradación de compuestos disruptores endocrinos como el bisfenol A y el 17α -etinilestradiol presentes en las aguas residuales provenientes del hogar, industrias y hospitales. Para la síntesis de este material se



emplearon nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en inglés) y óxido de hierro (magnetita) y para el estudio de la oxidación se empleó la técnica analítica de cromatografía de líquidos de alta resolución, así como la técnica colorimétrica de la 4-aminoantipirina reportada en el manual de métodos estándar para aguas residuales, este permite conocer la capacidad del electrodo modificado en la oxidación de compuestos disruptores endocrinos.



CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Fuentes de agua potable.

Casi la totalidad de los recursos de agua dulce en la Tierra se encuentra en forma de agua subterránea, proporcionando un reservorio esencial que se puede aprovechar para usos agrícolas, industriales, ambientales y como fuente de suministro de agua potable. México cuenta con diversas fuentes de agua potable para satisfacer las necesidades de su población. Estas fuentes incluyen ríos, lagos, presas y embalses. Estas fuentes son generalmente utilizadas en áreas urbanas y rurales. Sin embargo, la calidad del agua en fuentes superficiales puede variar y debe ser tratada para garantizar su potabilidad. México tiene una gran cantidad de aguas subterráneas, y los pozos profundos se utilizan ampliamente para extraer agua subterránea. El agua subterránea suele ser de buena calidad y requiere menos tratamiento que las fuentes superficiales. Sin embargo, existe el riesgo de agotamiento de acuíferos y la intrusión de agua salina. En algunas zonas rurales, se recoge y almacena el agua de lluvia para su uso. Este enfoque puede ser beneficioso en áreas con acceso limitado a fuentes de agua potable. En regiones costeras, la desalación del agua de mar es una fuente emergente de agua potable. A través de plantas de desalación, se convierte el agua de mar en agua dulce potable.

Muchas personas en México también dependen del agua potable embotellada para su consumo, especialmente en áreas urbanas donde la calidad del agua del grifo puede ser cuestionable. En algunas ciudades, se trata y se reutiliza el agua residual tratada para fines no potables, como el riego de áreas verdes o la refrigeración industrial. Esto ayuda a conservar agua potable para consumo humano ⁸. En el caso de la Ciudad de México, el acuífero del Valle de México ha sido durante mucho tiempo la fuente principal de suministro, contribuyendo con un 59% del agua suministrada. A lo largo de décadas, este acuífero ha sido sobreexplotado, extrayéndose el doble de agua en comparación con la tasa de recarga natural. Como resultado, han surgido hundimientos de hasta 40 cm por año, lo que ha causado daños a la infraestructura, especialmente en el sistema de drenaje ⁹. Además, la calidad del agua en la zona oriental de la ciudad ha experimentado cambios adversos. Por lo tanto, es de extrema importancia abordar el tratamiento y la gestión tanto de las fuentes superficiales como subterráneas de agua dulce.

2.1.1 Descarga y tratamiento de aguas residuales industriales.

Tanto la industria farmacéutica como la industria de plásticos, reconocidas por su papel en la producción de medicamentos y diversos tipos de plásticos, respectivamente, afrontan desafíos significativos en cuanto a la gestión de aguas residuales. En el caso de la industria farmacéutica, su proceso de producción conlleva la generación de aguas residuales que contienen una mezcla de compuestos químicos y productos farmacéuticos no utilizados. Esta situación da pie a preocupaciones relevantes sobre la contaminación del agua, con posibles implicaciones para el medio ambiente y la salud humana. De manera similar, en la industria de plásticos, los procedimientos de fabricación y procesamiento dan lugar a aguas residuales que albergan monómeros, aditivos, productos químicos y partículas. En el contexto farmacéutico, las aguas residuales pueden contener productos farmacéuticos activos, subproductos y solventes orgánicos, además de otros contaminantes. Sin embargo, la descarga de estas aguas residuales en sistemas municipales de tratamiento plantea desafíos considerables. Esto se debe a que dichos sistemas a menudo tienen limitaciones en su capacidad para eliminar por completo los compuestos farmacéuticos y químicos presentes en el agua, lo que podría resultar en la liberación de contaminantes en cuerpos de agua y sistemas de suministro de agua potable. En paralelo, en la industria de plásticos, la descarga no regulada de aguas residuales podría contribuir a la contaminación hídrica y fomentar la acumulación de microplásticos en los cuerpos de agua.

La necesidad de un tratamiento adecuado de las aguas residuales en ambas industrias es imperativa para minimizar los impactos ambientales. Se emplean una diversidad de tecnologías para eliminar contaminantes. En el sector farmacéutico, se recurre a tratamientos biológicos, procesos avanzados de oxidación, adsorción y separación. Por su parte, la industria de plásticos se vale de técnicas que incluyen sedimentación, filtración y eliminación de sólidos suspendidos¹⁰⁻¹². Específicamente, en el ámbito farmacéutico, las tecnologías de oxidación avanzada, que involucran reacciones químicas de alta energía, han demostrado ser efectivas para la degradación de compuestos farmacéuticos resistentes.

La creciente conciencia sobre la importancia de la sostenibilidad ha impulsado a la industria farmacéutica a adoptar prácticas más respetuosas con el medio ambiente. Esta inclinación abarca desde la implementación de procesos de síntesis más limpios hasta la reducción de la generación de residuos, así como la adopción de tecnologías de

tratamiento de aguas residuales más avanzadas para abordar los desafíos de la contaminación. De manera análoga, en la industria de plásticos, la creciente preocupación sobre la contaminación plástica ha promovido la adopción de enfoques más sostenibles en la gestión de aguas residuales. Estas iniciativas incluyen la exploración de soluciones para minimizar la generación de residuos y mejorar la eficiencia de los procesos de tratamiento. Además, algunas empresas han comenzado a implementar prácticas de economía circular, reciclando y reutilizando aguas residuales tratadas dentro de sus operaciones¹³. Tanto la industria farmacéutica como la industria de plásticos enfrentan retos relacionados con la descarga y el tratamiento de aguas residuales. En ambos casos, la adopción de tecnologías avanzadas y enfoques sostenibles desempeña un papel esencial para minimizar los impactos ambientales y garantizar la gestión adecuada de las aguas residuales generadas por estas industrias.

2.1.2 Ventajas y desventajas de tratamiento de agua residual con fines de recarga en acuíferos.

La recarga artificial de acuíferos es una de las técnicas mejor valoradas de gestión hídrica ante la escasez de agua y la destrucción sistemática de las fuentes de agua subterráneas¹⁴. Dentro de las ventajas se encuentran la infiltración del agua a través de la superficie elimina cualquier patógeno presente en el agua, así mismo reduce la aparición de problemas medio ambientales y mejora la economía de las zonas con bajos recursos hídricos. Dentro de los inconvenientes encontrados aún se desconoce el verdadero potencial de la recarga artificial de acuíferos, la inversión puede ser considerada como muy riesgosa y también es necesario un estudio previo antes de la construcción de los distintos dispositivos que permiten recargar el agua de los acuíferos^{15, 16}. El agua al ser un disolvente universal es posible encontrar varios componentes orgánicos presentes en el agua de fuentes de abastecimiento. La presencia de compuestos disruptores endocrinos han sido recientemente identificados en nuestros recursos hídricos es motivo de preocupación para la salud y la seguridad en el ambiente¹⁷. Las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales o para su uso potable no están diseñadas para eliminar este tipo de contaminantes. Una de las opciones de tratamiento para las aguas residuales con fines de recarga de acuíferos es el tratamiento terciario con procesos de oxidación avanzada permite la remoción cuantitativa mayor al 90%, en este caso el efluente presenta una excelente calidad, se genera un residuo denominado rechazo, el cual es una disolución en la que se han encontrado los contaminantes presentes en el influente.

2.1.2 Normatividad en México acerca de la recarga de acuíferos

Debido a la explotación excesiva que los acuíferos enfrentan en el país, se han emitido Normas Oficiales Mexicanas (NOM) que establecen directrices técnicas obligatorias para la recarga de acuíferos a través de la infiltración de agua residual tratada. Estas normativas han sido gradualmente adaptadas con el objetivo de prevenir la contaminación por compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua, así como de mitigar los riesgos asociados a esta práctica. A continuación, se presentan algunas ejemplificaciones de Normas Oficiales Mexicanas relacionadas con la implementación de recarga artificial de acuíferos.

✚ **NOM-014-CONAGUA, Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.**

Esta Norma Oficial Mexicana establece los requisitos que debe cumplir la calidad del agua, la operación y el monitoreo en los sistemas de recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.

Esta Norma Oficial Mexicana guarda relación con las normas oficiales mexicanas siguientes:

- ✚ **NOM-127-SSA1-1994** Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 18 de enero de 1996 y Modificación publicada en el Diario Oficial de la Federación el 22 de noviembre de 2000.
- ✚ **NOM-003-CONAGUA-1996** Requisitos durante la construcción de pozos de extracción de agua para prevenir la contaminación de acuíferos. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 3 de febrero de 1997.
- ✚ **NOM-004-CONAGUA-1996** Requisitos para la protección de acuíferos durante el mantenimiento y rehabilitación de pozos de extracción de agua y para el cierre de pozos en general. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 8 de agosto de 1997.

Las tablas 2, 3 y 4 presentadas a continuación detallan tanto los parámetros fundamentales como los límites superiores aceptables que establecen el nivel de calidad del agua destinada a su posterior reintroducción en el acuífero. Entre los contaminantes



identificados se encuentran diversas moléculas orgánicas, metales pesados, compuestos inorgánicos y agentes patógenos, todos ellos considerados perjudiciales para la salud humana y el equilibrio medioambiental. Recientes investigaciones han motivado la inclusión en la lista de ciertas sustancias, tales como pesticidas, parafinas cloradas, selectos fármacos, detergentes perfluorados y retardantes de llama bromados. Varias de estas sustancias son también compuestos disruptores endocrinos, capaces de inducir desórdenes en el desarrollo y la reproducción de organismos vivos.

Tabla 2. Calidad del agua residual tratada para la recarga artificial de acuíferos.

Tipo de contaminante	Tipos de sistema de recarga	
	Superficial/Subsuperficial	Directo
Microorganismos patógenos	Remoción o inactivación de microorganismo entero patógenos	Remoción o inactivación total de microorganismo entero patógenos
Contaminantes regulados por norma	Límites permisibles NOM-127-SSA1-1994	Límites permisibles NOM-127-SSA1-1994
Contaminantes no regulados por norma	$DBO_5 \leq 30 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$, $COT = 16 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$COT \leq 1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$

Fuente: Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003, Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.

Tabla 3. Límites máximos permisibles de compuestos químicos inorgánicos no regulados por norma para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.

Contaminante	Máximo nivel (mg/L)
Químicos inorgánicos	
Antimonio	0.006
Asbesto (fibra >10 µm)	7 millones de fibras por litro
Berilio	0.004
Boro	0.300
Hierro	0.300
Plata	0.100
Selenio	0.050
Químicos orgánicos	
Acrilamida	0.0005
Alacloro	0.020
Aldicarb	0.010
Atrazina	0.002
Benzo(a)pireno (PAHs)	0.0002
Bifenilos policlorados (PCBs)	0.0005
Carbofurano	0.005
Clorobenceno	0.100
Cloruro de vivnil	0.002
Dalapon	0.200
Dibromo etileno	0.00005
1,2-Dibromo-3-cloropropano (DBCP)	0.001
o-Diclorobenceno	0.600
p-Diclorobenceno	0.075
1,2-Dicloroetano	0.005

1,1-Dicloretileno	0.007
Cis-1,2-Dicloroetileno	0.070
Trans-1,2-Dicloroetileno	0.100
Diclometano	0.005
1,2-Dichloropropano	0.005
Di(2-ethyhexyl) adipato	0.400
Di(2-ethylhexyl) ftalato	0.006
Dinoseb	0.007
Dioxina (2,3,7,8-TCDD)	0.00000003
Diquat	0.020

Fuente: Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003, Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.

Tabla 4. Límites máximos permisibles de compuestos químicos orgánicos no regulados por norma para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.

Contaminante	Máximo nivel (mg/L)
Químicos orgánicos	
Endothall	0.100
Endrin	0.002
Epiclorohidrina	0.002
Epóxido de heptacloro	0.0002
Estireno	0.020
Fenoles o compuestos fenólicos	0.300
Glifosato	0.700
Heptacloro y epóxido de heptacloro	0.001
Hexaclorobenceno	0.001

Hexaclorociclopentadieno	0.050
Metil-terbutil-éter	0.030
Metoxicloro	0.020
Oxamil (Vidato)	0.200
Pentaclorofenol	0.001
Picloram	0.500
Simazina	0.004
Tetracloroetileno	0.005
Tetracloruro de carbono	0.005
Toxafeno	0.003
2,4,5-TP (Silver)	0.050
1,2,4-Triclorobenceno	0.070
1,1,1-Tricloroetano	0.200
1,1,2-Tricloroetano	0.005
Tricloroetileno	0.005
Radiactivos	
Radio 226 and Radio 228 (combinados)	5 pCi/L*
Uranio	30 µg/L*

Fuente: Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003, Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.

* pCi/L: picocuries por litro describe la cantidad de partículas de gas radón en un litro de aire.

* µg/L: microgramos de uranio por litro de agua.

En las tablas anteriores reportadas en la NOM-014-CONAGUA-2003 se observa la ausencia de la regulación de compuestos disruptores endocrinos, específicamente bisfenol A y 17 α -etinilestradiol, así como otras moléculas orgánicas utilizadas para la elaboración de productos plásticos como el bisfenol A, por ello es de vital importancia incluirlos en estas normas ya que hay diversos estudios que reportan daños significativos en organismos vivos.

2.1.3 Importancia de los compuestos disruptores endocrinos presentes en aguas subterráneas.

Una nueva problemática ha surgido en recientes años con los compuestos disruptores endocrinos, así como productos farmacéuticos y productos para el cuidado personal. Se ha estudiado que estos compuestos disruptores endocrinos generan un gran efecto disruptivo sobre los organismos vivos y se encuentran en contacto con las aguas residuales no tratadas y en las tratadas a niveles de ngL⁻¹ generando de igual forma resistencia en poblaciones microbianas. Algunos de estos compuestos disruptores endocrinos son estrógenos como la estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), estriol (E3) y 17 α -etinilestradiol (EE2) han reportado efectos nocivos de estrógenos en varias especies de peces ¹⁸. La presencia de estos contaminantes en los sistemas acuáticos se origina principalmente a partir de las descargas en las aguas residuales municipales.

La fuente principal de liberación de estos compuestos incluye las excreciones humanas, como las heces fecales y la orina, así como el vertido incontrolado de medicamentos caducos. Estos contaminantes son descargados al medio ambiente sin someterse a ningún proceso de tratamiento. Se ha observado un aumento en su presencia debido al crecimiento poblacional en las áreas urbanas, lo que ha agravado la situación. Una vez que estos contaminantes son liberados, ingresan al sistema de alcantarillado y posteriormente son conducidos a las plantas de tratamiento de aguas residuales. En estas plantas, se lleva a cabo una eliminación parcial a través de procesos de remoción y biodegradación. Sin embargo, a pesar de estos esfuerzos, aún quedan concentraciones mínimas de estos compuestos en los efluentes tratados de las plantas. Como resultado, se produce la contaminación de las aguas superficiales y del suelo, ya que estos contaminantes son moléculas persistentes que no se degradan completamente en el proceso de tratamiento.

2.1.4 Estudio de compuestos disruptores endocrinos

Los Compuestos Disruptores Endocrinos (CDE) pueden tener diversos orígenes, ya sea natural, como es el caso de los fitoestrógenos presentes en alimentos como la soya, o de origen industrial, como los residuos generados en la producción de pinturas y plásticos. También existen compuestos sintéticos, creados por el ser humano para diferentes propósitos, como los plaguicidas como el DDT. Estos compuestos pueden exhibir una amplia variedad de acciones, incluyendo actividad estrogénica, antiestrogénica, antiandrogénica y la capacidad de afectar otros sistemas neuroendocrinos, como el eje tiroideo, además de interactuar con el sistema inmune ¹⁹. En muchos casos, un mismo compuesto puede tener múltiples tipos de actividad. En términos generales, estos compuestos son altamente lipofílicos, lo que significa que pueden ser almacenados en el tejido adiposo del organismo durante largos períodos de tiempo. La exposición a los CDE durante momentos críticos del desarrollo y maduración del sistema reproductivo puede dar lugar a variaciones significativas en los efectos observados. Por lo tanto, tanto la duración de la exposición como la cantidad de sustancia a la que se está expuesto desempeñan un papel fundamental en la aparición de alteraciones fenotípicas ²⁰.

Es importante señalar que, durante el embarazo, el feto puede estar expuesto a diversos CDE a través de la placenta, y durante la lactancia, a través de la leche materna ²¹. Esto ocurre debido a la liberación de estas sustancias almacenadas en las reservas de grasa materna, que es necesaria para satisfacer las necesidades energéticas del recién nacido en período de lactancia. En los últimos años, nuevas tecnologías se están desarrollando para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con moléculas que no son posible tratar con métodos convencionales ya seas químicos o biológicos, o bien, en aquellos que generan compuestos más tóxicos que el compuesto inicial. Estas tecnologías se conocen como procesos de oxidación avanzada (POA) ya que generan oxidantes químicos, y por ello es posible que sea la mejor opción en un futuro próximo. Otra alternativa de estos procesos de oxidación avanzada es su posible uso como pretratamiento de un proceso secundario para contaminantes resistentes a la biodegradación como los CDE o formar parte de un proceso de pretratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de las descargas a los cuerpos de agua ²², en la Tabla 5 se muestran algunas de las tecnologías empleadas para la degradación de compuestos disruptores endocrinos.

Tabla 5. Tecnologías empleadas para la identificación y/o degradación de compuestos disruptores endocrinos.

Compuesto	Concentración	Nanomaterial	Tecnología	Referencia
BFA	62 ngL ⁻¹	Ni-TiO ₂	Fotocatálisis	23
EE2	50 μmol	NiTsPc/ION	Electro-oxidación	24
EE2	0.5 mgL ⁻¹	Ti/SnO ₂	Electro-oxidación	25
Naranja de metilo	20 mgL ⁻¹	Fe ₃ O ₄ @ACF	Bio-Electro-Fenton	26
Sulfametaxona	25 mgL ⁻¹	CNT/FeOOH	Bio-electro-Fenton	27
Ciprofloxacino	416.7 mgL ⁻¹	Carbon nanoporoso	Adsorción	28
Ciprofloxacino	418 mgL ⁻¹	Síntesis verde Fe ₃ O ₄	Fotocatálisis	29
EE2	10 mgL ⁻¹	TiO ₂ -LSX	Fotocatálisis	30
EE2	3 mgL ⁻¹	g-C ₃ N ₄	Fotocatálisis	31
EE2	0.61 mgL ⁻¹	----	UV/H ₂ O ₂	32
EE2	10-11.3 mgL ⁻¹	<i>Arachis hypogaea</i>	Biosorción	33
EE2	407.5 ngL ⁻¹	-----	SPE/GC-MS*	34
BPA	450 ngL ⁻¹	-----	SPE/GC-MS*	34
BPA	10 mgL ⁻¹	-----	Foto-Fenton	35
BPA	30 mgL ⁻¹	Ag ₃ PO ₄	Fotocatálisis	36
BPA	50 mgL ⁻¹	Ce-ZnO	Fotocatálisis	37
BPA	520 mgL ⁻¹	Zr-TiO ₂	Fotocatálisis	38
Paracetamol	5-20 mmolL ⁻¹	-----	H ₂ O ₂ /UV	39
Malation	15 mgL ⁻¹	N-TiO ₂	Fotocatálisis	40
Carbamazepina	0.4 g L ⁻¹	Ag ₂ O/P25	Fotocatálisis	41

* SPE/GC-MS: Extracción en fase sólida acoplada a cromatografía de gases-masas por sus siglas en inglés.

2.2 Sistema endocrino

Junto al Sistema Nervioso constituyen los dos principales sistemas de comunicación y control del organismo en toda su extensión. El sistema endocrino se ocupa fundamentalmente de los mediadores químicos (hormonas) los cuales secreta a la circulación sanguínea para que estos cumplan en su órgano o célula diana una determinada función metabólica para cual fue liberada ⁴². Los efectos del sistema tienen la particularidad de producirse en segundos en algunos casos o tomar días, incluso semanas en otros. Las numerosas interrelaciones en su mismo sistema, con el sistema nervioso e inmune lo hacen complejo, cualidad necesaria para llevar a cabo su papel de “gran regulador”. En los organismos pluricelulares la comunicación entre las células es esencial para que funcionen coordinadamente. Esta comunicación y la integración de la información se producen mediante estímulos químicos. Las células contiguas se comunican por moléculas de superficie y uniones especializadas, mientras que la comunicación entre células que se encuentran alejadas se realiza a través de la secreción de mensajeros químicos, las hormonas, que activan células diana interaccionando con receptores específicos. El sistema utilizado para transportar a los mensajeros químicos hasta las células diana es el circulatorio, concretamente la sangre ⁴³.

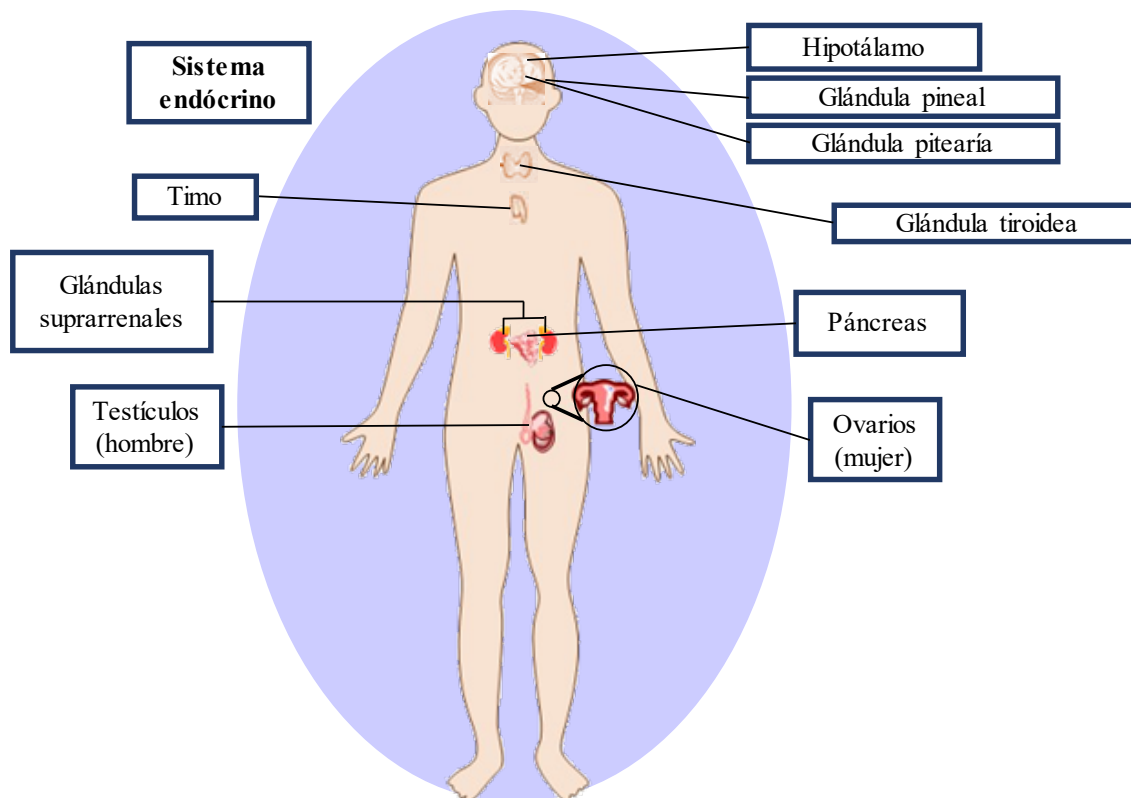


Figura 1. Glándulas productoras de las principales hormonas en el cuerpo humano.

Elaboración propia.

2.2.1 Hormonas

Las hormonas son mensajeros químicos fundamentales que desempeñan un papel crucial en la regulación y coordinación de diversas funciones y procesos en el cuerpo de los organismos vivos. Estas sustancias son producidas por glándulas endocrinas y liberadas en el torrente sanguíneo, desde donde viajan a diferentes tejidos y órganos, afectando su funcionamiento y desencadenando respuestas específicas ⁴⁴. Las hormonas se pueden clasificar en varias categorías según su función y estructura química:

- Hormonas esteroideas o lipídicas: derivadas del colesterol (cortisol, aldosterona, estrógeno, progesterona).
- Hormonas derivadas de aminoácidos: derivadas de la tirosina (T3, T4, adrenalina, noradrenalina)
- Hormonas proteicas o peptídicas: Hormonas hipofisarias, parathormona, hormonas pancreáticas. Estas hormonas pueden tener acción local (secretina, colecistoquinina), otras acciones generales (hormona de crecimiento, hormonas tiroideas) y otras pueden actuar sobre tejidos específicos donde se encuentra su receptor (adrenocorticotrofina).

Las hormonas desempeñan una variedad de roles esenciales en el cuerpo, incluyendo la regulación del crecimiento y el desarrollo, el metabolismo, la respuesta al estrés, la función inmunológica, la reproducción, la homeostasis (equilibrio interno) y la comunicación entre las células y los tejidos ⁴⁵.

2.2.1. Sistema Endocrino.

El sistema endocrino es el sistema del cuerpo que se encarga de la producción, liberación y regulación de las hormonas. Incluye varias glándulas endocrinas, como la glándula pituitaria, la tiroides, las glándulas suprarrenales, los ovarios y los testículos, entre otros. La liberación de hormonas está regulada por un sistema de retroalimentación (feedback) que implica la detección de los niveles de hormonas en el cuerpo. Cuando los niveles de una hormona aumentan o disminuyen, esto puede activar mecanismos que regulan su producción y liberación para mantener el equilibrio ⁴⁶. Las hormonas interactúan con receptores específicos en las células y tejidos, generando una respuesta biológica. Estos receptores pueden estar en la superficie de la célula (como en el caso de las hormonas peptídicas) o en el interior de la célula (como en el caso de las hormonas esteroides), y su activación desencadena cascadas de señalización que modulan la función celular ⁴⁷.

Los desequilibrios en la producción o acción de las hormonas pueden llevar a diversas enfermedades. Por ejemplo, el hipotiroidismo se produce cuando la tiroides no produce suficiente hormona tiroidea, mientras que la diabetes tipo 2 está relacionada con una resistencia a la insulina. Además, las hormonas también pueden estar implicadas en trastornos como el síndrome de ovario poliquístico y la acromegalia. La comprensión de las hormonas y sus funciones es esencial en la investigación médica y la práctica clínica. Las terapias hormonales se utilizan para tratar una variedad de afecciones, como el reemplazo hormonal en la menopausia, el tratamiento de enfermedades tiroideas y el control de la diabetes ⁴⁸. Las hormonas son moléculas vitales para la regulación de numerosas funciones en el cuerpo, desempeñando un papel central en la homeostasis y el funcionamiento adecuado de los sistemas biológicos.

2.2.2 Compuestos disruptores endocrinos

Los compuestos disruptores endocrinos pueden interferir con la producción, liberación, el metabolismo, y la eliminación de hormonas o puede imitar la aparición de las hormonas

naturales ⁴⁹. El foro de evaluación de la EPA describe a un disruptor endocrino como un agente exógeno que interfiere con la síntesis, secreción, transporte, unión, acción o eliminación natural de hormonas en el cuerpo que son responsables de mantener la homeostasis, reproducción, desarrollo y comportamiento. Estos disruptores endocrinos han penetrado y se encuentran ampliamente difundidos en el ambiente ⁵⁰. Algunos son persistentes, pueden ser transportados largas distancias atravesando fronteras y han sido encontrados prácticamente en todas las regiones del mundo. Otros son degradados rápidamente en el ambiente o en el cuerpo humano, pudiendo estar presentes solo por corto tiempo, pero durante períodos críticos de desarrollo. Las hormonas producen efectos en el cuerpo exclusivamente al actuar sobre los receptores ⁵¹. Los hospitales y hogares son unos de los mayores generadores de estos compuestos disruptores-endocrinos. La causa principal de la presencia de estos microcontaminantes se da en los sistemas acuáticos son las descargas de las aguas residuales municipales, siendo la fuente principal de liberación de estos compuestos las excreciones humanas (heces fecales y orina) y el vertido incontrolado de medicamentos caducos. Los compuestos disruptores endocrinos (EDC por sus siglas en inglés) están ampliamente dispersos en agua y otros ambientes.

El término compuesto disruptor endócrino define un conjunto diverso y heterogéneo de compuestos químicos capaces de alterar el equilibrio hormonal. Las mezclas de EDC a las que estamos expuestos en el medio ambiente pueden presentar efectos sinérgicos, antagónicos, inhibitorios o aditivos ⁵². Los principales EDC que generan un mayor efecto disruptivo sobre los seres vivos y los cuales se encuentran en las aguas residuales no tratadas y tratadas en concentraciones entre 1 y 400 ngL⁻¹ son los estrógenos como la estrona (E1), 17β-estradiol (E2), estriol (E3) y 17α- etinilestradiol (EE2) [2]. Aunque el E3 puede ser detectado en altas concentraciones en los efluentes de las plantas de tratamiento, es un disruptor endócrino que genera una menor actividad estrogénica en los seres vivos comparados con el E1, E2 y EE2. El alto potencial estrogénico del E1, E2 y EE2 se cree que está relacionado con una alta acumulación en el plasma sanguíneo. Se han propuesto varias técnicas para reducir las concentraciones o niveles de actividad de los EDC en el tratamiento de aguas residuales plantas y fuentes de agua potable.

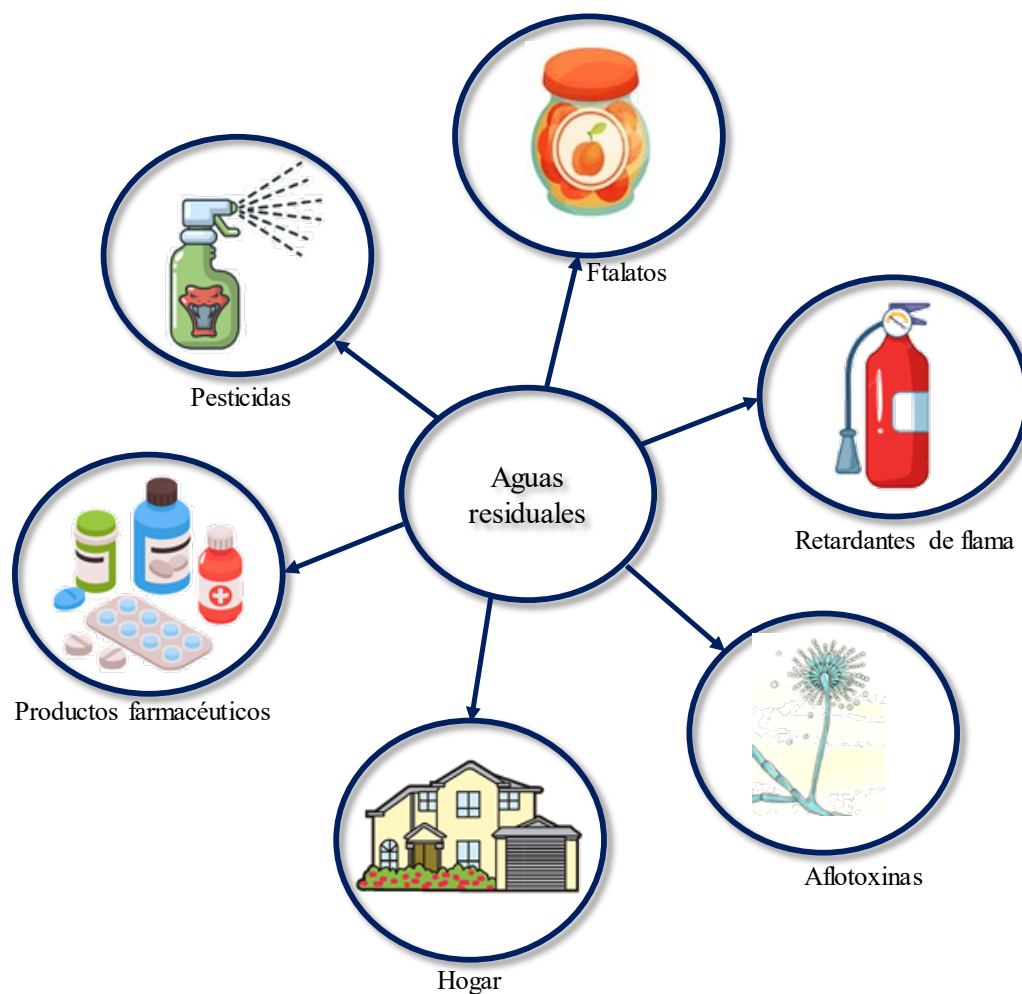


Figura 2. Diversas fuentes de compuestos disruptores endocrinos y su presencia en aguas residuales. Elaboración propia.

Se han propuesto varias técnicas para reducir las concentraciones o niveles de actividad de los EDC en el tratamiento de aguas residuales plantas y fuentes de agua potable. Las estrategias particulares incluyen uso de fotocátalisis; procesos de oxidación avanzada (POA) como la ozonización O_3/H_2O_2 y O_3/UV ; sistemas de tratamiento con carbón activado y ultrasonidos; lodos activados; filtración por membrana; principales contaminantes del agua microorganismos patógenos desechos orgánicos metales (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+}), sedimentos sustancias radiactivas productos farmacéuticos compuestos disruptores endocrinos fotólisis UV; y combinaciones de estos métodos de remediación avanzados, todos pueden adaptarse como sistemas de tratamiento factibles y eficientes ⁴⁹.

2.2.3 Mecanismo de acción

Los compuestos disruptores endocrinos (CDE) actúan uniéndose a cualquier tipo de receptores, ya sean nucleares, de membrana, receptores para neurotransmisores (receptor para la serotonina, dopamina y noradrenalina) e incluso receptores huérfanos (receptor del aril hidrocarburo). También actúan sobre rutas metabólicas de los esteroides en el sistema reproductor: como el dicloro-difenil-tricloro-etano (DDT)⁵³, bifenilos-policlorados (PCB)⁵³, bifenil-polibrominados (PBB) y algunos estrógenos vegetales, que actúan sobre los receptores estrogénicos, alterando las conductas sexuales y reproductivas⁵⁴. Algunos dietilestilbestrol (DE) actúan como antagonistas de hormonas, por ejemplo el vinclozólín y el DDE, metabolito del DDT, contienen sustituciones de grupos halógenos, cloro y bromo, por radicales fenólicos, simulando las hormonas esteroideas nativas e interactúan con los receptores como agonistas o antagonistas⁵⁵. Los EDC también pueden actuar modificando la síntesis y catabolismo de las hormonas naturales, elevando o disminuyendo sus concentraciones, como los fitoestrógenos (flavonas, isoflavonas, cumestanos, lignanos) y micoestrógenos (zeranol) que favorecen la aparición de glándulas mamarias en machos⁵⁶. Un reto en el campo de los disruptores endocrinos es la diversidad de sustancias que incluso pueden no tener similitud estructural con los reguladores fisiológicos, excepto por su bajo peso molecular. Son factores importantes en la disrupción endocrina:

- ✚ La edad de la exposición, siendo más vulnerable a sus efectos la etapa de desarrollo intraútero²⁰.
- ✚ El tiempo de latencia desde la exposición, las consecuencias de la exposición en las etapas tempranas de desarrollo pueden manifestarse en la edad adulta o incluso en la senectud.
- ✚ La importancia de la contaminación múltiple, es raro que los agentes polucionantes ambientales contaminen aisladamente, pudiendo presentarse efectos adictivos o sinérgicos⁵⁷.
- ✚ La dinámica dosis-respuesta es no tradicional, ya que sorprendentemente, bajas dosis de un contaminante pueden tener más efecto que con las dosis altas.
- ✚ Su efecto transgeneracional y epigenético, los disruptores endocrinos pueden no solo afectar a un individuo sino también a su descendencia e incluso a generaciones posteriores¹⁹.

- ✚ La diversidad y complejidad de los mecanismos de acción, los disruptores endocrinos a menudo actúan por más de un mecanismo, y también los productos metabólicos de la degradación de los disruptores tienen efectos diferentes a la sustancia química inicial ⁵⁸.

Con respecto a los efectos moleculares de los disruptores endocrinos, se considera que estos simulan o bloquean la transcripción inducida por los esteroides naturales sobre sus receptores nucleares. Entre otros se ha demostrado que inhiben la acción de la histona-deacilasa, alteran la metilación del ADN, activan la fosforilización de coactivadores como el p160, reducen la degradación del complejo disruptor-receptor aumentando su efecto ⁵⁹.

2.2.4 Bisfenol A

El bisfenol A (BPA) es un compuesto químico ampliamente utilizado en la fabricación de plásticos y resinas, lo que ha llevado a su presencia en numerosos productos de consumo, como envases de alimentos y bebidas, botellas de agua reutilizables, productos de cuidado personal y recubrimientos de latas de alimentos. Su versatilidad y propiedades físicas lo hacen valioso en la producción de plásticos y como revestimiento protector en envases. Sin embargo, el BPA ha sido objeto de preocupación debido a su capacidad de actuar como un disruptor endocrino. El BPA se utiliza principalmente en la producción de policarbonato, un tipo de plástico resistente y transparente utilizado en botellas de agua, envases de alimentos, lentes ópticas y dispositivos electrónicos. También se encuentra en resinas epoxi, que se utilizan para recubrir el interior de latas de alimentos y bebidas, así como para sellar productos de metal. Estas resinas evitan la corrosión y la contaminación de los alimentos, prolongando su vida útil ⁶⁰. Se ha demostrado que el BPA imita la estructura del estrógeno, una hormona sexual femenina. Cuando ingresa al cuerpo, puede unirse a los receptores de estrógeno y activar respuestas celulares que normalmente serían desencadenadas por las hormonas naturales. Esto puede tener efectos adversos en el desarrollo reproductivo, el sistema cardiovascular, el metabolismo y otros procesos biológicos ⁶¹.

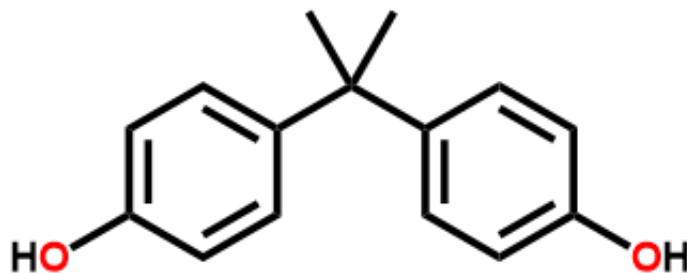


Figura 3. Estructura química del Bisfenol A.

Así mismo, ha demostrado ser un disruptor endocrino porque puede imitar o interferir con las hormonas naturales. El BPA se ha asociado con varios efectos perjudiciales en la salud como:

- ✚ Desregulación hormonal: el BPA puede interferir con los sistemas hormonales, lo que puede tener efectos negativos en la reproducción, el desarrollo, el metabolismo y la función inmunológica.
- ✚ Efectos en la salud reproductiva: estudios en animales y humanos han sugerido que la exposición al BPA puede estar relacionada con problemas de fertilidad, desarrollo anormal de órganos reproductores y alteraciones en la producción de espermatozoides.
- ✚ Desarrollo fetal e infantil: la exposición al BPA durante el embarazo y la infancia temprana ha sido motivo de preocupación debido a su potencial para afectar el desarrollo del sistema endocrino en momentos críticos ⁶².
- ✚ Obesidad y diabetes: algunas investigaciones han vinculado la exposición al BPA con un mayor riesgo de obesidad, resistencia a la insulina y diabetes tipo 2 ⁶³.
- ✚ Cáncer: aunque la evidencia aún es limitada, algunos estudios han sugerido que la exposición al BPA podría estar relacionada con un mayor riesgo de ciertos tipos de cáncer, como el de mama y próstata.

Debido a estas preocupaciones, muchas organizaciones de salud y reguladoras han tomado medidas para reducir la exposición al BPA ⁶⁴. Algunos países han prohibido o restringido el uso de BPA en ciertos productos, especialmente aquellos destinados a bebés y niños. También se han desarrollado alternativas al BPA en la producción de plásticos y envases, como el uso de bisfenol S (BPS) y otros compuestos. Se conoce su efecto

estrogénico desde los años 30 y su concentración en suero humano varía entre 0,3-4,4 ng/ml ⁶⁵. Otra evidencia, obtenida en un estudio epidemiológico en humanos, es la correlación entre los niveles séricos de BPA, la prevalencia de la obesidad y el síndrome del ovario poliquístico ^{66, 67}. Al mismo tiempo, también se ha observado una asociación positiva entre la concentración de BPA en orina y el índice de masa corporal.

2.2.5 17 α -Etinilestradiol

El 17 α -etinilestradiol (EE2) es un compuesto sintético que pertenece a la clase de los estrógenos, que son hormonas sexuales femeninas. El EE2 se utiliza comúnmente en anticonceptivos orales y en terapias de reemplazo hormonal para tratar trastornos relacionados con los niveles bajos de estrógenos en las mujeres ⁶⁸. Aunque es efectivo en su uso médico, el EE2 también ha sido objeto de preocupación debido a su capacidad de actuar como un disruptor endocrino. Activo por vía oral indicado en fórmulas que producen la píldora anticonceptiva. El etinilestradiol fue el primer análogo del estrógeno sintetizado en Berlín en 1938, y es uno de los medicamentos más usados en el mundo. Es rápidamente inactivado por el hígado mediante la oxidación del hidroxilo. La sustitución del carbono 17 con un grupo etinil le otorga al estrógeno gran resistencia a la degradación del hígado, por lo que le abrió el paso al desarrollo de anticonceptivos orales ⁶⁸. El etinilestradiol se absorbe en el intestino delgado y alcanza un pico en el plasma sanguíneo unas 2 horas después. Luego pasa por un extenso metabolismo en el hígado asociado a la enzima citocromo P450 CYP3A4.

Los metabolitos del etinilestradiol se excretan por la bilis en las heces y por la orina como conjugados de glucurónido y sulfatos ⁶⁹. Debido al efecto de la circulación enterohepática, se observa un segundo pico de concentración sanguínea varias horas después. En la circulación sanguínea, el etinilestradiol se une casi por completo a la albúmina. La formulación farmacéutica que contiene un progestágeno (levonorgestrel) y un estrógeno (etinilestradiol) interfiere con la fecundación porque inhibe la secreción hipofisaria de las hormonas gonadotrópicas al unirse a los receptores nucleares correspondientes: receptores PR A y PR B en el caso del progestágeno y el receptor ER alfa para el estrógeno ⁷⁰. Esta actividad conduce a la inhibición de la maduración folicular y suprime en un porcentaje elevado los ciclos ovulatorios. Además, la mezcla provoca cambios endometriales que interfieren con el proceso de nidación e induce la formación de moco cervical viscoso e impenetrable que interfiere con la migración de los

espermatozoides de la vagina a las cavidades uterina y tubaria. El efecto combinado de estas acciones determina su eficacia anticonceptiva que alcanza hasta un 99% ⁷¹.

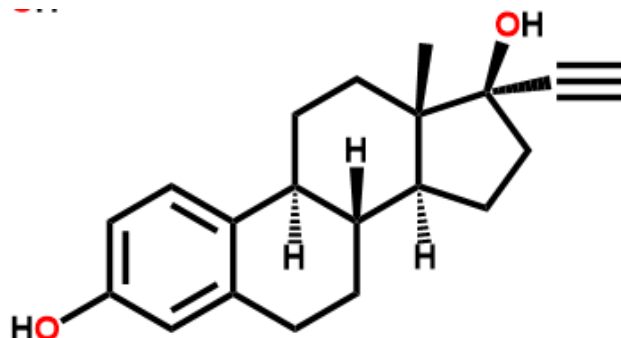


Figura 4. Estructura química del EE2.

Al igual que otros disruptores, el EE2 puede interferir con los sistemas hormonales naturales de los peces y otros organismos acuáticos, lo que puede resultar en problemas de reproducción y desarrollo. En resumen, tanto el BPA como el EE2 son compuestos disruptores endocrinos que pueden interferir con el sistema endocrino al imitar o interferir con las señales hormonales naturales. Estos efectos pueden tener consecuencias negativas para la salud y el desarrollo de los organismos, y plantean preocupaciones en términos de exposición humana e impactos ambientales ⁷¹. Algunos de los efectos del EE2 como disruptor endocrino son:

- ✚ Impacto en la vida acuática: uno de los problemas más preocupantes es la liberación de EE2 en cuerpos de agua a través de aguas residuales tratadas. El EE2 puede alterar los sistemas reproductivos de los peces y otros organismos acuáticos. Los estudios han demostrado que la exposición al EE2 puede provocar feminización de peces machos, lo que afecta su capacidad de reproducción y la salud general de las poblaciones acuáticas.
- ✚ Alteraciones hormonales: la exposición al EE2 puede afectar el equilibrio hormonal en diferentes especies, incluidos los humanos. Esto puede tener consecuencias en la salud reproductiva, el desarrollo sexual y otros procesos regulados por las hormonas.
- ✚ Desarrollo de resistencia a los antibióticos: se ha observado que la exposición al EE2 puede promover el desarrollo de resistencia a los antibióticos en ciertas bacterias presentes en sistemas acuáticos.
- ✚ Biomagnificación en la cadena alimentaria: dado que el EE2 puede acumularse en organismos acuáticos y transferirse a través de la cadena alimentaria, existe la

preocupación de que los seres humanos que consumen pescado y mariscos contaminados también puedan estar expuestos a niveles bajos pero crónicos de EE2.

La regulación y mitigación de los efectos del EE2 como disruptor endocrino son temas importantes en la gestión del agua y la salud ambiental. Se están realizando investigaciones y esfuerzos para reducir la liberación de EE2 en el medio ambiente, mejorar los sistemas de tratamiento de aguas residuales y evaluar los riesgos para la salud humana y la vida acuática ⁷².

2.3 Oxidación química

Una oxidación química implica la conversión de especies orgánicas en otros productos mediante procesos de oxidación o reducción, facilitados por la presencia de un agente oxidante. Durante este proceso, la molécula original cede electrones al agente oxidante, que tiene la capacidad de aceptarlos, dando lugar a la formación de productos oxidados. Entre los oxidantes más comunes se encuentran el ozono, el oxígeno, el permanganato de potasio, el peróxido de hidrógeno, el cloro y el dióxido de cloro. Se ha realizado una búsqueda constante de oxidantes más poderosos con el fin de lograr una degradación completa de los sustratos.

Tabla 6. Potenciales de oxidación de agentes oxidantes ⁷³.

Oxidante	Potencial de oxidación (V) a 25°C
Flúor	3.03
·OH	2.80
O (¹ D)	2.42
O ₃	2.07
H ₂ O ₂	1.77
H ₂ O·	1.78
MnO ₄ ⁻	1.68
ClO ₂	1.50
Cl ₂	1.36
O ₂	1.23
I ₂	0.54
Br ₂	1.09

La Tabla 6 se muestra los potenciales de oxidación de varios agentes oxidantes utilizados en procesos de oxidación avanzada. Por otro lado, se ilustra la notable capacidad de

oxidación del flúor ($E= 3.03 \text{ V}$), mientras que, en contraste, el yodo ($E= 0.54 \text{ V}$) se considera uno de los oxidantes más débiles. Sin embargo, es importante destacar que el flúor plantea desafíos significativos en términos de manipulación y producción debido a su naturaleza altamente reactiva. Como alternativa efectiva, el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) surge como la segunda mejor opción como agente oxidante, ya que se puede generar fácilmente a través de varios Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) y emplearse con eficacia en la oxidación de compuestos disruptores endocrinos.

2.4 Procesos de oxidación avanzada

Existe una creciente preocupación acerca de cómo mitigar el impacto de las descargas de aguas residuales en el medio ambiente. Esta necesidad de desarrollar nuevas formas y tecnologías para el tratamiento de aguas residuales ha ido en aumento debido al aumento en el uso de moléculas más complejas en la vida cotidiana, las cuales se están convirtiendo en contaminantes emergentes. Estos compuestos son problemáticos debido a su escasa degradación, ya sea porque no interactúan adecuadamente con los microorganismos o debido a su alta estabilidad química⁷⁴. Los procesos de oxidación avanzada (POA) tienen como objetivo la generación de radicales libres, como el hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Estos radicales son agentes oxidantes altamente reactivos y presentan una ventaja significativa sobre otros métodos de oxidación, ya que tienen la capacidad de oxidar contaminantes emergentes. Además, pueden llegar a mineralizar estos contaminantes a través de una serie de reacciones^{75,76}. Es importante destacar que estos procesos de oxidación avanzada han demostrado ser eficaces en la eliminación de contaminantes farmacéuticos, productos de higiene y cuidado personal, así como compuestos disruptores endocrinos. Esto se debe a su alta eficiencia en la mineralización de contaminantes presentes en una variedad de tipos de aguas y bajo diferentes condiciones⁷⁷. Los procesos de oxidación avanzada se pueden clasificar en dos categorías: homogéneos y heterogéneos, dependiendo de las condiciones de operación y la interacción que tienen con los contaminantes (ver Figura 5).

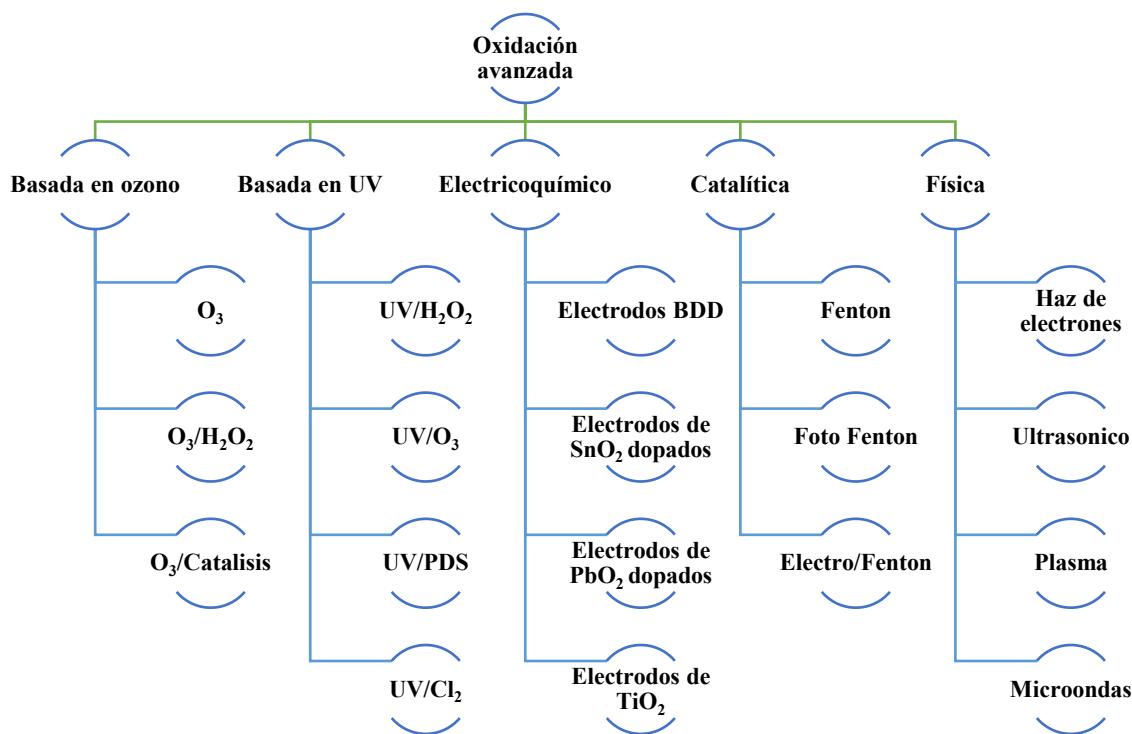


Figura 5. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada ⁷⁴.

2.2.1. Procesos de oxidación basados en ozono

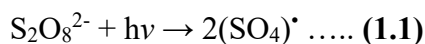
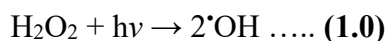
Los procesos basados en ozono son técnicas de tratamiento de agua y aire que hacen uso del ozono (O_3) como agente oxidante ^{78, 79}. El ozono es un compuesto químico altamente reactivo que se utiliza para desinfectar, desodorizar y eliminar contaminantes en el agua y el aire. Algunas aplicaciones comunes de los procesos basados en ozono incluyen la purificación de agua potable, el tratamiento de aguas residuales, la desinfección de piscinas y spas, y la purificación del aire en espacios interiores. La ozonización implica la generación de ozono y su introducción en el agua o el aire que se va a tratar. El ozono reacciona con compuestos orgánicos e inorgánicos, microorganismos patógenos y olores desagradables, oxidándolos y convirtiéndolos en productos menos perjudiciales o eliminándolos por completo. Es especialmente efectivo para eliminar contaminantes difíciles de degradar, como productos químicos farmacéuticos y compuestos orgánicos persistentes. Los procesos basados en ozono ofrecen ventajas, como una mayor eficiencia en la eliminación de contaminantes y la reducción de la formación de subproductos dañinos en comparación con otros desinfectantes químicos.

Sin embargo, también pueden ser costosos de implementar debido a la necesidad de equipos especializados para la generación y control del ozono ⁸⁰. La oxidación de estos

contaminantes mediante la ozonización puede ocurrir de dos maneras. En primer lugar, el ozono puede reaccionar directamente con los productos químicos disueltos a diferentes velocidades. En segundo lugar, el ozono se descompone mediante un mecanismo de reacción en cadena para formar radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), que a su vez pueden oxidar el contaminante. Ambas vías conducen a la formación de diferentes productos con diferentes cinéticas de reacción. Existen varios métodos para inducir activamente la formación de radicales hidroxilos, como la ozonización a pH elevados y las combinaciones de ozono/peróxido de hidrógeno (también conocido como proceso de peroxona), ozono/UV y ozono/catalizadores. Sin embargo, estudios recientes indican que, aunque es un proceso rápido, también puede ser costoso. A pesar de esto, la ozonización podría ser una opción de tratamiento valiosa para reducir la formación de bromato durante el proceso de ozonización ⁸¹.

2.2.2. Procesos de oxidación basados en radiación UV

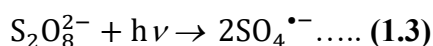
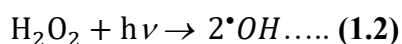
La radiación de luz UV se utiliza en la desinfección y eliminación de contaminantes debido a su alta eficiencia en el tratamiento del agua y su costo relativamente bajo. Algunos contaminantes orgánicos pueden absorber directamente la luz UV, lo que conduce a su degradación debido a la energía absorbida. Sin embargo, no todos los contaminantes pueden degradarse solo con radiación UV. Para abordar este desafío, se pueden usar oxidantes comunes en combinación con la radiación UV, lo que aumenta significativamente su potencia de desinfección debido a la generación de radicales reactivos. Dos de los oxidantes comunes utilizados son el peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Cuando se exponen a la radiación UV, estos compuestos se descomponen y generan radicales reactivos, que son especies altamente reactivas que pueden degradar eficazmente los contaminantes. Las reacciones se describen en las ecuaciones 1.0 y 1.1:



Estas reacciones generan radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) y radicales sulfatos ($\text{SO}_4\cdot$), que son altamente efectivos para la oxidación de contaminantes orgánicos recalcitrantes ⁸².

Además, se ha investigado el uso de diodos emisores de luz UV (UV-LED) para desinfección y tratamiento del agua. Los UV-LED tienen ventajas significativas sobre las lámparas de UV convencionales, como la eliminación del mercurio, emisión de

longitudes de onda específicas y un diseño compacto y flexible para diversas aplicaciones. Sin embargo, en la actualidad, los UV-LED aún no son tan eficientes como se espera que sean en el futuro. Actualmente, emiten radiación UV a eficiencias inferiores al 10%, lo que significa que todavía no son competitivos en términos de eficiencia con los sistemas UV convencionales. Se espera que, en el futuro, con avances tecnológicos, los UV-LED se vuelvan más eficientes y competitivos, lo que permitirá su uso más extendido en aplicaciones de desinfección y tratamiento de agua. Esto sería beneficioso debido a la eliminación del mercurio y su capacidad para emitir longitudes de onda específicas para objetivos de desinfección selectivos. La generación de los radicales reactivos $\text{SO}_4^{\bullet-}$ o $\cdot\text{OH}$ ⁸³ se muestra en las ecuaciones 1.2 y 1.3.



Esto da como resultado que los LED que aún no son competitivos con los sistemas UV convencionales⁸⁴.

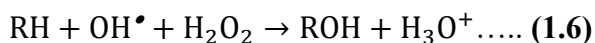
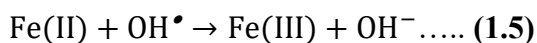
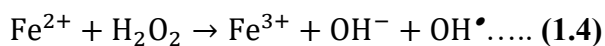
2.2.3. Procesos de oxidación electroquímicos.

La clave de este proceso incluye la oxidación anódica, en la que se generan $\cdot\text{OH}$ heterogéneos en la superficie del ánodo, así como electro-Fenton, foto-electro Fenton y sono-electroquímica, en los que son homogéneos, que producen $\cdot\text{OH}$ en la solución dentro del agua^{85,86}. Esto se logra gracias los electrodos de semiconductores tales como SnO_2 , PbO_2 , RuO_2 , boro dopado de diamante (BDD) y dopado con TiO_2 . Sin embargo, los electrodos BDD son el método más aplicado debido a sus costos de producción relativamente bajos en comparación con otros electrodos y la alta estabilidad de la capa de diamante bajo polarización anódica para producir $\cdot\text{OH}$, tanto heterogéneo como homogéneo^{87,88}. La ventaja del tratamiento de aguas residuales con POA electroquímicos es la posibilidad de degradar compuestos orgánicos persistentes aproximadamente un 99%. Algunas otras ventajas relacionadas con estos procesos son la posibilidad de combinar con métodos comunes para el tratamiento de aguas residuales para lograr una operación óptima y rentable y su fácil adaptación modular y ampliación⁸⁹.

2.2.4 Reacción Fenton

El reactivo de Fenton, descrito por Fenton a finales del siglo XIX, consiste en una disolución acuosa peróxido de hidrogeno y sales de Fe^{2+} (proceso Fenton convencional)

a temperatura y presión ambiente, aunque también pueden emplearse sales de Fe^{3+} (proceso tipo Fenton). Bajo condiciones ácidas y en presencia de iones disueltos ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), el peróxido de hidrógeno se descompone eficientemente produciendo radicales $\cdot\text{OH}$.



Este proceso se ha empleado como uno de los mejores métodos para el control de contaminantes orgánicos, y es considerado económico y ambientalmente adecuado. Sin embargo, el uso del reactivo de Fenton como catalizador homogéneo implica también desventajas como las enlistadas a continuación:

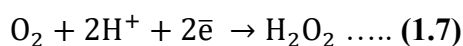
- ✓ Intervalo de pH limitado (2.5 - 3.5). Si el pH es mayor a 5 el hierro precipita como Fe(OH)_3 y el peróxido de hidrogeno se descompone catalíticamente en oxígeno.
- ✓ Para operar en condiciones de pH neutro es necesario el empleo de agentes quelantes, provocando incremento de costos de operación.
- ✓ Al finalizar el tratamiento, el catalizador se precipita con un agente floculante, lo que provoca la pérdida del hierro en forma de lodos ácidos y a su vez se genera un problema de manejo de este residuo.

Al operar un sistema por encima del $\text{pH}=3$ y sin la pérdida del catalizador por precipitación de hidróxido de hierro, se ha desarrollado el proceso tipo Fenton en fase heterogénea (Fenton heterogéneo) donde el hierro promueve la descomposición catalítica de H_2O_2 se deposita en la estructura de un soporte poroso. Sin embargo, el uso de catalizadores heterogéneos puede producir velocidades de reacción menores en comparación con los sistemas homogéneos, esto es debido a la resistencia de la difusión de los contaminantes a los sitios activos del catalizador.

2.2.5 Electro-Fenton

Debido a los altos costos y difícil manejo de peróxido de hidrogeno generalmente se combinan reacciones electroquímicas con el reactivo de Fenton. Esto permite la continua electro-generación y/o regeneración de los reactantes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) lo cual permite aumentar la eficiencia del proceso, ya que se generan los iones necesarios para la degradación del compuesto orgánico a eliminar ⁹⁰. Los contaminantes se mineralizan

mediante reacciones de transferencia directa de electrones o por la acción de especies radicales (radicales hidroxilos, mayormente) formadas en la superficie del electrodo. El proceso electro-Fenton tiene tres configuraciones diferentes. En el primer caso, los reactivos Fenton se añaden al reactor desde el exterior y los electrodos inertes con alta actividad catalítica se usan como material anódico. En la segunda configuración, solo se agrega el peróxido de hidrógeno del exterior y se proporciona Fe^{2+} a partir de ánodos de hierro fundido. Y en la tercera, el H_2O_2 es generado in situ ⁹¹. Comparado con el proceso Fenton convencional, este proceso permite un mejor control del proceso y evita el almacenamiento y transporte del H_2O_2 ya que, el peróxido de hidrógeno se suministra continuamente a la solución contaminada mediante una reducción de oxígeno de dos electrones en un medio ácido de acuerdo con la ecuación 2.2 ⁹²:



En el proceso anódico se pueden obtener radicales hidroxilos como un intermediario por medio de la oxidación electroquímica del agua a oxígeno a través de la reacción. Una vez que es electroquímicamente producido el peróxido de hidrógeno en el cátodo de una celda electroquímica, su poder oxidante es fuertemente mejorado por la adición de pequeñas cantidades de Fe^{2+} como catalizador en solución ácida, este sistema es bien conocido como proceso electro-Fenton ⁹³. Sin embargo, debido a su naturaleza homogénea, el proceso electro-Fenton produce altas cantidades de hierro en el efluente final. La requerida eliminación del hierro de la solución acuosa produce lodos, cuya disposición es cara y complicada. Esta desventaja puede ser eliminada por diferentes catalizadores de hierro heterogéneos, debido a que los soportes sólidos además de tener la ventaja de operar en un amplio intervalo de pH se pueden separar más fácilmente del agua ⁹⁴.

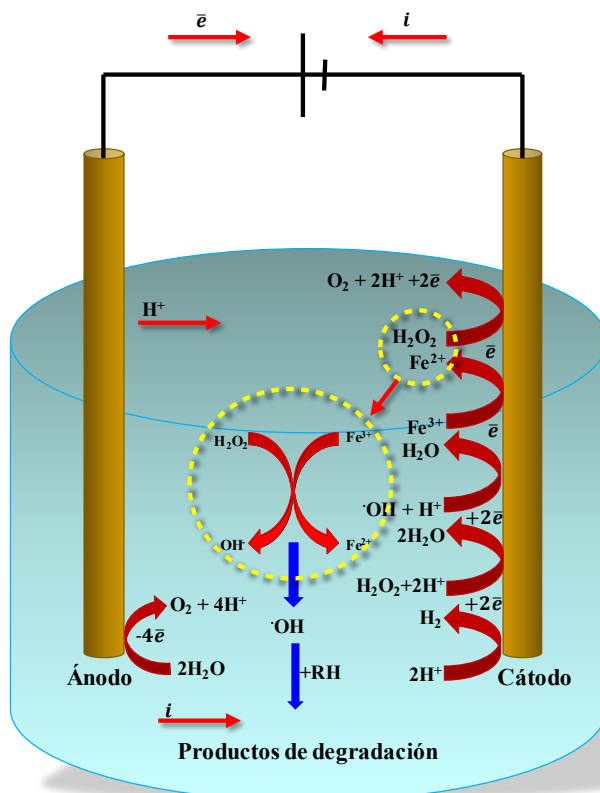


Figura 6. Proceso electro-Fenton. Elaboración propia.

2.2.6 Catálisis

La catálisis es un proceso fundamental en la química y la bioquímica que involucra la aceleración o facilitación de una reacción química sin que el catalizador se consuma en la reacción misma. Los catalizadores son sustancias que aumentan la velocidad de una reacción química al proporcionar una ruta alternativa de menor energía para la formación de productos, sin alterar los productos finales ni consumirse en la reacción ^{95, 96}.

Tipos de Catálisis:

- ✚ Catálisis Homogénea: El catalizador y los reactivos están en la misma fase (generalmente en solución líquida).
- ✚ Catálisis Heterogénea: El catalizador y los reactivos están en diferentes fases (por ejemplo, sólido y líquido o sólido y gas).
- ✚ Catálisis Enzimática: Involucra enzimas como catalizadores biológicos que aceleran las reacciones en los sistemas vivos.

La importancia de la catálisis radica en que permite que las reacciones químicas ocurran a una velocidad suficiente para que sean útiles en aplicaciones industriales y biológicas, reduce la energía de activación requerida para iniciar una reacción química. Incrementa

la eficiencia de los procesos químicos y reduce los costos de producción. Así mismo, juega un papel clave en la síntesis de productos químicos, la producción de energía, la catálisis enzimática en sistemas biológicos, y más ⁹⁷. Los catalizadores funcionan proporcionando una ruta alternativa con una barrera de energía más baja para la formación de productos, pueden interactuar con los reactivos a través de enlaces químicos débiles, estabilizar estados de transición, o facilitar la formación de intermediarios reactivos.

Ejemplos de Catalizadores:

- ✚ Catalizadores ácidos y básicos: Ácidos y bases que facilitan reacciones de adición y eliminación.
- ✚ Catalizadores metálicos: Metales y compuestos metálicos que aceleran reacciones de hidrogenación, oxidación y otros tipos.
- ✚ Enzimas: Proteínas biológicas que catalizan reacciones específicas en organismos vivos.

Aplicaciones de la Catálisis:

- ✚ Industria química: Producción de productos químicos, combustibles, polímeros y materiales.
- ✚ Catálisis industrial: Hidrogenación, craqueo de petróleo, síntesis de amoníaco, etc.
- ✚ Catálisis enzimática en procesos biológicos y farmacológicos.
- ✚ Catálisis en la conversión de energía, como celdas de combustible y producción de biocombustibles.

La catálisis juega un papel esencial en una variedad de campos, desde la producción de productos químicos y la industria farmacéutica hasta la sostenibilidad ambiental y la

producción de energía, lo que la convierte en una disciplina fundamental en la química y la ciencia de los materiales.

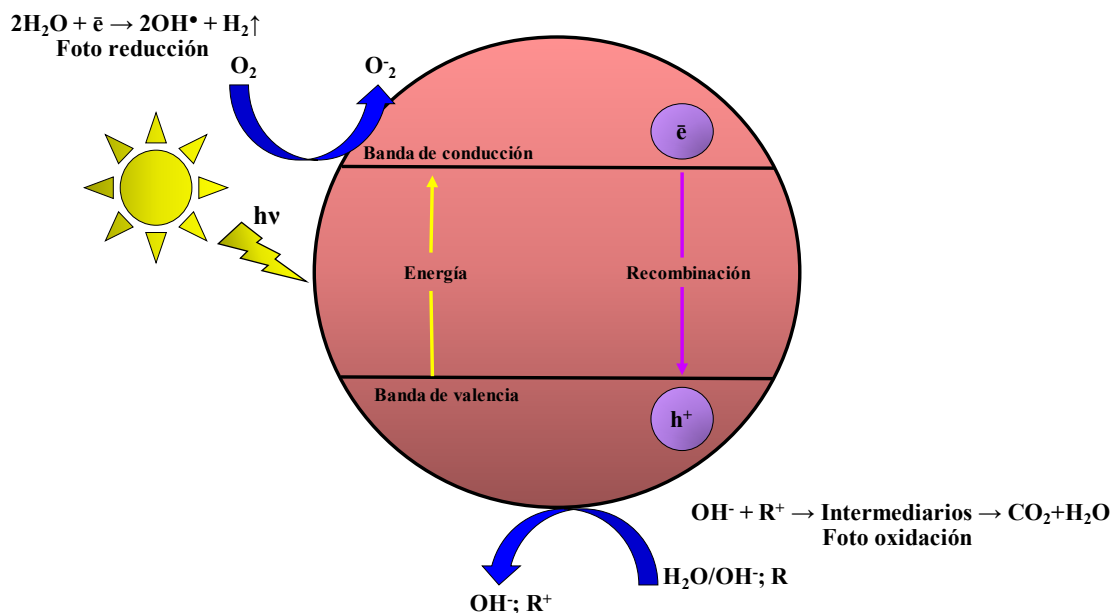


Figura 7. Funcionamiento de un semiconductor. Elaboración propia.

La Figura 7 muestra un diagrama de un catalizador típicamente muestra la estructura y las propiedades de un material semiconductor. Los semiconductores son materiales que tienen un comportamiento eléctrico entre los conductores (como los metales) y los aislantes (como los materiales cerámicos). En la figura, se suele representar la estructura cristalina del semiconductor. Los semiconductores más comunes, como el silicio (Si) y el germanio (Ge), tienen una estructura cristalina tipo diamante. Esta estructura se muestra a menudo en una vista simplificada de átomos dispuestos en una red cristalina tridimensional. Una característica clave de los semiconductores es la presencia de bandas de energía. En la Figura 7, se representan las dos bandas de energía más importantes: la banda de valencia y la banda de conducción. En la banda de valencia, los electrones están fuertemente ligados a los núcleos de los átomos y no pueden moverse con facilidad. Esta banda contiene electrones que están "atados" a los átomos y no pueden contribuir a la corriente eléctrica. En la banda de conducción está justo por encima de la banda de valencia y contiene electrones que pueden moverse con facilidad en el material. Cuando los electrones se encuentran en la banda de conducción, el semiconductor se comporta como un conductor de electricidad. El espacio entre la banda de valencia y la banda de conducción se llama banda prohibida o band gap. Este es el nivel de energía que los

electrones deben superar para moverse de la banda de valencia a la banda de conducción. La anchura de esta banda determina la conductividad del semiconductor y si se comportará como un conductor o un aislante.

En el diagrama de la Figura 7, también se pueden representar electrones y huecos en las bandas de valencia y conducción. Los huecos son lugares donde debería haber un electrón, pero está ausente. Los electrones y los huecos juegan un papel fundamental en la conducción eléctrica de los semiconductores. Los semiconductores se pueden modificar mediante un proceso llamado dopaje, donde se introducen impurezas deliberadamente en la estructura cristalina. Estas impurezas pueden ser átomos que aportan electrones adicionales (dopaje tipo n) o átomos que "aceptan" electrones (dopaje tipo p). En el diagrama, se pueden mostrar las impurezas y cómo afectan la conductividad del semiconductor. En general, un diagrama de semiconductor proporciona una representación visual de la estructura cristalina y las propiedades eléctricas de un material semiconductor, incluyendo las bandas de energía, el band gap y la presencia de electrones y huecos. Estos diagramas son esenciales para comprender y diseñar dispositivos electrónicos basados en semiconductores, como transistores, diodos y circuitos integrados.

2.2.7 Electrocatálisis

Para que un proceso electrocatalítico sea efectivo, depende en gran medida de cómo las especies electroactivas, los productos intermedios y las especies no implicadas en el proceso de transferencia electrónica se adsorben en la superficie del electrodo. Esto se debe a que estas especies forman enlaces con la superficie del material del electrodo, lo que puede acelerar o disminuir las velocidades de reacción y, en algunos casos, cambiar por completo la trayectoria de reacción dominante y los productos de electrólisis ^{98, 99}. Existen diversas interacciones entre las especies adsorbentes y la superficie del electrodo como las que se muestran a continuación:

- ✚ Adsorción en ausencia de transferencia de carga: Esta es una reacción de desplazamiento en la que el adsorbato desplaza a las moléculas del disolvente en la superficie del electrodo. Esto genera un punto de carga cero, que es el punto donde la interacción entre el electrolito y el disolvente es mínima en la interfaz electrodo-solución. El valor de θ (fracción de la superficie cubierta por el adsorbato) depende de varios factores, como la naturaleza y la concentración del

adsorbato, el potencial del electrodo, el material del electrodo, el disolvente, el electrolito de soporte, el pH, la temperatura y otros posibles adsorbatos en solución.

- ✚ Adsorbato neutral en un proceso de transferencia de carga: Cuando una molécula orgánica está presente, puede adsorberse en la superficie del electrodo, lo que reduce la velocidad de transferencia de carga del par redox (oxidante/reductor). La transferencia de electrones ocurre mientras una capa del adsorbato reside en la superficie del electrodo ¹⁰⁰. La presencia del adsorbato puede prevenir totalmente la transferencia de electrones, y solo una fracción $(1-\theta)$ de la superficie del electrodo estará disponible para el par redox. El adsorbato también puede actuar como un ligando para oxidar o reducir, formando un complejo en la superficie del electrodo que afecta los parámetros cinéticos de transferencia de carga.
- ✚ Adsorción en presencia de una corriente faradaica: En este caso, las especies electroactivas o intermedias se adsorben en la superficie del electrodo, y el proceso de adsorción es parte del proceso de transferencia de carga. Esto implica la interferencia de una corriente faradaica, y los parámetros cinéticos pueden desviarse sustancialmente de los de transferencia de carga cuando se involucra un intermediario adsorbido.
- ✚ Adsorción disociativa: Algunas moléculas tienen un proceso de adsorción más complejo en el cual los enlaces se rompen y los fragmentos se adsorben en diferentes sitios en la superficie del electrodo. Por ejemplo, en el caso del metanol, la molécula se descompone y los fragmentos se adsorben en la superficie del electrodo.

La adsorción en la superficie del electrodo es un proceso fundamental en la catálisis electroquímica y puede variar según la naturaleza del adsorbato, el material del electrodo y las condiciones experimentales. Comprender estas interacciones es esencial para diseñar procesos electrocatalíticos eficientes ¹⁰¹.

2.2.8 Reacciones electroquímicas

La catálisis electroquímica involucra reacciones multielectrónicas de interés tecnológico que requieren el uso de materiales de electrodo con actividad catalítica. Algunas de estas reacciones clave incluyen:

- ✚ Reacción de desprendimiento de hidrógeno: Esta reacción es importante en procesos de corrosión, electrolizadores de agua y otras aplicaciones de oxidación. Implica la formación de hidrógeno adsorbido en la superficie del electrodo, lo que cambia la energía libre de transferencia de electrones y permite que la reacción ocurra a potenciales menos negativos ¹⁰².
- ✚ Desprendimiento de oxígeno: Esta reacción es fundamental en electrolizadores de agua, protección catódica y otras aplicaciones. Es una reacción compleja debido a la formación de oxígeno a partir de especies en solución como H_2O u OH^- . La reacción también es altamente sensible a la naturaleza y estructura de la superficie del electrodo ¹⁰³.
- ✚ Reacción de reducción de oxígeno: Esta reacción es esencial en celdas de combustible y es aproximadamente 107-109 veces más lenta que la oxidación de hidrógeno. Implica múltiples pasos, incluyendo la disolución y adsorción de oxígeno molecular en la superficie del electrodo, seguido de su reducción en presencia del electrolito acuoso ¹⁰⁴.
- ✚ Reacción de oxidación de hidrógeno: La oxidación electroquímica del hidrógeno es llevada a cabo con facilidad en metales como el platino. La reacción generalmente sigue un mecanismo que implica adsorción química o electroquímica de hidrógeno en la superficie del electrodo, seguida de su descarga como átomo de hidrógeno adsorbido ¹⁰⁵.

Estas reacciones son de gran importancia en una variedad de aplicaciones tecnológicas y se estudian en detalle debido a sus implicaciones en la catálisis electroquímica y la generación de energía. Las superficies de los electrodos y los mecanismos de reacción desempeñan un papel crítico en la eficiencia y selectividad de estas reacciones ¹⁰⁶.

2.2.9 Efecto NEMCA

El resultado de acoplar la catálisis y la electroquímica dio origen al efecto: modificación electroquímica no faradaica de la actividad catalítica, NEMCA (por sus siglas en inglés), fue un término descrito por primera vez por Vayenas y colaboradores ^{101, 107, 108} consiste en promover de forma dirigida, la reactividad de la superficie catalítica a través de la aplicación de un potencial, la reacción se lleva a cabo en una región donde existen tres fases, se encuentra formada por el electrólito sólido a conducción iónica (O^{2-}), las partículas metálicas depositadas sobre el electrolito y la fase gaseosa (Figura 8).

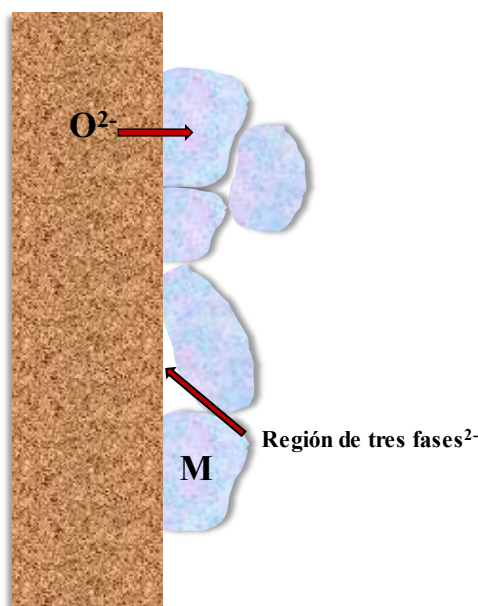


Figura 8. Región de tres fases: metal, electrolito sólido y gas. Elaboración propia.

La velocidad de reacción y la velocidad de reacción catalítica se ven afectadas cuando se cambia el potencial ya que cambian de forma dramática y reversible. Cuando se encuentra en el estado estacionario la velocidad de la reacción catalítica puede ser de un factor de 100 más elevado que la velocidad de reacción catalítica a circuito abierto (no promovida) y 3×10^5 veces más elevadas que la velocidad de suministro de iones al catalizador vía electrolito sólido. Esto nos muestra la importante relación entre parámetros como: energía de activación y variación de la función trabajo durante la catálisis

2.3 Tintas catalíticas

Estas tintas catalizadoras consisten, en una mezcla del catalizador y un electrolito (ionómero) dispersos en un disolvente adecuado, este debe rodear los componentes sólidos de la tinta para mantenerlos dispersos, también debe proporcionar a la tinta la capacidad de fácil aplicación y permitir que los depósitos sean uniformes y fácil evaporación, este vehículo debe ser eliminado por completo y proporcionar a la capa catalítica buena conductividad eléctrica y protónica ¹⁰⁹. La dispersión de los componentes de la tinta se realiza a través de agitación y/o sonicación. Al mezclar el catalizador (MWCNT/Fe₃O₄) con una disolución de Nafion[®]/isopropanol (1:1) se forman los aglomerados Nafion[®]-MWCNT/Fe₃O₄.

La aglomeración de los ionómeros en las tintas catalíticas y durante el proceso de deposición de la capa de catalizador puede afectar dramáticamente el transporte de

protones (H^+) y agua a través de esta. La composición de la tinta de catalizador es crucial, ya que las propiedades interfaciales de las relaciones Nafión[®]- Fe_3O_4 y Nafión[®]-MWCNT pueden cambiar en función de esa composición. La tinta catalítica debe cumplir ciertas propiedades como son la densidad, la viscosidad, la tensión superficial y el valor de adherencia (resistencia interna que las capas de un fluido presentan contra la separación). Para darle a la tinta todas las características adecuadas se debe hacer una elección cuidadosa del disolvente, ya que, este es el primer componente de la tinta en entrar en contacto con la superficie sobre la que se aplica la tinta. Las propiedades del disolvente terminan en gran medida las características de la tinta, por lo tanto, la tensión superficial, la viscosidad, el punto de ebullición del disolvente afectan la fluidez de la tinta catalítica lo que se puede ver reflejado en las características de la capa de catalizador depositado ¹¹⁰.

2.4 Técnicas electroquímicas

2.4.1 Voltamperometría cíclica

Una de las técnicas experimentales empleadas en esta tesis es la voltamperometría cíclica. La voltamperometría se caracteriza por la aplicación de una perturbación de potencial en forma de variación lineal con el tiempo ^{111, 112}. La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica utilizada para estudiar las propiedades electroquímicas de una sustancia en solución o adsorbida en un electrodo. La corriente en el electrodo de trabajo se registra en función del voltaje aplicado, lo que permite obtener un voltamograma cíclico. La forma del voltamograma proporciona información sobre los potenciales de reducción-oxidación y las velocidades de reacción. La utilidad de la voltamperometría cíclica depende del analito estudiado, el cual debe ser oxidable o reducible dentro del rango de potencial utilizado. Los acoplamientos redox reversibles son más simples de analizar, pero brindan menos información que las formas de onda más complejas. La diferencia entre los potenciales de pico (ΔE_p) está influenciada por las velocidades de difusión del analito y la velocidad de transferencia de electrones. Existen procesos reversibles e irreversibles que proporcionan expresiones teóricas relacionando la corriente de pico, el potencial de pico y otros parámetros experimentales como: la concentración, la velocidad de barrido y temperatura. La técnica utiliza una forma de onda triangular y los datos obtenidos se representan como corriente versus potencial en los voltamogramas cíclicos. Se deben configurar parámetros como los ajustes de pretratamiento y los ajustes de voltamperometría cíclica, que afectan el resultado del voltamograma. Los ajustes de pretratamiento incluyen el acondicionamiento y la deposición, que igualan el potencial

del electrodo y mejoran la reproducibilidad experimental. Para un proceso reversible, las concentraciones de las distintas especies en la superficie del electrodo cumplen la ley de Nernst. Para ello, la velocidad de transferencia electrónica debe ser muy alta, se obtiene que para un proceso de reducción definido como:



La Figura 9 muestra la respuesta típica para una voltamperometría cíclica del sistema reversible, en la cual se indican los distintos parámetros arrojan información acerca del proceso: potencial del pico catódico (E_{pC}), potencial del pico anódico (E_{pA}), intensidad del pico catódico (I_{pC}) e intensidad del pico anódico (I_{pA}).

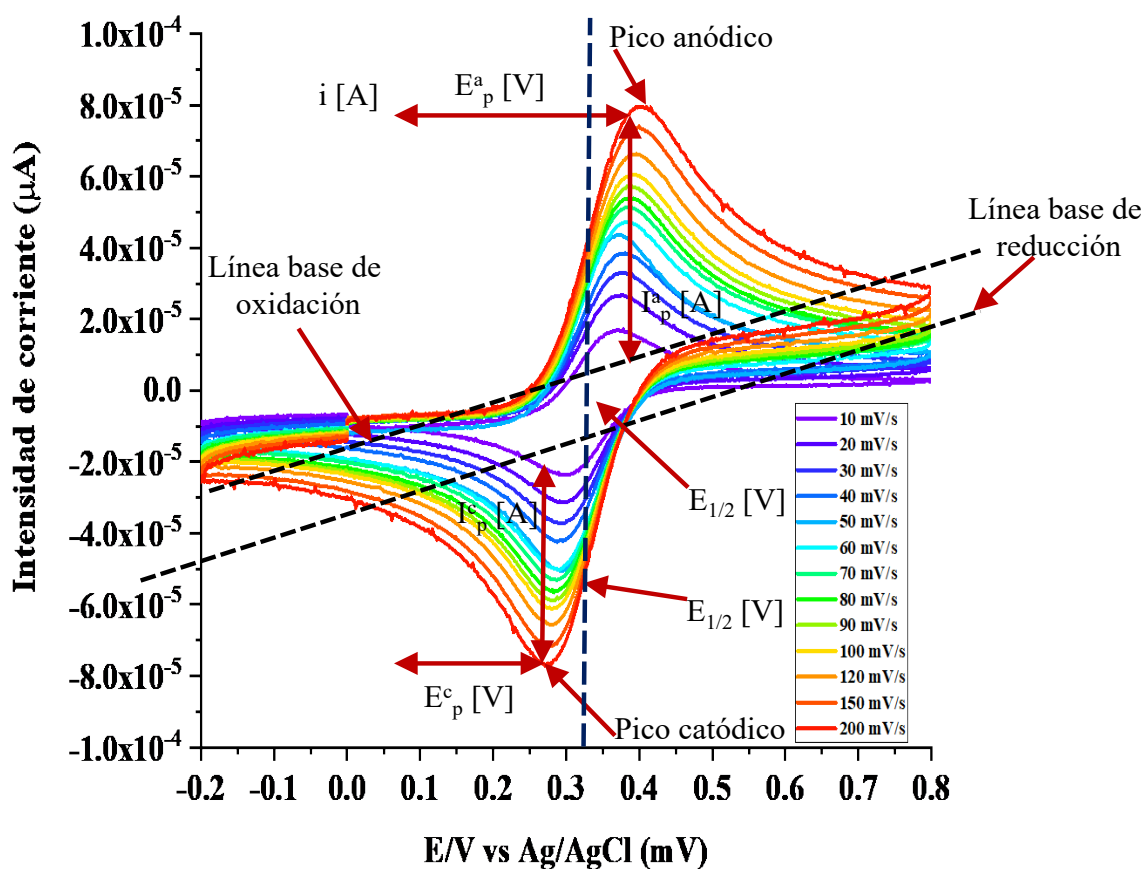


Figura 9. Voltamperograma de un sistema clásico reversible. Elaboración propia.

La corriente presenta un máximo que puede expresarse como:

$$I_p = -0.4463 * \left(\frac{F^3}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} * n * A * D_{Ox}^{\frac{1}{2}} * C_{Ox}^* * v^{\frac{1}{2}} \dots (1.9)$$

Donde:

A = el área electroactiva (cm^2),



D_{Ox} = coeficiente de difusión de la especie oxidada (cm^2/s),

C_{Ox} = concentración en el seno de la disolución de la especie oxidada en (mol/cm^3)

v = velocidad de barrido en (V/s) y la corriente de pico (I_p) en el área.

La ecuación 1.9 se conoce como de Randles-Sevcik y, a 298 K, se transforma en:

$$I_p = -2.69 \times 10^5 * n^{\frac{3}{2}} * A * D_{Ox}^{\frac{1}{2}} * C_{Ox}^* * v^{\frac{1}{2}} \dots (2.0)$$

Existen diferencias y similitudes entre los procesos reversibles e irreversibles, como se muestra en la Tabla 7. El potencial de pico de un proceso reversible es independiente de la velocidad de barrido. En cambio, para un proceso totalmente irreversible la velocidad de barrido influye en el potencial de pico. Con respecto a la corriente máxima de pico, en ambos casos depende de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, así como de la concentración de la especie electroactiva. También hay que indicar que la corriente de pico es mayor para los procesos reversibles.

Tabla 7. Comparación entre un proceso reversible e irreversible en voltamperometría cíclica.

Proceso reversible	Proceso irreversible
Picos asociados a procesos directos o indirectos	Un solo pico
$I_p \propto v^{\frac{1}{2}}$	$I_p \propto v^{\frac{1}{2}}$
$[\frac{I_p^A}{I_p^C}] = 1$	
$\Delta E = (E_p^A - E_p^C) = \frac{0.059}{n}$	

La voltamperometría cíclica proporciona información para determinar los mecanismos de reacción, así como, comprobar la limpieza de la disolución como el estado superficial del electrodo de trabajo ¹¹³.

2.4.2 Voltamperometría diferencial de pulsos

La voltamperometría diferencial de pulsos es una técnica electroquímica de uso frecuente en Química analítica. Es una técnica derivada de la voltamperometría de barrido lineal y la voltamperometría de variación paso a paso. La forma de la onda en la señal de excitación, consiste en una serie de pulsos a manera de escalera, donde el potencial de

base aumenta gradualmente en pequeños intervalos entre 10 y 100 mV (ancho de pulso = ΔE_p). La amplitud de pulso ΔE_p se mantiene constante con respecto al potencial de base como se muestra en la Figura 10 ¹¹⁴.

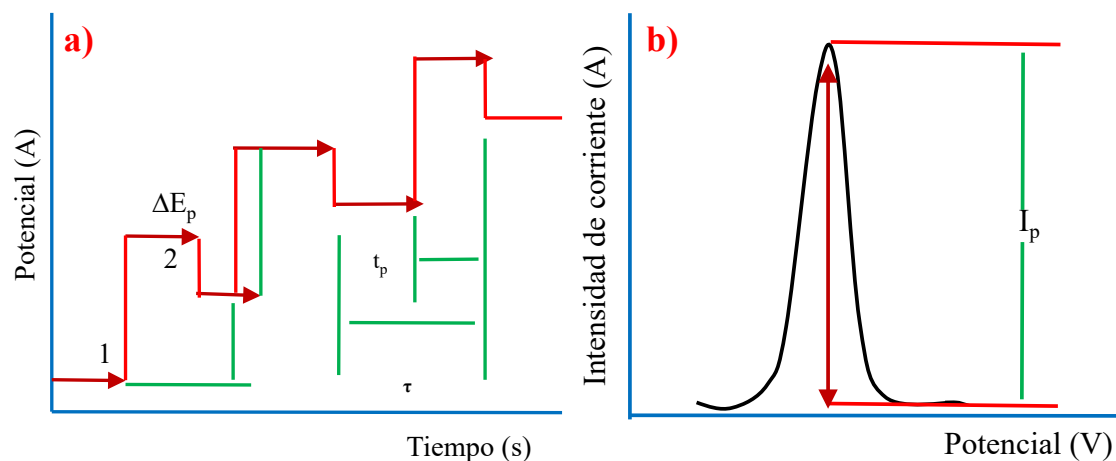


Figura 10. a) Señal de excitación aplicada en voltamperometría diferencial de pulsos y b) respuesta típica en voltamperometría diferencial de pulsos. Elaboración propia.

La intensidad de la corriente se mide inmediatamente antes de la aplicación del pulso y al final del pulso. Estos dos puntos de muestreo se eligen para permitir la desintegración de la corriente no farádica (capacitiva). La diferencia de corriente medida entre estos dos puntos se traza entonces como una función del cambio en el potencial base figura-. Como resultado se logra mediante esta técnica una alta sensibilidad y límites de detección entre $1 \cdot 10^{-7}$ y 10^{-9} M ¹¹⁵.

La intensidad máxima de corriente (I_p) es proporcional a la concentración de especies reactantes, según Parry y Osteryoung ^{116, 117}:

$$I_p = \frac{nFACD^{\frac{1}{2}}(1-\theta)}{\pi^{\frac{1}{2}}(\tau'-\tau)^2(1+\theta)} \dots (2.1)$$

Donde:

n = número de electrones transferidos

F = constante de Faraday (96500 C/mol)

A = área del electrodo (cm²)

C = concentración de la especie electroactiva (mol/cm³)

D = coeficiente de difusión

τ' = primer tiempo de muestreo de corriente.

τ = Segundo tiempo de muestreo de corriente.

θ = coeficiente de potenciales de pico y de media onda.

2.4.3 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica que implica variar el potencial del electrodo de trabajo en etapas y observar cómo cambia la corriente a lo largo del tiempo debido a los procesos electroquímicos que ocurren en el electrodo. Esta corriente es generada por el flujo de carga eléctrica cuando se aplica el cambio de potencial. Después de aplicar un paso de potencial simple o doble al electrodo de trabajo, se registra la relación funcional entre la respuesta de la corriente y el tiempo ¹¹⁸. Esta técnica proporciona cierta información sobre las sustancias que se están electro-oxidando o electro-neutralizando, basada en la relación entre la corriente máxima y la corriente de reducción máxima. Sin embargo, como sucede con otras técnicas pulsadas, la cronoamperometría genera corrientes eléctricas elevadas que disminuyen gradualmente con el tiempo debido a características eléctricas similares a las de un circuito RC. Un cronoamperograma es una representación gráfica de la corriente eléctrica medida en función del tiempo durante un experimento de cronoamperometría ^{119, 120}. A partir de un cronoamperograma, se pueden extraer varios tipos de información, que incluyen:

- ✚ Velocidad de reacción: La pendiente de la curva de corriente en un cronoamperograma proporciona información sobre la velocidad de la reacción electroquímica en estudio. Una pendiente más pronunciada indica una velocidad de reacción más rápida ¹¹⁵.

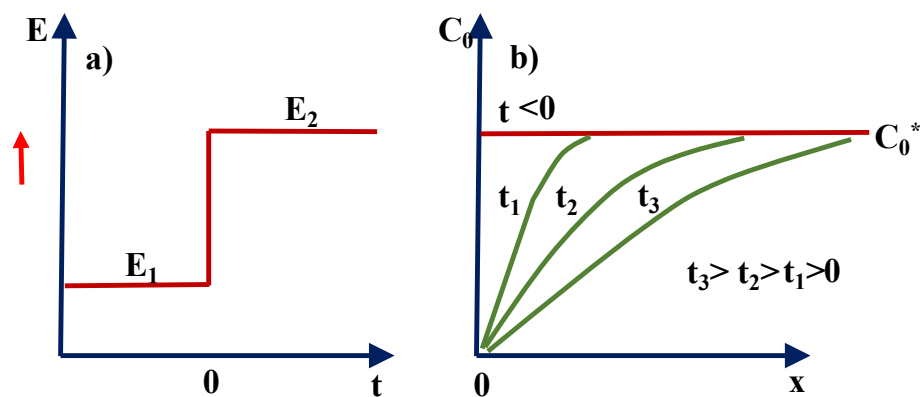


Figura 11. a) Pulsos de potencial en los cuales la especie que está inicialmente en la disolución es electro-inactiva a E₁, pero es reducida a una velocidad limitada por la difusión en E₂, b) perfiles de la concentración a varios tiempos y c) flujo de corriente en función del tiempo. Elaboración propia.

- ✚ Carga transferida: El área bajo la curva de corriente en un cronoamperograma se relaciona con la carga eléctrica total transferida durante la reacción. Esto puede utilizarse para determinar la cantidad de sustancia consumida o producida en la celda electroquímica.
- ✚ Mecanismo de reacción: La forma de la curva en el cronoamperograma puede proporcionar información sobre el mecanismo de reacción, como si la reacción es controlada por difusión o si involucra etapas múltiples ¹²¹.
- ✚ Concentración de especies electroactivas: Si se conoce la velocidad de reacción y se mide la corriente en función del tiempo, es posible determinar la concentración de las especies electroactivas en la solución electroquímica.

La corriente Faradaica, que se debe a eventos de transferencia de electrones y, con mayor frecuencia, es el componente actual de interés, se desintegra como se describe en la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFAC_{Ox} D_{Ox}^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}} = kt^{-\frac{1}{2}} \dots (2.2)$$

En la cronoamperometría, se realizan experimentos de pulsos de potencial, donde se agita la solución entre cada experimento para mantener una condición inicial constante. Se elige un potencial antes del pulso donde no ocurren procesos electroquímicos

significativos. La diferencia clave entre cada experimento es el potencial del pulso aplicado. Esta técnica permite estudiar y caracterizar una variedad de procesos electroquímicos en sistemas, ofreciendo información valiosa sobre las reacciones que ocurren en la interfaz electrodo-electrolito. Las ecuaciones asociadas a la cronoamperometría varían según el sistema electroquímico que se esté estudiando y el tipo de proceso que se esté analizando.

2.5 La nanotecnología y la nanociencia

La nanotecnología es la aplicación práctica de la nanociencia, que estudia estructuras y moléculas a una escala de 1-100 nanómetros ¹²². Las nanopartículas han sido utilizadas desde el siglo IV por los romanos, y ejemplos de nanotecnología se pueden encontrar en las ventanas de iglesias medievales y en la famosa Copa Licurgo, que utiliza nanopartículas de oro, plata y cobre para cambiar de color ¹²³. Michael Faraday estudió la preparación y propiedades del oro coloidal en 1857, y Richard Feynman introdujo el concepto de nanotecnología en 1959. Las ideas de Feynman llevaron al desarrollo de dos enfoques para obtener nanoestructuras: el enfoque de arriba hacia abajo y el enfoque de abajo hacia arriba ¹²⁴. El enfoque de arriba hacia abajo implica descomponer un material para obtener nanopartículas, mientras que el enfoque de abajo hacia arriba implica ensamblar moléculas en estructuras a escala nanométrica. La nanotecnología como campo surgió en la década de 1980 a través de la divulgación y la convergencia del trabajo público y teórico de KE Drexler, ahora ha ganado una atención mundial entre la comunidad científica y pública. La nanotecnología se define como "la comprensión y el control de la materia en dimensiones entre 1 y 100 nm, donde los fenómenos únicos permiten aplicaciones novedosas". A partir de 2012, se estima que más de 1300 productos de nanotecnología identificados por el fabricante están disponibles públicamente con nuevos productos que llegan al mercado a un ritmo de 3 a 4 por semana ¹²⁵. En los últimos años, la nanotecnología se ha extendido por todos los sectores de la ciencia y la tecnología. Incluyendo ingeniería, medicina, farmacia, agricultura, medio ambiente y muchos más.

Actualmente, se están haciendo esfuerzos para utilizar la nanotecnología en el sector ambiental, lo que mejora la efectividad general de los métodos de remediación mediante la aplicación de partículas a nanoescala. Varios estudios e informes comerciales presentados hasta ahora han resaltado los beneficios de la nanotecnología para la limpieza ambiental sin embargo, los posibles riesgos ambientales y de salud asociados con esta

tecnología de próxima generación se acaban de dar cuenta ¹²⁶. Las nanotecnologías se presentan como la solución a muchos problemas, entre ellos, la escasez de agua y la contaminación. En la nanoescala, se exhiben diferentes propiedades fisicoquímicas, lo que las hace adecuadas para diversas aplicaciones que involucran agua, incluyendo desalinización, purificación y remediación ^{127, 128}. Los nanomateriales tienen propiedades únicas dependientes del tamaño relacionadas con su área de superficie específica alta y propiedades como superparamagnetismo, resonancia de plasmones de superficie localizada y efecto de confinamiento cuántico. Estas características específicas de base nanométrica permiten el desarrollo de nuevos materiales de alta tecnología para procesos de tratamiento de agua y aguas residuales más eficientes, a saber, membranas, materiales de adsorción, nanocatalizadores, superficies funcionalizadas con otro elemento, recubrimientos y reactivos ¹²⁹.

2.6 Nanotecnología ambiental

La nanotecnología ambiental es la aplicación de técnicas de nanotecnología para reducir o prevenir el daño al medio ambiente. Tiene el potencial de disminuir la contaminación existente, mejorar la producción de energía y mejorar la calidad del agua y del aire ¹³⁰. La nanotecnología puede hacer que la fabricación sea más limpia, aumentar la eficiencia de las celdas solares y los molinos de viento, limpiar derrames de petróleo y agua subterránea, eliminar compuestos orgánicos volátiles del aire, reducir el costo de las células de combustible y almacenar hidrógeno para vehículos de células de combustible ¹³¹. La nanotecnología hoy en día tiene un gran potencial para proporcionar nuevas soluciones innovadoras a un amplio espectro de problemas ambientales; estos incluyen métodos para mejorar los procesos industriales que a su vez reducen la contaminación, el tratamiento del agua, la detección de ambiental, la remediación y crear nuevas fuentes de energía alternativa que sean sustentables y rentables ¹³² como se explica a continuación:

- ✚ Agua: Este es el campo con mayor investigación en aplicaciones para la remediación de la contaminación, por lo que sus estudios se basan principalmente en la desinfección con nanopartículas de metales nobles (plata, oro, cobre) ya que son muy anti bacterias y antifúngicas. Por último, se tiene las nanopartículas de semiconductores (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CeO), con el propósito de degradar compuestos orgánicos aromáticos, mediante un proceso de oxidación avanzada ¹³³.

- ✚ Suelo: En la remediación de suelos se utiliza mucho las nanopartículas de hierro de valencia cero, esto en virtud de que presentan características que permiten la estabilización de suelo y sedimentos que tengan sustancias muy reactivas o metales pesados que alteren propiedades fisicoquímicas de ellos. Otro de los materiales usados son los derivados del carbono (nanotubos, grafeno, fullerenos), ya que ayudan a la absorción de contaminantes tales como compuestos orgánicos y metales pesados. En los últimos años se ha investigado el uso de las magnetitas nanométricas junto con algún agente oxidante para la degradación de hidrocarburos contaminantes en el suelo ¹³⁴.
- ✚ Aire: El uso de catalizadores para la descomposición de gases nocivos (CO, CO₂, NO_x, etc.) ha sido muy estudiado a lo largo de los años, sin embargo, el avance tecnológico de estos catalizadores ha aumentado gracias a la nanotecnología, más que nada por su papel importante en la creación de nuevos catalizadores con mayor eficiencia, asequibles y con una mayor vida útil, logrando crear nanopartículas metálicas (Pt, Rh, Pd), que aumentan sus capacidades de forma exponencial. Igualmente, se han investigado los filtros inteligentes con nanopartículas de carbono (grafeno, nanotubos, carbón activado) para el encapsulamiento de gases, creando un filtro ultrafino ¹³⁵. Incluso se ha llegado a promover la investigación del TiO₂ acoplado al cemento o a los vidrios para la limpieza del aire en carreteras o del aire en interiores ¹³⁶.

2.7 Nanobiotecnología

La nanobiotecnología ofrece la posibilidad de sintetizar nanoestructuras utilizando organismos vivos, especialmente microorganismos, como una alternativa viable para obtener nanopartículas metálicas. Los procesos biosintéticos son más útiles cuando ocurren de manera extracelular. Los microorganismos, como bacterias y hongos, tienen la capacidad de resistir condiciones ambientales extremas, como altas o bajas temperaturas, pH alto y altas concentraciones de sales. Para sobrevivir, desarrollan mecanismos de flujo, alteración de la solubilidad y toxicidad, y modifican el estado de oxidación de los iones metálicos. Estos procesos biológicos son fundamentales para aplicaciones como biolixiviación, bioremediación, corrosión microbiana, biomineralización y síntesis de nanopartículas ¹³⁷.

2.7.1 Síntesis de nanopartículas a través de métodos biológicos

Las nanopartículas metálicas han sido estudiadas desde inicios de la nanotecnología. Recientemente la biorreducción (uso de microorganismos, plantas vivas o extractos de plantas como agentes reductores y estabilizantes) ha tomado relevancia ya que ofrece ventajas sobre los métodos físicos y químicos. Dentro de estas ventajas destacan la eliminación de disolventes orgánicos, así como agentes reductores y estabilizantes, no es necesario alto consumo energético ni equipos sofisticados para la producción de nanopartículas y las reacciones se realizan en condiciones ambientales de presión y temperatura. Los nanomateriales sintetizados tienen aplicaciones en áreas tales como catálisis química, imagenología y biotecnología, por mencionar algunas ¹³⁸. El desarrollo de técnicas para las síntesis controladas continúa siendo un reto (composición, tamaño y morfología) ya que suelen presentar problemas con la estabilidad de las nanopartículas, el control de crecimiento cristalino y la aglomeración.

En algunos casos, se ha utilizado agentes pasivantes para evitar la coalescencia y pérdida de propiedades de las nanopartículas. Sin embargo, algunos pasivantes orgánicos pueden ser tóxicos para el medio ambiente si se produce una gran escala de nanopartículas. Actualmente, se han desarrollado técnicas sintéticas simples pero eficientes para la síntesis de nanopartículas con morfología controlada, con el objetivo de minimizar su impacto ambiental ¹³⁹. La biosíntesis de nanopartículas utilizando microorganismos y plantas tiene un gran potencial en el campo de la nanotecnología. Tanto los organismos unicelulares como los pluricelulares son capaces de producir materiales inorgánicos, tanto dentro como fuera de las células. Los métodos de biosíntesis que involucran bacterias, hongos, plantas vivas y extractos de plantas han dado lugar a una nueva disciplina conocida como Nanobiotecnología, que ofrece una alternativa a los procedimientos químicos o físicos de síntesis ¹⁴⁰.

2.7.2 Microorganismos

La actividad de los microorganismos ha surgido como una alternativa innovadora para producir nanopartículas. Este enfoque se basa en la interacción entre los microorganismos y los metales, especialmente en un grupo llamado "extremófilos". Estos microorganismos, como las bacterias y los hongos, a menudo se encuentran en entornos ambientales extremos que presentan cambios drásticos en la temperatura, pH alto o bajo, altas concentraciones de sales y otros desafíos. Para sobrevivir en tales condiciones, estos microorganismos han desarrollado mecanismos de defensa especializados que les

permiten resistir y adaptarse al estrés ambiental ¹⁴¹. Estos entornos extremos provocan respuestas notables en los microorganismos, como la modificación de sistemas de transporte, alteración de la solubilidad y toxicidad, cambios en el estado de oxidación de iones metálicos, formación de complejos y precipitación intracelular, entre otros. Todo esto conduce a una serie de bioprocesos que son fundamentales en diversas aplicaciones, como la biolixiviación, la bioremediación, la corrosión microbiana, la biomineralización y la síntesis de nanopartículas ¹⁴². La síntesis de nanopartículas es especialmente relevante en este contexto, ya que estos microorganismos han demostrado la capacidad de producir nanopartículas de diversos tamaños. La Tabla 8 proporciona ejemplos de microorganismos utilizados en la síntesis de nanopartículas, junto con el rango de tamaños de partículas que se han obtenido en estos bioprocesos. En resumen, la actividad microbiana en entornos extremos ha demostrado ser una valiosa fuente de inspiración y aplicación en una variedad de campos, incluida la síntesis de nanopartículas. Estos microorganismos extremófilos exhiben respuestas sorprendentes a desafíos ambientales y han allanado el camino para una serie de avances tecnológicos y científicos.

Tabla 8. Microorganismos utilizados para síntesis de nanopartículas.

Microorganismo	Nanopartículas	Tamaño (nm)	Extracelular/ Intracelular	Referencia
Bacteria	Fe ₃ O ₄			143
Magnetotactica	Fe ₃ S ₄			144
<i>Candida glabrata</i> (levadura)	CdS	2	Intracelular	145
<i>Fusarium oxysporum</i> (hongo)	Au	20-40	Extracelular	146
<i>Fusarium oxysporum</i> y <i>Verticillium sp.</i> (hongos)	Fe ₃ O ₄	20-50	Extracelular	147 148
<i>Rhodococcus sp.</i> (actinomiceto)	Au	5-15	Intracelular	149

<i>Schizosaccharomyces pombe</i> (levadura)	CdS	1.1.5	Intracelular	150
<i>Plectonema boryanum</i> (cianobacteria)	Platos octaédricos de Au	6mm-10 nm	Pared celular	151
<i>Fusarium oxysporum</i> (hongo)	Puntos cuánticos de CdSe		Extracelular	152
MKY3	Ag	2-5	Extracelular	153
<i>Fusarium oxysporum</i> (hongo)	BaTiO ₃	4-5	Extracelular	154

2.7.3 Hongos

Los hongos microscópicos, incluyendo los hongos filamentosos y las levaduras, tienen diversas aplicaciones biotecnológicas debido a su capacidad de crecer en condiciones extremas y su habilidad para producir compuestos bioactivos. Estos hongos pueden ser utilizados en la producción de enzimas industriales, como la celulasa y la amilasa, que tienen aplicaciones en la industria alimentaria, agrícola y de biocombustibles. Además, los hongos microscópicos también son utilizados en la producción de antibióticos y otros productos farmacéuticos. Su capacidad de tolerar altas temperaturas, condiciones de estrés y su habilidad para descomponer la materia orgánica los convierte en agentes importantes en la biorremediación de suelos contaminados. Los hongos secretan grandes cantidades de proteínas que pueden incrementar su productividad en la obtención de nanopartículas metálicas y son fáciles de manejar en el laboratorio, además se trata de procesos escalables, económicamente viables, así como su simple procesamiento de las aguas madres. El empleo de hongos en lugar de bacterias hace más simple el manejo y el procesamiento de la biomasa.

2.7.4 *Fusarium Oxysporum*. Información sobre la plaga

Fusarium oxysporum es un hongo filamentosos que afecta a una amplia gama de plantas y cultivos. Es conocido por causar la enfermedad conocida como "marchitez vascular" en

muchas especies vegetales. Este hongo invade los vasos conductores de las plantas, interrumpiendo el flujo de agua y nutrientes y provocando el marchitamiento de las plantas. *Fusarium oxysporum* se propaga a través de esporas que pueden sobrevivir en el suelo durante períodos prolongados. Además de los daños directos a las plantas, este hongo también puede producir toxinas que son perjudiciales para la salud humana y animal. El control de *Fusarium oxysporum* es un desafío y requiere una combinación de prácticas culturales, control biológico y el uso de fungicidas específicos para el hongo. La pudrición de la corona y raíz, causada por *Fusarium*, es capaz de afectar cultivos de chile, berenjena, y otras especies no solanáceas como espinaca, betabel, coliflor y algunas leguminosas, así como cultivares de tomate ¹⁵⁵. Actualmente, en México no son consideradas de importancia cuarentenaria; sin embargo, este patógeno es de alta importancia económica, ya que llega a causar pérdidas mayores al 50% con repercusiones significativas para el país, debido a que el tomate es la primera hortaliza de mayor valor de producción nacional (más de 30 mil millones de pesos en 2018) ¹⁵⁶⁻¹⁵⁸.

La marchitez de la espinaca comienza a nivel de la raíz de la planta y avanza hacia el tallo, dentro del cual, en un corte transversal, es posible observar un anillo necrótico de color café que se extiende hacia arriba conforme la enfermedad avanza ¹⁵⁹. Debido al taponamiento de raíces y haces vasculares, los síntomas empiezan a hacerse visibles con un amarillamiento en un solo lado de las hojas y ramas más viejas de la planta, permaneciendo las hojas muertas adheridas a las ramas. Una vez que raíces y tallos son invadidos, una pudrición negra se manifiesta en las raíces jóvenes laterales, lo que favorece el marchitamiento entero de la planta y, finalmente, su muerte ¹⁶⁰. El hongo produce tres tipos de esporas: clamidosporas, microconidios y macroconidios ¹⁶¹. Las clamidosporas pueden sobrevivir largos periodos en el suelo, pero al germinar penetran en las raíces o en la zona de elongación. El micelio avanza hasta llegar a la xilema, donde se ramifica y produce conidios, los cuales son llevados por la savia hacia la parte apical de la planta, donde germinan y se reproducen. Los taponamientos y las enzimas producidas por la planta inducen la marchitez; una vez que la planta muere, sobre los tejidos en descomposición se producen esporodoquios que forman macroconidios ¹⁶². En contraste, en la pudrición de la corona y raíz (FORL) se pueden observar los bordes amarillos de las hojas más viejas y posteriormente en las hojas superiores, síntoma que puede confundirse con una deficiencia nutricional. Las plantas se van marchitando poco a poco hasta el final de la temporada, lo cual afecta directamente la cantidad y calidad de la producción ^{162, 163}

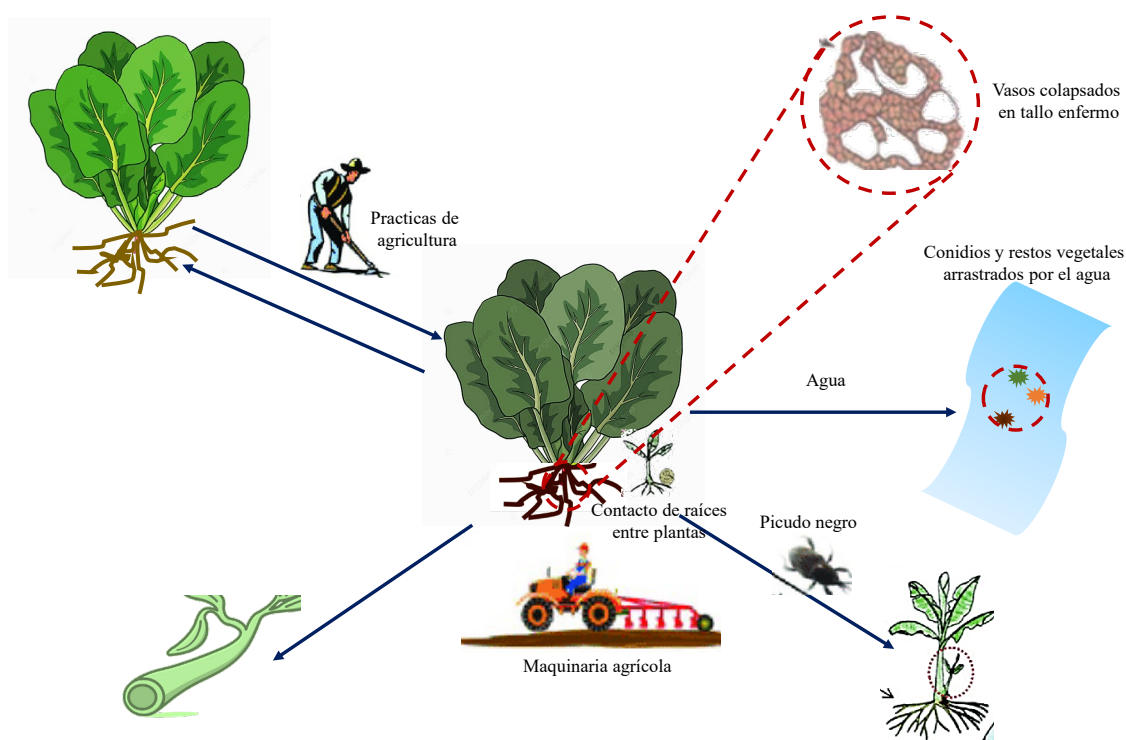


Figura 12. Fuentes de incorporación de *Fusarium oxysporum* en semillas de espinaca.

Elaboración propia.

Los daños se presentan con mayor severidad cuando las plantas son sometidas a un período de estrés en las etapas de floración y fructificación. La magnitud del daño ocasionada por esta enfermedad en Sinaloa es muy variada, donde se reporta que el rendimiento del tomate cultivado el lote infestado, ha disminuido hasta en un 50% debido al ataque de la enfermedad, tanto en campo abierto como en invernadero ¹⁶⁴.

2.9 Óxidos de hierro

El hierro (Fe) se ubica en la primera serie de los metales de transición, es el metal más abundante en la corteza terrestre, es común encontrarlo a través de sus diversos óxidos. Las partículas de óxidos de hierro han ganado un creciente interés en los campos de la nanociencia y nanotecnología debido a las propiedades físico-químicas nuevas y únicas que se obtienen de acuerdo a su tamaño de partícula y morfología ¹⁶⁵. La síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro se ha reportado por diferentes métodos: sonoquímicos, solvotérmico, microemulsión, sol-gel, hidrotermal y otros ¹⁶⁶⁻¹⁷¹. Estos óxidos presentan gran importancia debido a sus aplicaciones en pigmentos, mecanismos magnéticos, como agentes anticorrosivos, catalizadores y en procesos de tratamiento de aguas residuales ¹⁷²⁻¹⁷⁴; asimismo, son ampliamente estudiados debido a su bajo costo, color (se usan como

colorantes en pigmentos y en pinturas), se emplean como materiales de pulido y no son tóxicos ¹⁷⁵. Específicamente, los elementos de tierras raras, pueden tener buenos efectos como son el mejoramiento de la adhesión interfacial, disminución de la tasa de corrosión y aceleramiento del proceso de sinterización a través de su segregación a altas temperaturas ¹⁷⁶. Las nanopartículas de óxidos de hierro, como la magnetita (Fe_3O_4) y la hematita (Fe_2O_3), tienen una gran importancia debido a sus propiedades únicas y versátiles, lo que las convierte en un campo de estudio y aplicación muy activo en la nanotecnología y diversas áreas científicas. Algunas de sus aplicaciones más destacadas incluyen:

- ✚ Aplicaciones biomédicas: las nanopartículas de óxidos de hierro son utilizadas en imágenes médicas, como la resonancia magnética (RMN), debido a su alta respuesta magnética. También son empleadas en la terapia de hipertermia magnética, donde se generan calor en las nanopartículas cuando se someten a un campo magnético, lo que puede ser aprovechado para destruir células cancerosas de manera localizada ¹⁷⁷.
- ✚ Nanomedicina: las nanopartículas de óxidos de hierro pueden ser funcionalizadas con agentes terapéuticos o moléculas específicas para dirigirse a células o tejidos específicos en el cuerpo, lo que permite el desarrollo de sistemas de liberación controlada de fármacos y tratamientos más precisos.
- ✚ Remediación ambiental: estas nanopartículas son eficaces en la remediación de aguas contaminadas con metales pesados y otros contaminantes. Debido a su capacidad para adsorber y separar materiales tóxicos, pueden utilizarse en la purificación de aguas residuales industriales y en la recuperación de recursos valiosos ¹⁷⁸.
- ✚ Sensores: las nanopartículas de óxidos de hierro pueden utilizarse como elementos sensoriales en la detección de diversos compuestos y sustancias. Pueden funcionar como transductores de señal en sistemas de detección electroquímica, óptica y magnética, lo que permite desarrollar sensores altamente sensibles y selectivos.
- ✚ Electroquímica: estas nanopartículas se han aplicado en la construcción de electrodos modificados para diversas aplicaciones electroquímicas, como la detección de analitos en muestras biológicas y ambientales. Su alta área superficial y actividad electroquímica las hacen valiosas en este campo ¹⁷⁹.
- ✚ Almacenamiento de energía: las nanopartículas de óxidos de hierro se han investigado como materiales para el almacenamiento de energía, como en baterías de iones de

lito y supercapacitores, debido a sus propiedades electroquímicas y alta capacidad de carga y descarga.

- ✚ Catálisis: Estas nanopartículas también tienen aplicaciones en la catálisis heterogénea, siendo útiles como catalizadores en reacciones químicas importantes, como la síntesis de amoníaco y la oxidación de compuestos orgánicos ¹⁸⁰.

La versatilidad de las nanopartículas de óxidos de hierro se deriva de sus propiedades magnéticas, alta superficie específica, capacidad de funcionalización y compatibilidad con diversas técnicas de caracterización y manipulación. Estas propiedades las convierten en una herramienta valiosa en una variedad de aplicaciones en campos tan diversos como la medicina, la química ambiental, la energía y la electrónica.

3.0 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en inglés) son una clase de nanomateriales con propiedades únicas y aplicaciones diversas. Se caracterizan por tener múltiples capas de grafeno enrolladas en forma de tubo, lo que les otorga una estructura cilíndrica hueca. Estas capas concéntricas confieren a los MWCNT una serie de propiedades notables que los hacen atractivos para numerosos campos de investigación y aplicaciones tecnológicas. Las propiedades clave de los nanotubos de carbono de pared múltiple incluyen:

- ✚ Estructura Múltiple: a diferencia de los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), los MWCNT constan de varias capas de grafeno superpuestas, lo que les brinda mayor robustez y resistencia mecánica ¹⁸¹.
- ✚ Conductividad: los MWCNT poseen una excelente conductividad eléctrica debido a su estructura cristalina y a la presencia de enlaces pi en las capas de grafeno. Esta propiedad es esencial para aplicaciones en electrónica y nanotecnología ¹⁸².
- ✚ Superficie Específica: la estructura cilíndrica de los MWCNT proporciona una gran superficie específica, lo que favorece la adsorción de diferentes moléculas y la interacción con otros materiales.
- ✚ Propiedades Mecánicas: los MWCNT exhiben una combinación única de rigidez, elasticidad y resistencia, lo que los hace adecuados para aplicaciones en materiales compuestos y refuerzos estructurales.

- ✚ Propiedades Ópticas: los MWCNT también pueden mostrar propiedades ópticas interesantes, como fluorescencia y absorción en ciertos rangos del espectro, lo que los hace útiles en aplicaciones de sensores y dispositivos optoelectrónicos ¹⁸³.
- ✚ Funcionalización y Decoración: Una de las ventajas más destacadas de los MWCNT es su capacidad para ser funcionalizados o decorados con diversas moléculas, grupos químicos o nanopartículas. Esto permite modificar sus propiedades superficiales y adaptarlos a aplicaciones específicas, como la mejora de la capacidad de adsorción, la catálisis o la detección selectiva. La funcionalización de los MWCNT ofrece varias ventajas como: la adición de grupos funcionales puede mejorar la solubilidad de los MWCNT en diferentes solventes, lo que facilita su manipulación y procesamiento ¹⁸³. Se puede tener especificidad de interacción ya que los grupos funcionales pueden ser diseñados para interactuar selectivamente con ciertos compuestos, lo que es esencial en aplicaciones de detección y separación. Por ello al modificar la superficie de los MWCNT estos sirven como soporte catalítico eficiente en diversas reacciones químicas. Los MWCNT son materiales versátiles con propiedades únicas que pueden ser adaptadas y potenciadas mediante la funcionalización. Esta capacidad de modificación química abre un amplio espectro de aplicaciones en campos como la nanotecnología, la electrónica, la energía, la catálisis y la biomedicina ¹⁸⁴.



CAPÍTULO 3



3.0 Justificación

La presencia de los compuestos conocidos como disruptores endocrinos (EDC) constituye una preocupación significativa debido a su capacidad para interferir con los procesos hormonales naturales del sistema endócrino. Estos compuestos comparten similitudes estructurales con hormonas endógenas, lo que les permite afectar negativamente diversas funciones biológicas. Efectos adversos, como alteraciones en la reproducción humana y animal, así como el aumento de enfermedades como síndromes metabólicos y cáncer, han sido documentados en un número creciente de informes¹⁸⁵. A pesar de los esfuerzos para tratar las aguas residuales municipales, la presencia persistente de EDC en los efluentes resulta en una continua liberación de microcontaminantes al medio ambiente. Esta problemática se ve agravada por la resistencia que estos compuestos generan en poblaciones microbianas. La dificultad para eliminar eficientemente estos compuestos en las plantas de tratamiento se debe a su naturaleza recalcitrante. Para abordar este desafío, se plantea la necesidad de adoptar enfoques innovadores en el tratamiento de aguas residuales, especialmente aquellos que permitan altas tasas de remoción de EDC, produzcan efluentes de alta calidad y ocupen un espacio reducido.

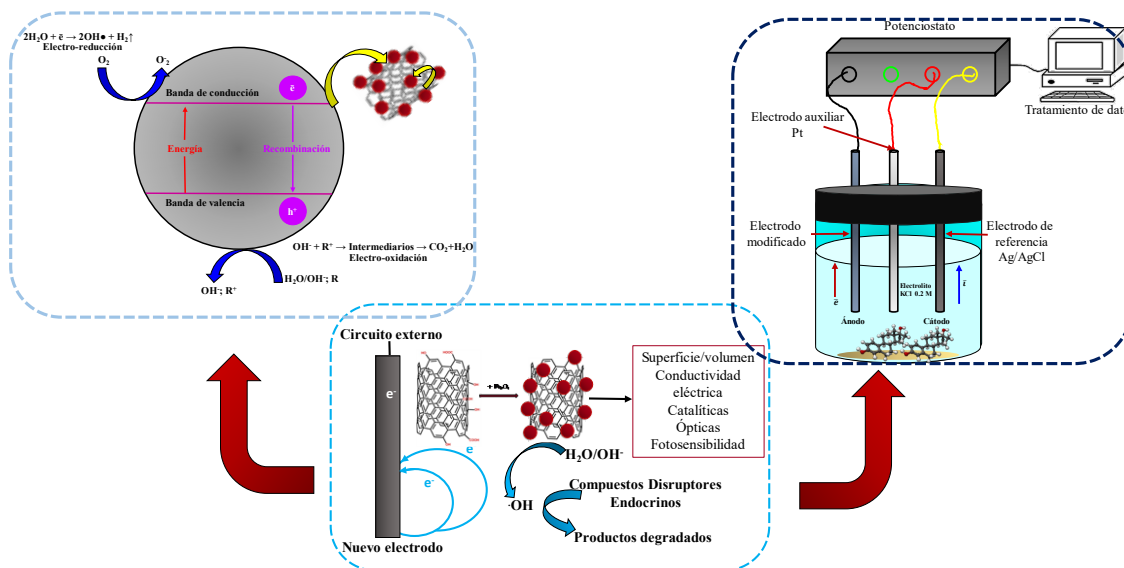


Figura 13. Esquema de método electrocatalítico para la degradación de los compuestos disruptores endocrinos.

En este contexto, surge la idea de utilizar nanotubos de carbono de pared múltiple, que presentan una estructura cilíndrica con propiedades únicas como alta superficie específica, volumen de poros elevado, hidrofobicidad en sus paredes, excelente conductividad eléctrica y mayor mesoporosidad en comparación con otras alternativas como el carbón activado. Los MWCNT han demostrado una destacada capacidad de



adsorción no solo para compuestos orgánicos, sino también para metales pesados, fenoles, materia orgánica y colorantes. Han mostrado eficacia en la eliminación de EDC como el bisfenol A, estriol, 17 α -etinilestradiol y diversos productos farmacéuticos. Además, se plantea una perspectiva prometedora mediante la biosíntesis de nanopartículas (NP) metálicas, un enfoque conocido como "nanomateriales verdes", que destaca por su carácter respetuoso con el medio ambiente y su viabilidad económica. Específicamente, la síntesis biogénica de nanopartículas inorgánicas, incluidas aquellas compuestas de hierro, a través de microorganismos como hongos, ya que es un campo de investigación emergente. Con base en lo anterior, este proyecto busca abordar la problemática de los compuestos disruptores endocrinos en aguas residuales a través de enfoques innovadores basados en nanotecnología y síntesis biogénica, con el objetivo último de contribuir a la preservación del medio ambiente y la salud pública mediante procesos respetuosos con el entorno para la degradación de EDC, específicamente bisfenol A y α -etinilestradiol. Para lograrlo, se propone la modificación de un electrodo de carbón vítreo con una tinta electrocatalítica de nanotubos de carbono funcionalizados con nanopartículas de óxido de hierro, y se considera la aplicación de técnicas electroquímicas como la electrocatálisis para la degradación de bisfenol A y α -etinilestradiol.





CAPÍTULO 4





4. Objetivo general

Evaluar la degradación de compuestos disruptores endocrinos con un enfoque específico en bisfenol A y 17α -etinilestradiol presentes en aguas residuales mediante la modificación de un electrodo de carbón vítreo con la incorporación de nanotubos de carbono funcionalizados con nanopartículas de óxido de hierro, y se considera la aplicación de técnicas electroquímicas como la electrocatálisis.

4.1 Objetivos particulares

- Sintetizar nanopartículas Fe_3O_4 a través de una reducción química empleando el hongo *Fusarium oxysporum* funcionalizando con nanotubos de carbono, y considerando la caracterización por diferentes técnicas analíticas como DRX, SEM, TEM, HRTEM, FTIR, RAMAN.
- Evaluar el electrodo modificado con una tinta electrocatalítica (MWCNT/ Fe_3O_4) mediante técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica, diferencial de pulsos y cronoamperometría determinando su funcionamiento de electrocatalizador para la detección y degradación de los EDC.
- Analizar la eficiencia de la tinta electrocatalítica (MWCNT/ Fe_3O_4) en el electrodo para el seguimiento de la degradación de los contaminantes, utilizando un diseño experimental Box-Behnken, considerando los variables (superficie del electrodo, diferencia de potencial, velocidad de barrido y concentración de contaminantes).
- Estudiar la absorción de los EDC con la tinta electrocatalítica (MWCNT/ Fe_3O_4) mediante técnicas de UV-vis evaluando el comportamiento de EDC antes y después del tratamiento, para la propuesta del diseño de un sistema aplicable para la degradación de los contaminantes en muestras reales y la determinación de las cinéticas de reacción.

4.2 Hipótesis

Si se desarrolla un material eficiente para la degradación de bisfenol A (BFA) y α -etinilestradiol (EE2) con nanotubos de carbono de pared múltiple con óxidos de hierro los cuales actuarán de manera selectiva para la detección y degradación de BFA y EE2; entonces, se podrá implementar dicho método para contribuir a la disminución de estos contaminantes en el medio ambiente.



4.3 Alcances

- Se generarán nanomateriales por un método de química verde utilizando el hongo *Fusarium oxysporum* para obtener Fe_3O_4 y posteriormente obtener MWCNT/ Fe_3O_4 , buscando estrategias para tratar EDC de bajo costo y amigable con el ambiente.
- Este estudio aportará una nueva vía de degradación de EDC por nanomateriales híbridos y evaluar la eficiencia de degradación a través de parámetros termodinámicos, así mismo se evaluará la eficiencia del material CNT/ Fe_3O_4 .
- Este estudio aportará una nueva vía de remoción de BFA y EE2 a partir de la generación de esta tinta electrocatalítica de MWCNT/ Fe_3O_4



CAPÍTULO 5



5. Metodología experimental

5.1 Materiales y equipos

Los reactivos químicos y disolventes utilizados fueron adquiridos comercialmente por Sigma Aldrich y utilizados sin purificaciones adicionales: bisfenol A y 17- α etinilestradiol, nanotubos de carbono de pared múltiple, etanol, agua destilada, hidróxido de sodio, agua desionizada, cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), cloruro de potasio, hexaciano ferrato de potasio (II), se utilizó como medio de agar papadextrosa (PDA) para la inoculación de los hongos.

Preparación de muestras biológicas: Todos los reactivos químicos fueron adquiridos de Sigma Aldrich y se utilizaron sin purificación adicional. Las cepas fueron obtenidas por medio de semillas de espinaca mediante el método de cámara húmeda y agar papadextrosa (PDA). Para el cultivo se utilizó una incubadora (BOEKEL).

5.2 Mediciones físicas

El espectrofotómetro de UV-vis (Perkin-Elmer lambda 25) (Figura 14) y el espectrofotómetro de UV-vis de sólidos (Perkin-Elmer lambda 2) (Figura 15) se emplearon para analizar las propiedades electrónicas de la tinta electrocatalítica y seguimiento de la degradación para bisfenol A y 17- α etinilestradiol.

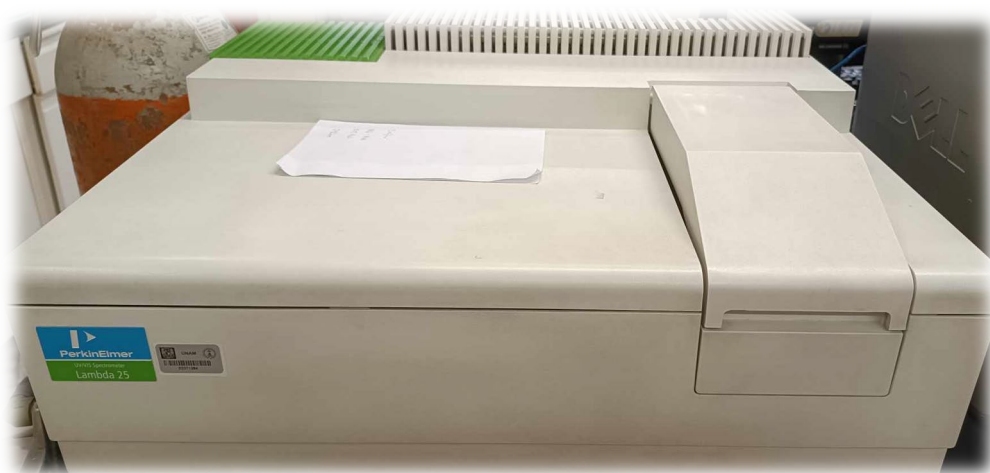


Figura 14. Espectrofotómetro UV-vis lambda 25.



Figura 15. Espectrofotómetro UV-vis lambda 2.

La caracterización morfológica y estructural de las nanopartículas se realizó con un microscopio electrónico de barrido (JEOL-JSM-5600LV), microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (JEOL 2010) y un difractor Rigaku RU300 (radiación $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$), estos estudios fueron realizados en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI), de la Facultad de Química de la UNAM. Para la caracterización electroquímica del electrodo modificado se utilizó un potenciostato/galvanostato (ACM Gill AC). La detección y degradación de bisfenol A y 17- α etinilestradiol se realizó con un potenciostato/galvanostato (PARC 263A) (Figura 16). Se empleó cromatografía líquida de alta resolución para analizar el producto formado durante la oxidación de bisfenol A y 17- α etinilestradiol. En el experimento de HPLC se usó una columna de fase inversa C-18 y la mezcla de disolventes fue acetonitrilo:agua (80:20) como fase móvil.



Figura 16. Potenciostato/galvanostato para detección y degradación electroquímica.

5.3 Cultivo y aislamiento del hongo

Se muestrearon semillas de espinaca, las cuales presentaron, más aspecto oscuro y que presentaron amarillismo. Estas se lavaron con abundante agua corriente durante 20 min, se desinfectaron con alcohol (70%) por 45 s y se lavaron tres veces en agua destilada estéril; después se trataron con una solución de hipoclorito de sodio (1%), se enjuagaron tres veces en agua destilada estéril y se secaron con papel absorbente estéril. Posteriormente, se colocaron grupos de seis semillas en cámaras húmedas (placas Petri de 150 mm de diámetro con papel de filtro esterilizado humedecido). Las semillas se observaron diariamente, hasta la aparición de estructuras fúngicas. Se observaron fragmentos de estas al microscopio óptico Olympus (40x y 100x) para corroborar la presencia de *Fusarium*. Las colonias de los aislados analizados se purificaron mediante siembras en el mismo medio, hasta la obtención de cultivos puros que, posteriormente, se transfirieron a tubos de ensayos con medio PDA en forma de cuña y se incubaron como se describió anteriormente, por diez días.

5.4 Síntesis de Fe₃O₄

Después de la incubación, el micelio fúngico se recogió y se lavó minuciosamente en condiciones estériles. 1 g (peso húmedo) de cada uno de las biomásas fúngicas, posteriormente se resuspendieron luego en 20 ml de solución acuosa. Soluciones de FeCl₃ y FeCl₂ (pH= 2) en una relación molar 2: 1 en matraces Erlenmeyer de 100 mL, se agita manualmente y se agregan 3 lentejas de NOH posteriormente se agita a 200 rpm a posteriormente se llevaron a 280°C por un período de 24 h. Los productos biotransformados fueron recolectados por separar el micelio fúngico del extracto acuoso por filtración en condiciones estériles. Finalmente se calcinó a 400° C para eliminar la materia orgánica presente.

5.5 Funcionalización de nanotubos de carbono con Fe₃O₄

Se toman 300 mg de nanotubos de carbono y se colocan 10 mL de agua destilada con 15 mL de HNO₃ se sonicen durante 30 min y posteriormente se coloca en un baño de aceite (comercial) a 110° C durante 5 hrs. Después de este periodo de agregan 10 mL de agua destilada y se agregan lentejas de NaOH y se lleva la solución a pH= 7, enjuagar y secar. Una vez que se tienen los NTC-Oxidados se agregaron distintas proporciones de Fe₃O₄ las cuales fueron 30, 90 y 150 mg en una disolución de etanol:agua 1:1 en un volumen de 40 mL y se sonica durante 1 hr, se agita la disolución a temperatura ambiente durante 96 hrs y por último se filtra y seca 90° durante 3 hrs.

5.6 Preparación del electrodo de trabajo.

Se pulió el electrodo de carbón vítreo con alúmina de 5 μm , realizando 100 movimientos circulares hacia la derecha y 100 movimientos circulares hacia la izquierda sobre un paño para pulir. Después se pulió el electrodo con alúmina de 0.3 μm , realizando 100 movimientos circulares hacia la derecha y 100 movimientos circulares hacia la izquierda sobre un paño para pulir^{186, 187}. Entre cada pulida, se enjuagó la superficie del electrodo y el paño utilizado, con agua desionizada. Se cubre la parte eléctrica del electrodo con Parafilm® y se sumergió sobre agua desionizada, en un vaso de precipitados de 50 mL y se sonicó durante 30 min. Se activó el área activa del electrodo empleando la técnica de voltamperometría cíclica (20 ciclos), para comprobar que el electrodo no tuviera impurezas sobre su superficie se sometió la superficie a una ventana de potencial de -0.2 V/ENH hasta 0.8 V/ENH, a una $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Los electrodos utilizados fueron: electrodo de trabajo (ET): electrodo de carbón vítreo; electrodo de referencia (ER): electrodo de Ag/AgCl; electrodo auxiliar (EA): hilo de platino. Como electrolito soporte KCl 0.2 M.

5.7 Preparación y activación de la tinta electrocatalítica.

Para realizar las pruebas electroquímicas del MWCNT/Fe₃O₄ se procedió a preparar la tinta electrocatalítica de MWCNT/Fe₃O₄ al 50%, para lo cual se pesaron 20 mg del reactivo, previamente molido en un mortero y se depositó en un vial. A este se le agregaron 100 μL de Nafión y 100 μL de alcohol isopropílico; se sonicó la mezcla durante 30 minutos, para posteriormente depositar 5 μL de la tinta obtenida sobre el electrodo de trabajo (disco de carbón vítreo) y se dejó secar a temperatura ambiente. Cuando la tinta se secó perfectamente, se corroboró que esta formara una capa lo más uniforme posible, para así garantizar una superficie plana, sin fisuras, para que los experimentos se llevaran a cabo con éxito. Para la activación y limpieza de la superficie del electrodo (MWCNT/Fe₃O₄), se empleó la técnica de voltamperometría cíclica a una ventana de potencial de 0 – 1.0 V/ENH y una $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, durante 30 ciclos, hasta que no hubo variación en los voltamperogramas cíclicos. Los electrodos utilizados fueron: ET: tinta MWCNT/Fe₃O₄ sobre carbón vítreo; ER: electrodo de Ag/AgCl; EA: hilo de platino. Como electrolito se utilizaron 10 mL de KCl 0.2 M.

5.8 Medida electroquímica

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda electroquímica (5 mL). La conformación de la celda electroquímica se conectó a un potencióstato/galvanostato (ACM Gill AC) controlado por una computadora y se utilizó el software ACM. La

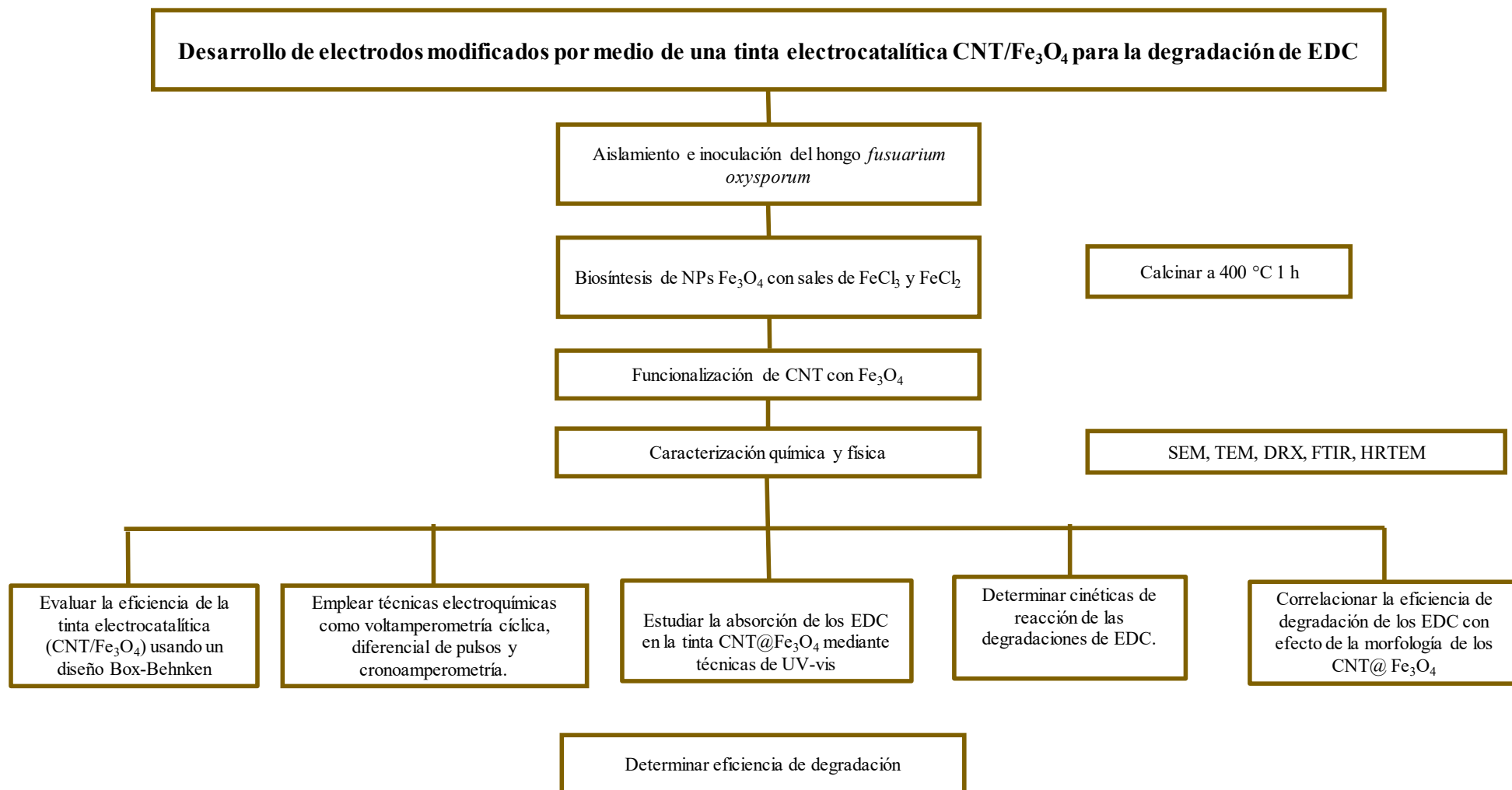
obtención y tratamiento de los datos de polarización e impedancia electroquímica se realizaron con el software EC-Lab V10.44. La voltamperometría cíclica se llevó a cabo a una velocidad de exploración de 50 mVs^{-1} en el rango de 0 a 1,2 V. Las mediciones de DPV se registraron en el rango de potencial de 0,2 V a 2.6 V con una velocidad de exploración de 100 mV s^{-1} . Se midió la espectroscopia de impedancia electroquímica en una frecuencia de perturbación de pico a pico de 0.01 a 1000 Hz con un potencial aplicado de $\pm 0.01 \text{ V}$.

5.8.1 Preparación de disoluciones

Se utilizaron una disolución madre de BPA y EE2 a 0.01 M disolviendo en una mezcla 80:20 etanol:agua y se mantuvo a 4°C en la oscuridad. Las disoluciones de trabajo estándar se prepararon recientemente diluyendo la solución madre con PBS 0,1 M antes de su uso. Todas las soluciones acuosas se prepararon con agua desionizada.

5.9 Pretratamiento de muestras reales

Se recolectaron botellas de biberón del mercado local. Antes de realizar las pruebas, las muestras de botellas se limpiaron con agua desionizada. La liberación de BPA de muestras de botellas se investigó utilizando el método de llenado general con acetonitrilo hasta el volumen total. Las botellas se sumergieron en un baño de agua a 60°C durante 12 h, después de lo cual todas las botellas se enfriaron naturalmente a temperatura ambiente. A continuación, la solución de extracción de acetonitrilo se evaporó hasta casi sequedad mediante un evaporador rotatorio. El extracto se reconstituyó con 20 mL de acetonitrilo tres veces, y el extracto se combinó y almacenó en viales de vidrio a 4°C antes del análisis. Se diluyó una determinada cantidad de muestra con PBS y, a continuación, se utilizó el método de adición estándar para el análisis cuantitativo de BPA. Para las muestras de orina obtenidas no se realizó tratamiento alguno después de su recepción.





CAPÍTULO 6



6. Resultados

6.1.1 Biosíntesis extracelular

En este estudio, se utilizó el hongo *Fusarium oxysporum* aislado de semillas de espinaca comerciales marca Hortaflor (figura 14), primeramente, se aislaron semillas de espinaca y se procesaron siguiendo una serie de etapas de limpieza y desinfección.



Figura 17. a) Semillas de espinaca comerciales y b) lavado y secado de semillas.

La aparición de aspecto oscuro y amarillismo en las semillas sugirió la posible presencia de patógenos fúngicos, lo que motivó el aislamiento del hongo *F. oxysporum*. Las semillas se colocaron en cámaras húmedas para promover el crecimiento de estructuras fúngicas (figura 17).

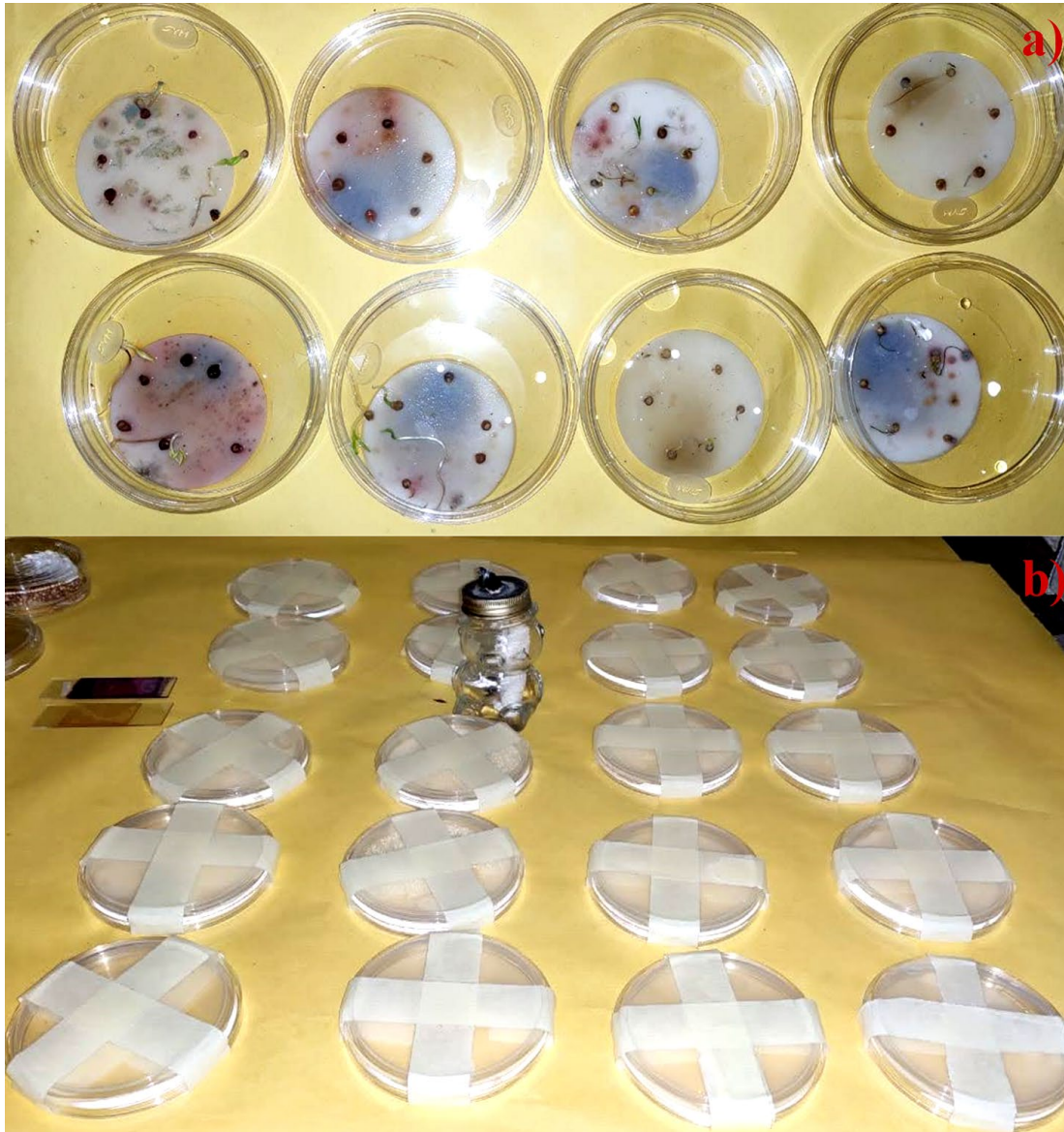


Figura 18. a) Formación de inóculo y b) crecimiento de *Fusarium oxysporum* en medio de agar PDA.

La observación y confirmación de la presencia del hongo *Fusarium* se llevó a cabo mediante microscopía óptica y tinción utilizando violeta de cristal para hacer más visibles los agregados micelares. En la figura 16 se realizó un análisis morfológico de *F. oxysporum* donde se detectaron filoides y microconidios agrupados en falsas cabezas, lo cual coincidió a lo reportado en la literatura.

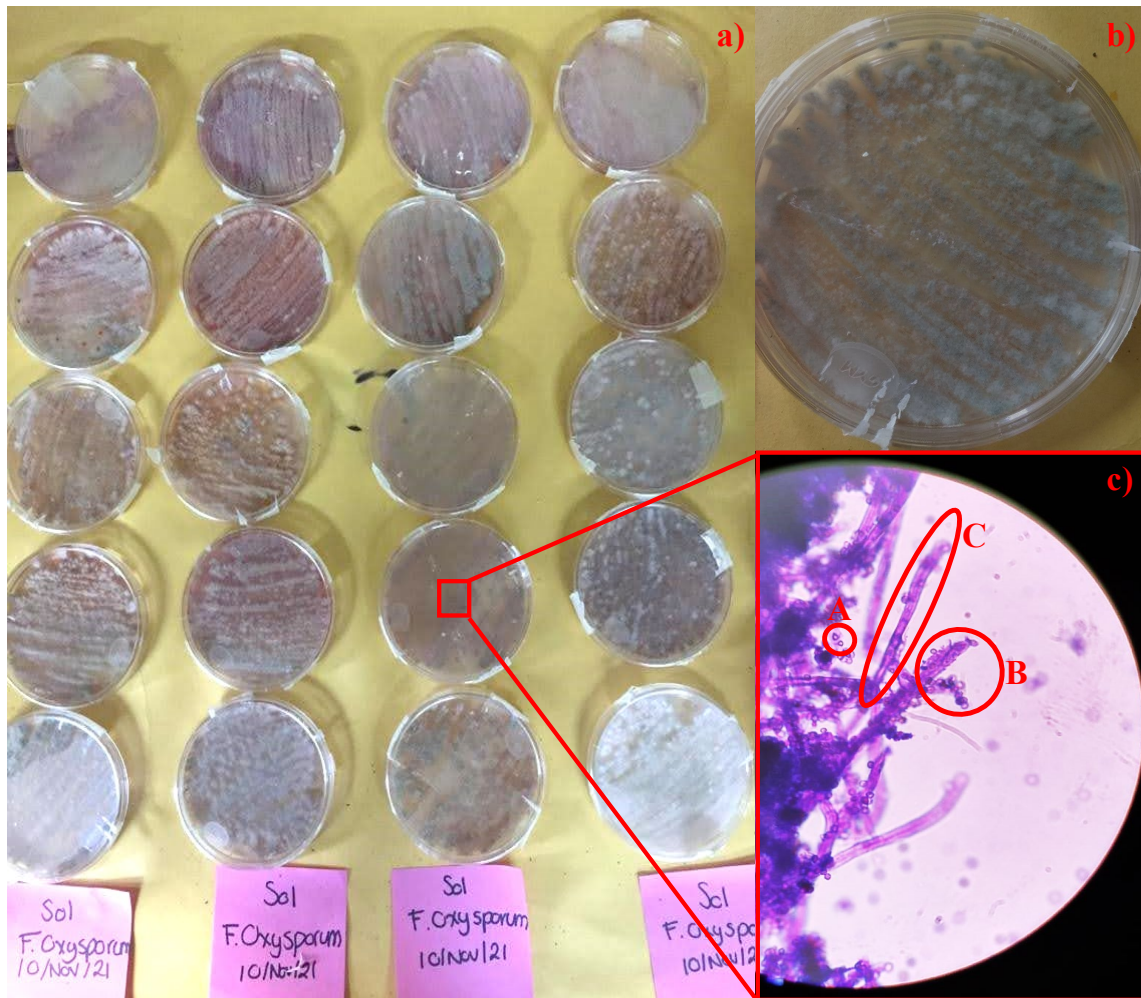


Figura 19. Identificación morfológica de *F. oxysporum*.

Los resultados de la biosíntesis extracelular de nanopartículas de óxidos de hierro utilizando *F. oxysporum* demostraron ser altamente prometedores. El proceso involucra la utilización de metabolitos secretados por el hongo, que actúan como agentes reductores y estabilizadores de los iones de hierro presentes en las sales. La capacidad de los microorganismos para catalizar reacciones químicas con precisión y especificidad se explota aquí para controlar la formación y el tamaño de las nanopartículas resultantes. Este enfoque es respetuoso con el medio ambiente, ya que evita la necesidad de reactivos químicos tóxicos y reduce la producción de desechos químicos. La caracterización morfológica y estructural utilizando técnicas como microscopía electrónica y difracción de rayos X confirma la presencia de nanopartículas de tamaño uniforme y cristalinidad deseada.

6.1.2 Difracción de rayos X

Se procedió a optimizar el proceso de síntesis de Fe_3O_4 a través de repeticiones meticulosas, logrando un rendimiento sobresaliente del 92%. Los análisis por difracción de rayos X (DRX) revelaron una composición bifásica de óxido de hierro, identificando tanto maghemita como magnetita en la mezcla. Ambas fases exhiben propiedades magnéticas, lo que enriquece significativamente las características del nanomaterial resultante. La Figura 20 ilustra claramente la presencia de familias de planos relacionadas con los nanotubos de carbono, como el plano (200), y con las fases de óxido de hierro, incluyendo (111), (311), (110), (422) y (511), todas ellas evidentes en el proceso de funcionalización del nanomaterial MWCNT/ Fe_3O_4 .

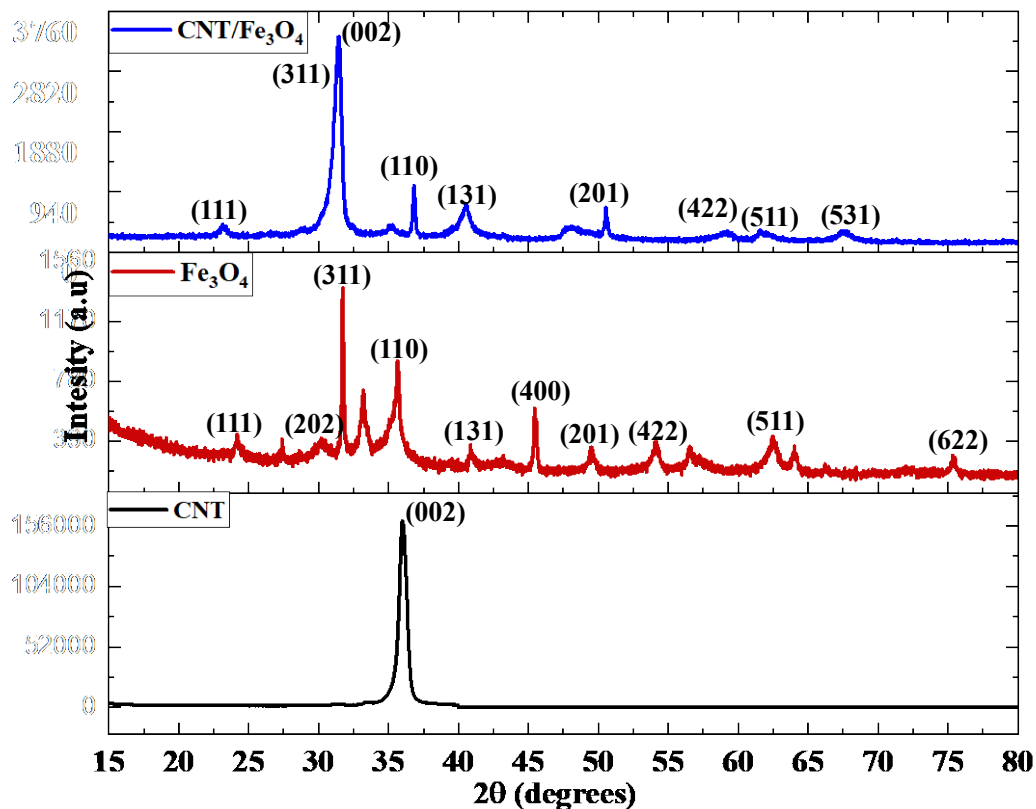


Figura 20. Difractograma de nanomateriales sintetizados.

En la Tabla 9 se muestran los parámetros de red obtenidos de los nanomateriales en la cual se muestran los sistemas cristalinos presentes en cada nanomaterial los cuales favorecen las propiedades del material funcionalizado, así mismo se muestra el sistema cristalino de fases presentes en las nanopartículas de óxido de hierro.

Tabla 9. Parámetros de red de las estructuras sintetizadas.

	Grupo espacial	Sistema cristalino	Parámetros de celda			Densidad (g/cm ³)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	
CNT	<i>P63mc</i>	hexagonal	2.470		6.790	2.221
Fe ₃ O ₄ (Magnetita)	<i>Fd-3m</i>	Cúbico	8.352			5.280
Fe ₂ O ₃ (Maghemita)	<i>R-3c</i>	Trigonal	5.035		13.747	5.269
CNT/Fe ₃ O ₄	<i>P12/m1</i>	Monoclínico	5.944	5.925	8.388	5.206

6.1.3 Espectroscopia Raman

El análisis de señales de espectroscopia Raman en los materiales MWCNT, Fe₃O₄ y la combinación MWCNT/ Fe₃O₄ proporciona una valiosa información sobre la estructura y las propiedades vibracionales de estos materiales. En el espectro de los nanotubos de carbono, la señal Raman principal es el pico G (graphitic) que generalmente aparece alrededor de 1580 cm⁻¹. Este pico se asocia con las vibraciones de enlaces carbono-carbono sp² en la estructura del grafito. La presencia de otro pico, el pico D (disordered), cerca de 1350 cm⁻¹, indica la existencia de defectos estructurales en los nanotubos, como interrupciones en la red hexagonal. La relación entre las intensidades de los picos D y G, conocida como el índice ID/IG (~2700 cm⁻¹), puede dar una idea de la calidad y la cantidad de defectos presentes en los nanotubos. En el espectro de óxido de hierro (Fe₃O₄), se pueden observar picos característicos que provienen de las vibraciones de los átomos de hierro y oxígeno en la estructura. Uno de los picos prominentes es el pico E_g, que generalmente aparece en el rango de 670-690 cm⁻¹, y está relacionado con las vibraciones ópticas de la red cristalina de Fe₃O₄. Otro pico importante es el pico A_{1g}, que normalmente se encuentra alrededor de 580 cm⁻¹ y está asociado con las vibraciones de los átomos de oxígeno en la estructura del óxido. En el caso del material compuesto CNT/Fe₃O₄, la espectroscopia Raman permite observar la superposición de las señales de ambos componentes. Las características de los picos G y D de los nanotubos de carbono pueden seguir siendo evidentes, junto con los picos característicos de las vibraciones del óxido de hierro. Además, pueden surgir cambios en las intensidades, anchos y posiciones de los picos, lo que podría indicar interacciones entre los

nanotubos y las nanopartículas de óxido de hierro, así como la posible formación de enlaces entre ellos (Figura 21).

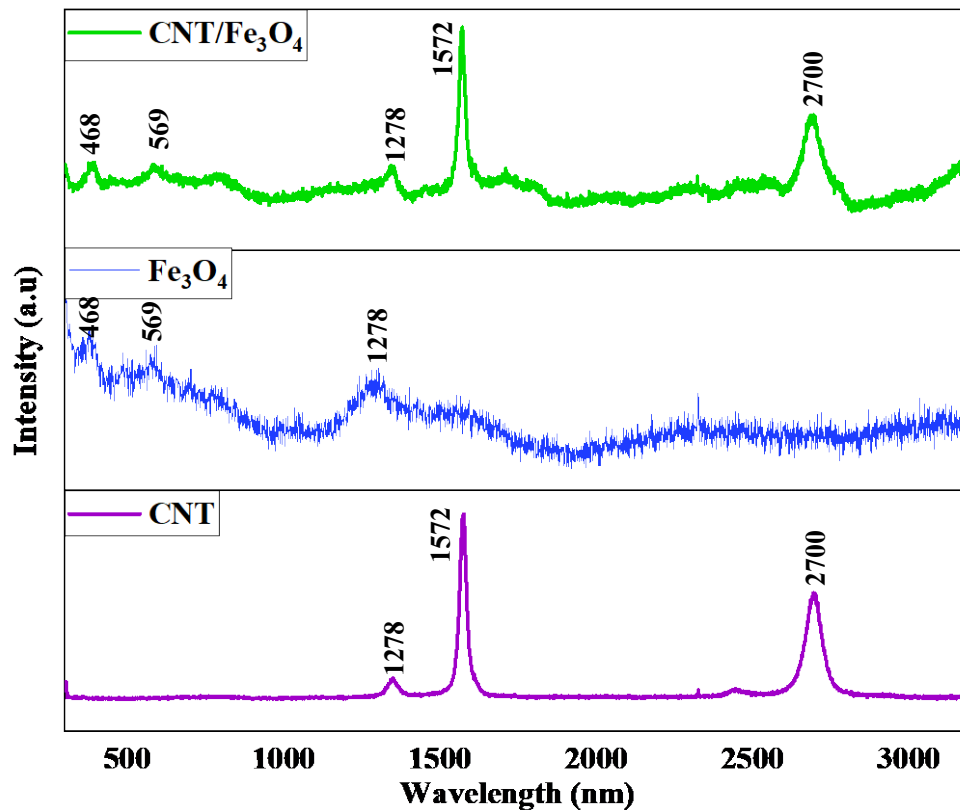


Figura 21. Espectroscopia Raman de nanomateriales.

6.1.4 Espectroscopia de Infrarrojo por ATR

Mediante espectroscopia de FTIR-ATR se determinó la mínima presencia de materia orgánica en las nanopartículas de óxido de hierro estando presente grupo $\text{C}=\text{O}$ indicando la presencia de cetonas y los grupos CH_3 , CH_2 , $\text{HC}=\text{CH}$ los cuales son señales debidas a los nanotubos de carbono. Para el espectro de los nanotubos de carbono oxidados se encuentran presentes los grupos OH y C-O propios de la oxidación, en el nanomaterial $\text{CNT/Fe}_3\text{O}_4$ se observan señales de metilos y metilenos y la vibración a 520 cm^{-1} correspondiente a Fe-O mostrando que la funcionalización minimizó la presencia de materia orgánica que aún se encontraba presente. También se obtuvieron los espectros de infrarrojo de cada una de las tintas electrocatalíticas ya que se utilizó nafión, siendo este un polímero conductor e intercambiador de protones, e isopropanol, se esperaba que no se encontrara un cambio

estructural significativo ya que el nafi3n poseen enlaces $-CF$ y $-HSO_3$ y para cada tinta se observ3 una ligera se3al de grupos $-OH$ correspondientes al isopropanol (Figura 22).

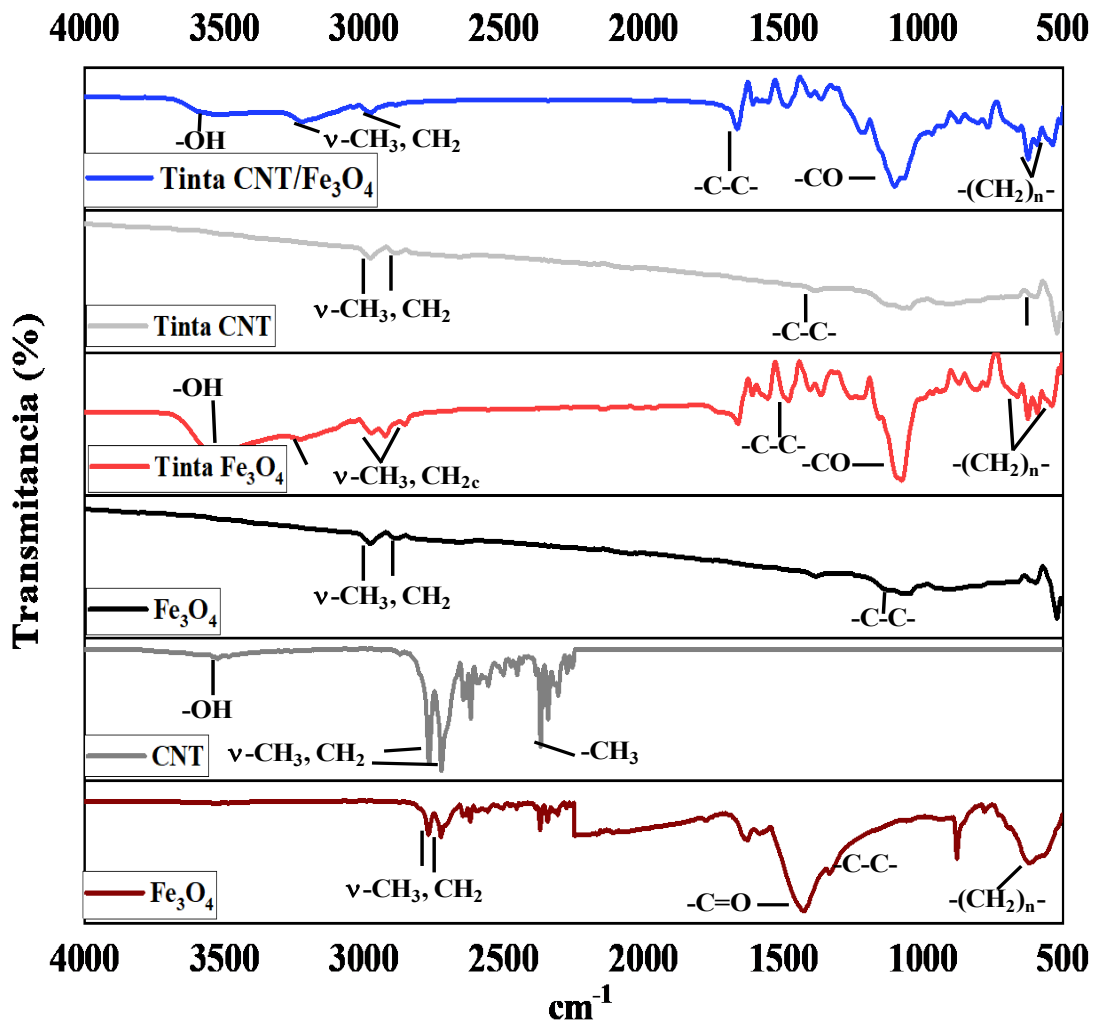


Figura 22. Espectros de FTIR por ATR de nanomateriales.

6.1.5 Microscopía electr3nica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva.

Mediante microscopía electr3nica de barrido (SEM por sus siglas en ingl3s) se caracterizaron los nanotubos de carbono despu3s de su oxidaci3n (figura 23) esto con el fin de potenciar las propiedades f3sicas y qu3micas de los MWCNT; as3 mismo tambi3n se caracterizaron las nanopart3culas de Fe_3O_4 sintetizadas mediante bios3ntesis extracelular exhibiendo morfolog3as en forma de aguja y otras redondas (figura 21) debido a la mezcla de fases de 3xido de hierro, maghemita y magnetita respectivamente. La funcionalizaci3n se inici3 con

la dispersión de las nanopartículas de maghemita o magnetita en una solución adecuada, seguida por la introducción controlada de los nanotubos de carbono de pared múltiple.

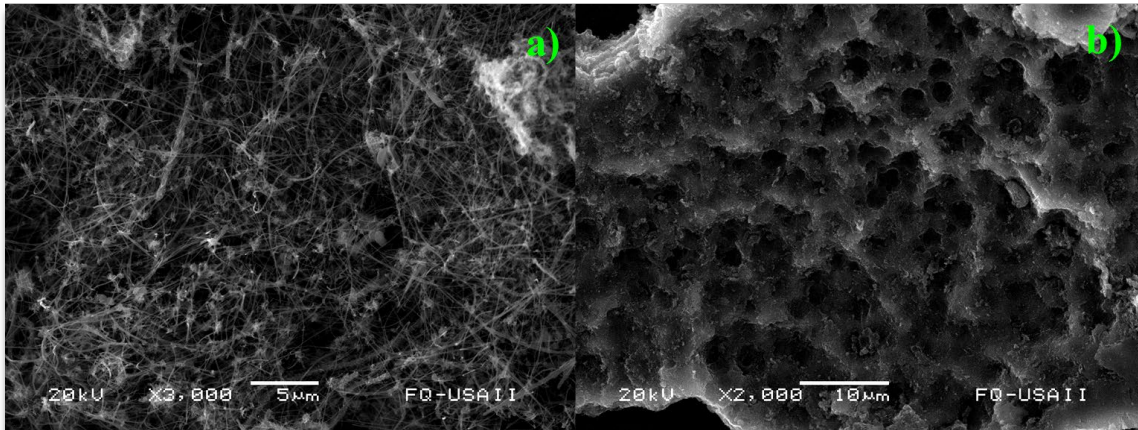


Figura 23. Imágenes de SEM a diferentes aumentos a) X3000 y b) x2000 de MWCNT.

Dada la naturaleza de la superficie de los MWCNT, que presenta grupos funcionales como hidroxilos y otros, tal como lo indica FTIR-ATR creando una oportunidad para interacciones de tipo enlace químico con las nanopartículas metálicas. Uno de los mecanismos plausibles para la funcionalización implica la formación de enlaces covalentes entre los grupos funcionales de la superficie de los nanotubos de carbono y los átomos de la superficie de las nanopartículas de óxido de hierro. Esta interacción covalente puede implicar la transferencia de electrones entre los dos materiales, lo que contribuye a una unión firme y duradera. Además de los enlaces covalentes, también es posible que ocurran interacciones no covalentes, como fuerzas de Van der Waals y enlaces de hidrógeno, entre los MWCNT y las nanopartículas de óxido de hierro. Estas interacciones se basan en las propiedades superficiales y las cargas eléctricas de los materiales involucrados.

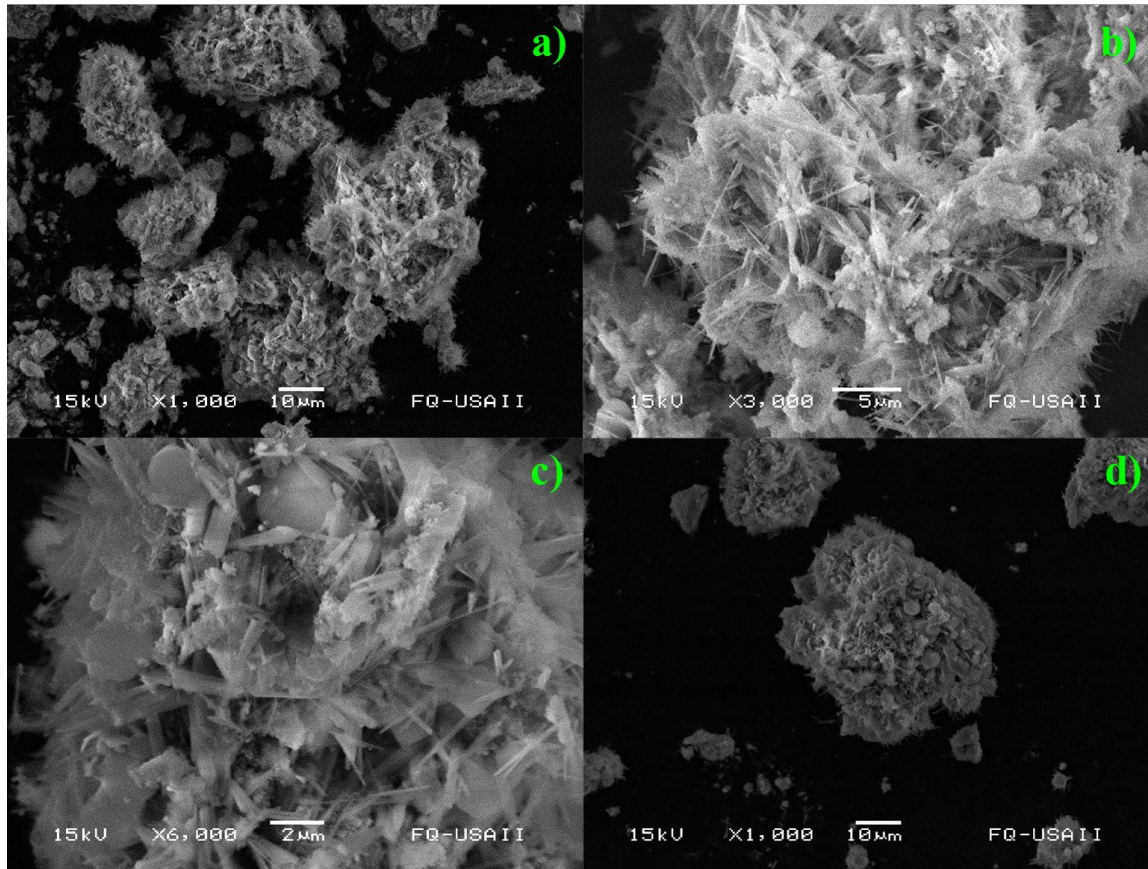


Figura 24. Imágenes de SEM de Fe_3O_4 a diferentes aumentos a), d) X1000 b) a X3000, c) a X6000.

La funcionalización resultante, figura 25, muestra imágenes obtenidas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM por sus siglas en inglés) con esta última técnica es posible observar la adhesión de las nanopartículas de óxido de hierro sobre la superficie de los nanotubos, confiriendo propiedades únicas al nanocompuesto resultante. En la figura 25b, se pueden observar distintos contrastes de luz, siendo un efecto de la conductividad de cada fase de óxido de hierro presente. Por un lado, los nanotubos de carbono proporcionan una plataforma sólida y flexible para cargar y transportar las nanopartículas de óxidos metálicos. Por otro lado, las propiedades magnéticas inherentes a las nanopartículas de óxido de hierro permiten la manipulación y la separación del nanocompuesto en el sistema electroquímico aplicado. Esta funcionalización mejoró la capacidad de adsorción, catalítica y electroquímica del

nanocompuesto, sin embargo, es importante mencionar que el proceso de funcionalización es altamente dependiente de los métodos utilizados, las condiciones de reacción y las características específicas de los materiales involucrados.

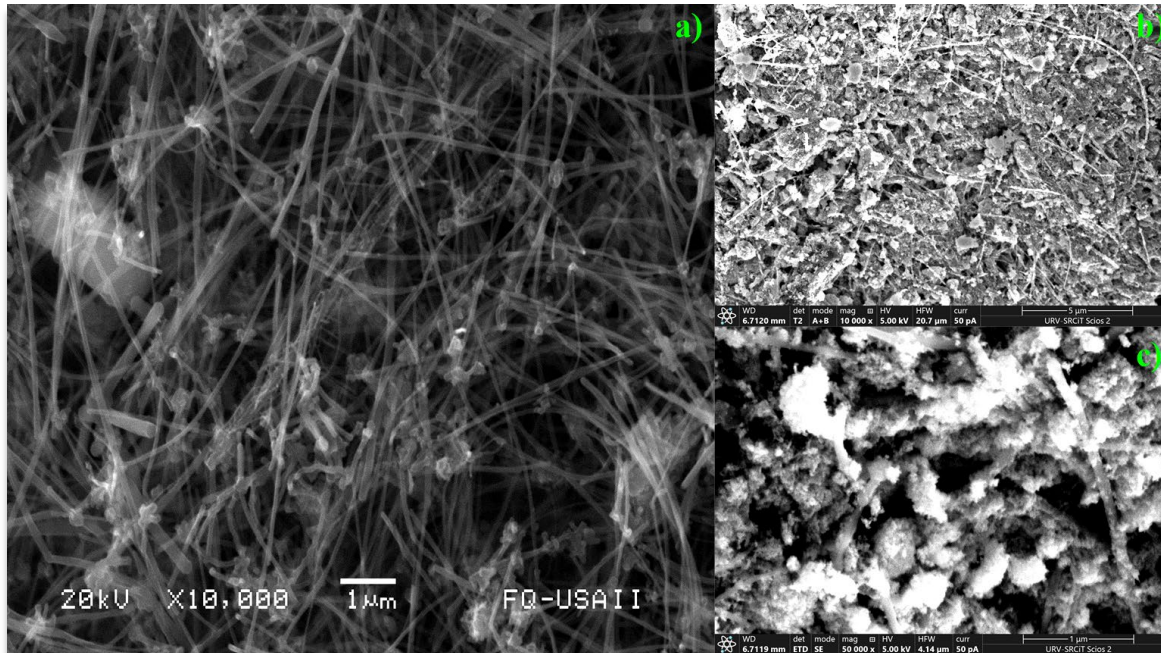


Figura 25. Imágenes de a) SEM y b), c) FESEM de MWCNT/Fe₃O₄.

El empleo de la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) fue fundamental para establecer la composición principal de los nanomateriales utilizados, sin evidencia de elementos interferentes, lo que indicó la pureza de los mismos. Además, se emplearon imágenes con $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ para confirmar la singularidad de la composición de los nanomateriales. En el contexto específico de los nanomateriales MWCNT/Fe₃O₄, se identificaron y cuantificaron los elementos presentes en la muestra, tales como carbono (C) y hierro (Fe), así como otros elementos que podrían haberse involucrado en el proceso de funcionalización, como oxígeno (O) u otros componentes que formen parte de los compuestos empleados en la síntesis. Este enfoque es útil para corroborar la presencia de los elementos esperados, confirmar el éxito en la incorporación de las nanopartículas de óxido de hierro a los MWCNT y evaluar la uniformidad y distribución de los elementos en toda la muestra. Los MWCNT indicaron la presencia de oxígeno debido a la funcionalización con el ácido sulfúrico (figura 26b). En la figura 26c y 26d se observaron los picos $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ los

cuales corresponden a la emisión de rayos X cuando un electrón es expulsado de un nivel de energía superior a uno inferior en el átomo. También con ayuda del mapeo se corroboró la presencia mínima de materia orgánica después del proceso de calcinación en la síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro (véase figura 27). Además, se identificaron ciertos precursores del proceso de síntesis de los óxidos de hierro (figura 27b), como el ion Cl^- debido a las sales de hierro empleadas, y el ion Na^+ proveniente de la adición de NaOH utilizada para controlar el pH del proceso.

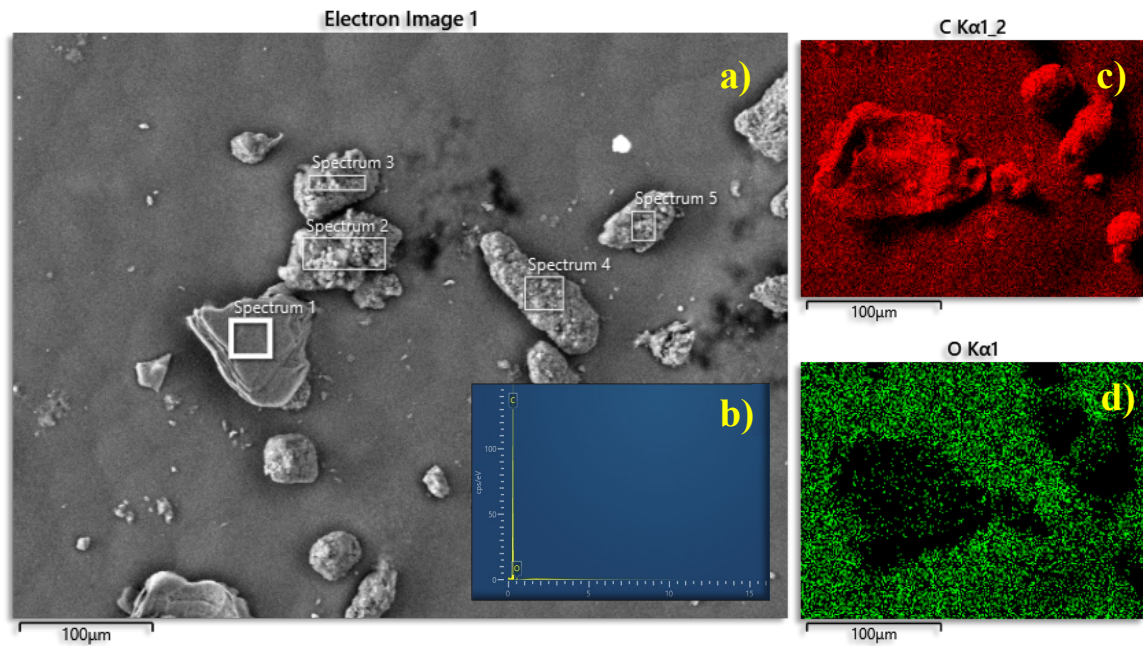


Figura 26. a), b) EDS y análisis topográfico de MWCNT c) Carbono y d) oxígeno.

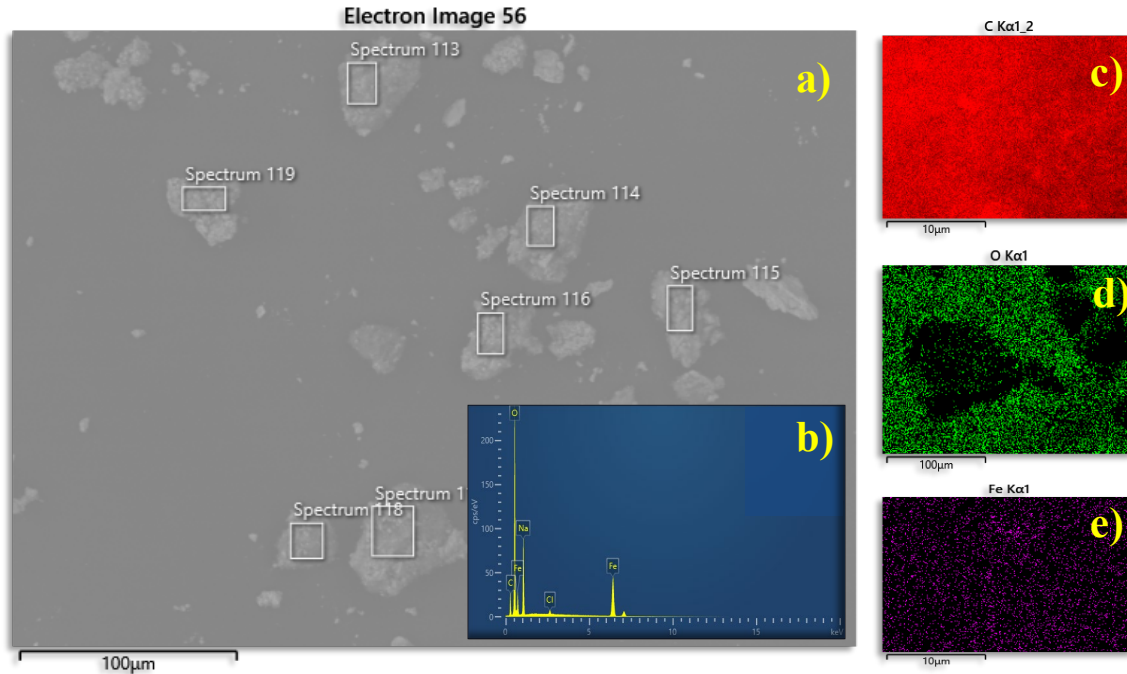


Figura 27. a), b) EDS y análisis topográfico de MWCNT/Fe₃O₄ y análisis topográfico c) Carbono, d) oxígeno y e) hierro.

6.1.6 Microscopía electrónica de transmisión

Al analizar los MWCNT y MWCNT/Fe₃O₄ se observaron las diferentes capas de grafeno que conforman los nanotubos (figura 28), lo que permitió evaluar su calidad y uniformidad. Además, se identificó el plano (002) con la transformada inversa de Fourier, el cual coincide con el difractograma correspondiente a dichos nanotubos. Se distinguieron las nanopartículas de óxido de hierro en el caso de los MWCNT/Fe₃O₄ y evaluaron su distribución en la matriz de nanotubos donde se observaron áreas de contacto directo entre ambos nanomateriales. La visualización de las familias de planos cristalinos y la detección de defectos cristalinos ayudarán a comprender la organización a nivel atómico. Los resultados incluyen información sobre la morfología, la estructura cristalina, la interacción entre los componentes y la distribución de nanopartículas, los cuales son esenciales para comprender mejor las propiedades y aplicaciones potenciales de estos nanomateriales.

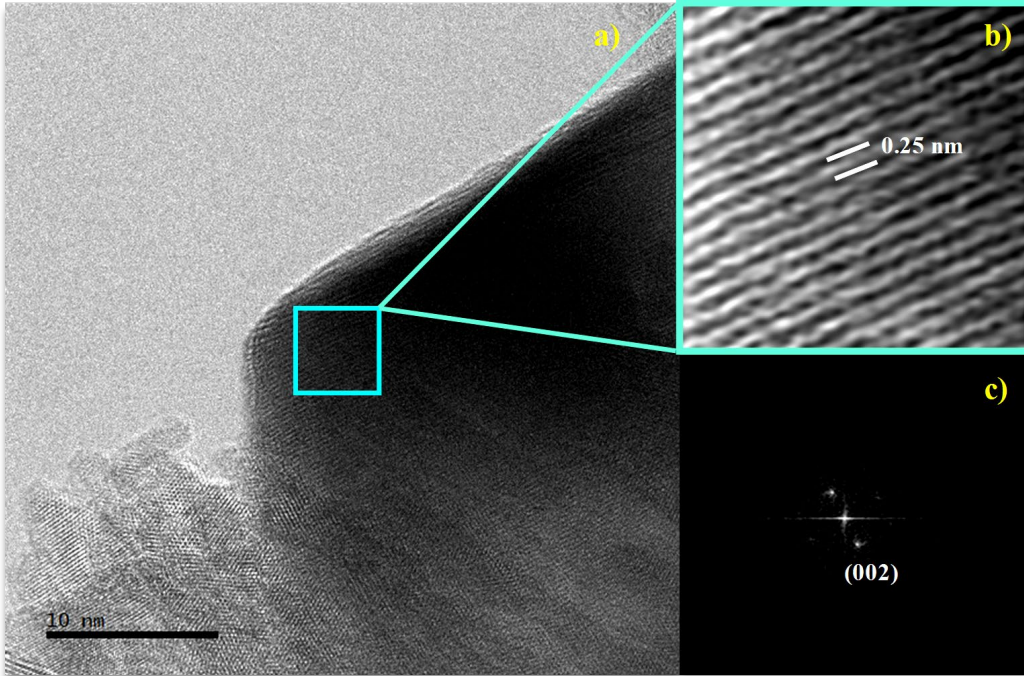


Figura 28. a) HRTEM de nanotubo de carbono, b) orientación de familia de planos y c) transformada de Fourier inversa.

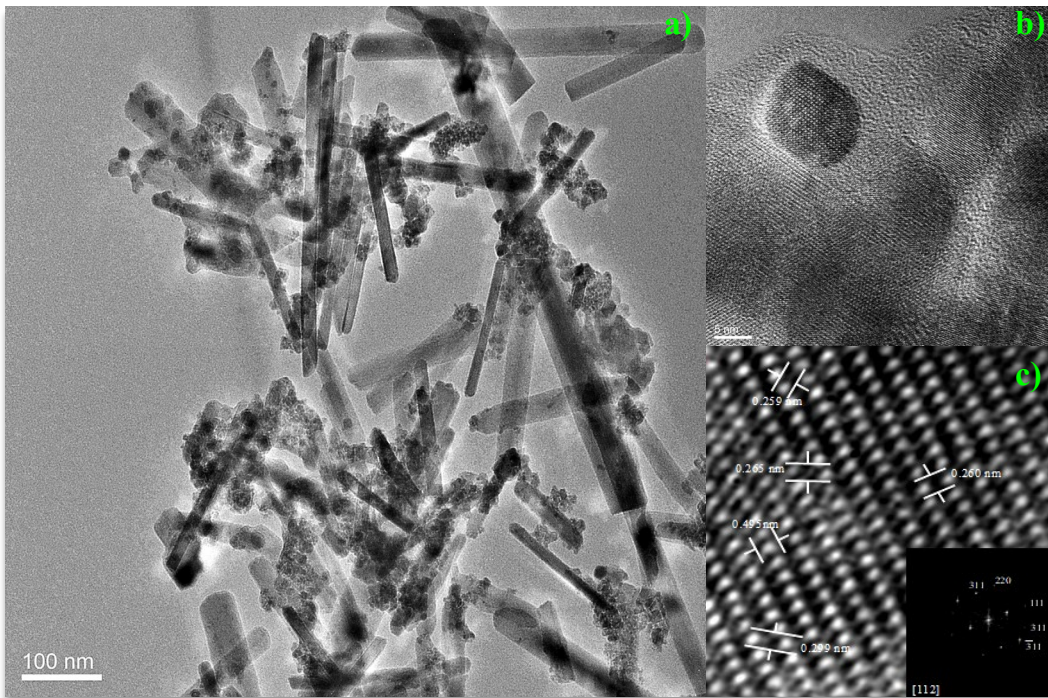


Figura 29. Imágenes de TEM de Fe_3O_4 a) 100 nm se observan nanopartículas aglomeradas, b) nanopartícula de Fe_3O_4 a 10 nm y c) familias de planos obtenidas por transformada de Fourier para la fase óxido de hierro presente.

En la figura 29a, se puede apreciar la existencia de nanopartículas de óxido de hierro que exhiben diversas morfologías, incluyendo formas tubulares y esféricas. Estas nanopartículas están distribuidas en la superficie del nanotubo de carbono de pared múltiple. Sin embargo, se logró obtener una imagen detallada de una única nanopartícula de óxido de hierro (figura 29b), la cual se encontraba de manera aislada. Esta singular nanopartícula mostró de manera evidente la presencia de planos cristalinos (figura 29c), identificándose específicamente los planos (311), (220), (111) y ($3\bar{1}1$), que son característicos de la fase de magnetita (Fe_3O_4). De esta manera, se identificó que la morfología correspondiente al nanomaterial tubular era debido a la contribución de maghemita (Fe_2O_3). Este hallazgo permitió una definición precisa de las familias de planos que están presentes en el nanomaterial. Es relevante destacar que estas familias de planos coincidieron de manera coherente con las que habían sido previamente identificadas en los análisis de difracción de rayos X. Esta consistencia en los resultados proporcionó una caracterización exhaustiva de las propiedades de este nanomaterial, brindando así una comprensión más profunda de su estructura y composición.

6.2 Tintas electrocatalíticas

Para preparar las tintas electrocatalíticas, se siguió un diseño basado en la tabla 10. Inicialmente, se mezcló el catalizador MWCNT/ Fe_3O_4 con una solución de Nafión/isopropanol en una proporción de 1:1. Esta mezcla dio lugar a la formación de aglomerados conocidos como Nafión-MWCNT/ Fe_3O_4 . Es importante destacar que la formación de estos aglomerados puede tener un impacto significativo en la capacidad de transporte de protones (H^+) y agua a través de la capa catalítica durante el proceso de deposición. La composición de la tinta catalítica desempeña un papel fundamental en este proceso, ya que afecta las propiedades interfaciales entre el Nafión y los componentes MWCNT y Fe_3O_4 . Por lo tanto, se buscaron condiciones óptimas para la preparación de la tinta. La elección de isopropanol como disolvente se basó en sus propiedades favorables, como su punto de ebullición adecuado, baja tensión superficial y viscosidad controlable. Estas características se observaron como beneficiosas durante el proceso de deposición de las tintas en el electrodo de carbón vítreo.

Tabla 10. Diseño propuesto para la elaboración de las tintas electrocatalíticas.

Caso	Nafión %5 (μL)	Isopropanol (μL)	Fe_3O_4 (mg)	MWCNT (mg)	MWCNT/ Fe_3O_4 (%)
1	20	80	2	10	1:5
2	50	50	6	6	1:3
3	100	100	10	10	1:1
4	50	20	2	6	3:1
5	100	50	2	2	3:5
6	20	100	6	10	3:3
7	100	80	6	2	5:1
8	80	100	10	6	5:3
9	50	80	10	2	5:5

La formulación seleccionada consistió en 100 μL de Nafión al 5% que desempeña la función de una membrana intercambiadora de protones, y 100 μL de isopropanol que actúa como disolvente. Además, se incorporaron 10 mg del nanomaterial, que podía ser MWCNT ó Fe_3O_4 . La mejor relación para la decoración de MWCNT/ Fe_3O_4 fue 1:1 ya que esta relación confería una mejor deposición sobre la superficie del electrodo tal como se muestra en la figura 27d. La tinta que resultó con dificultades durante la preparación y la manipulación fue la compuesta por MWCNT, debido a su ligero peso, alta volatilidad y aglomeraciones, su deposición sobre el electrodo de carbón vítreo no fue favorable ya que esta salía del área superficial de este mismo (figura 30c).

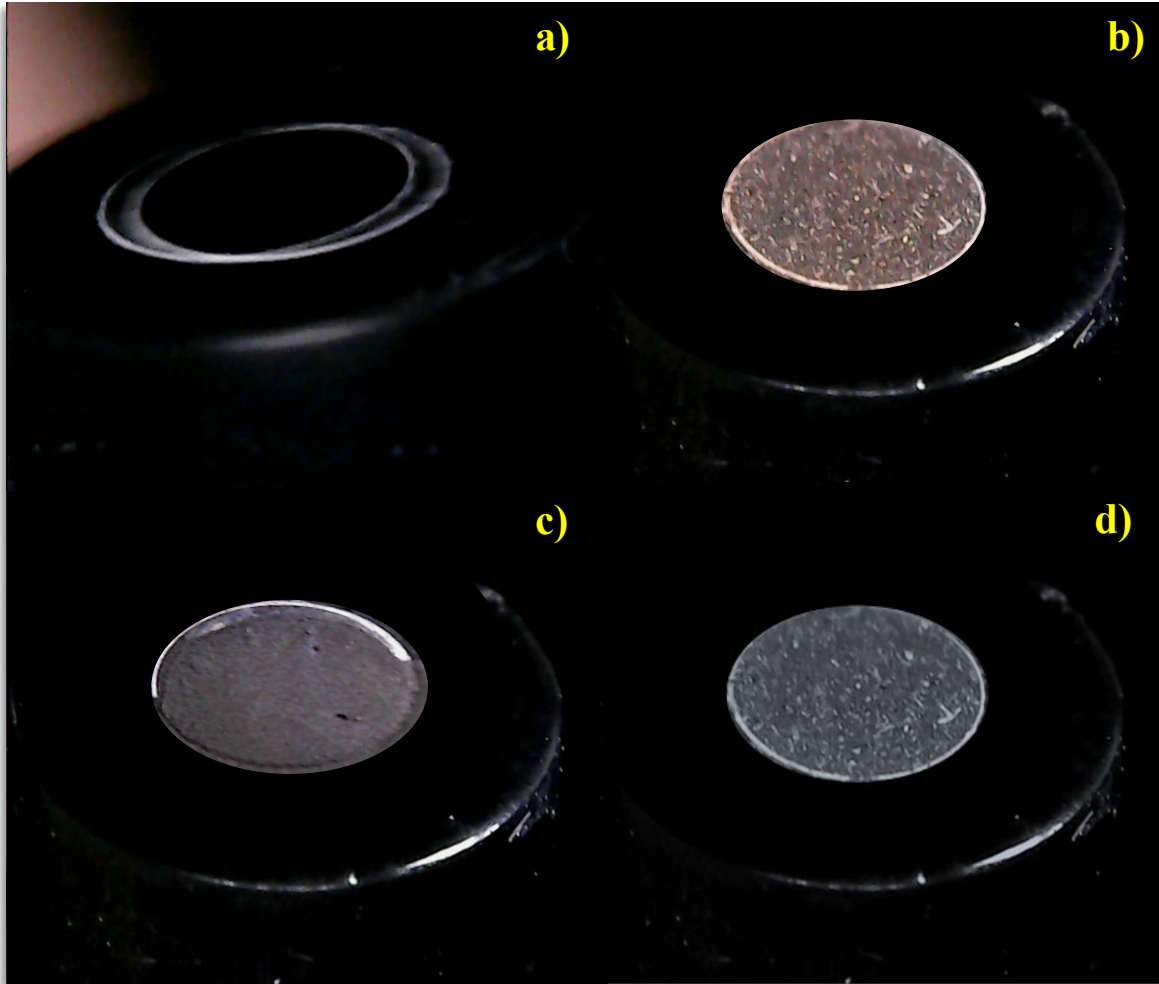


Figura 30. a) Electrodo de carbón vítreo después de pulir, tintas electrocatalíticas de b) Fe_3O_4 , c) MWCNT y d) MWCNT/ Fe_3O_4 depositadas sobre la superficie del electrodo.

6.3 Caracterización del electrodo modificado

6.3.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es una técnica versátil que permite estudiar las propiedades electroquímicas de materiales, como tintas electrocatalíticas que se presentan en esta investigación (MWCNT, Fe_3O_4 y MWCNT/ Fe_3O_4). Al analizar las diferencias de señales en la EIE de estas tintas, se obtuvieron señales importantes sobre sus propiedades electrocatalíticas y la influencia de los componentes individuales en el comportamiento global. La EIE de la tinta de MWCNT mostraron una respuesta electroquímica característica de los nanotubos de carbono, que tienden a tener una alta conductividad eléctrica. La resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) en la interfaz electrodo-

solución podría ser relativamente baja debido a la alta conductividad de los MWCNT. La capacitancia de doble capa (C_{dl}) podría ser moderada debido a la gran área superficial de los nanotubos de carbono, que pueden adsorber iones y especies de carga.

La respuesta general podría ser típicamente resistiva y capacitiva, indicando una buena conductividad eléctrica y capacidad de adsorción en la interfaz. La EIE de la tinta de Fe_3O_4 mostró una respuesta electroquímica diferente debido a las propiedades magnéticas y la capacidad de almacenamiento de carga de las partículas de Fe_3O_4 . La R_{ct} podría ser mayor en comparación con los MWCNT, ya que las partículas de Fe_3O_4 pueden dificultar la transferencia de carga. La presencia de capacitancia no debe ser desestimada, ya que las partículas de Fe_3O_4 pueden contribuir a la formación de la doble capa eléctrica. La respuesta global podría ser un tanto más resistiva que capacitiva, debido a la contribución de las propiedades magnéticas de las partículas de Fe_3O_4 . La EIE de la tinta de MWCNT/ Fe_3O_4 mostró una combinación de las propiedades electroquímicas de ambos componentes. La R_{ct} puede estar influenciada por la presencia de Fe_3O_4 , pero esta es menor en comparación con la tinta de Fe_3O_4 pura debido a la conductividad de los MWCNT. La capacitancia podría ser significativa debido a la contribución de los nanotubos de carbono y las partículas de Fe_3O_4 . La respuesta global puede mostrar una combinación de resistiva y capacitiva, lo que reflejará las propiedades complementarias de los MWCNT y el Fe_3O_4 . En la tabla 11 se muestran los parámetros obtenidos.

Tabla 11. Parámetros de espectroscopia de impedancia electroquímica para diferentes tintas.

Sistema	R_1 (Ω)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE ($F \cdot cm^2$)	η	R_2 (Ω)	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	τ (s)	W_0
MWCNT	477.80	6.76×10^3	3.18×10^{-6}	0.80	6.68×10^3	9.44×10^4	3.01×10^{-1}	4.22×10^4
Fe_3O_4	261.60	3.70×10^3	4.37×10^{-6}	0.84	5.12×10^3	7.24×10^4	3.17×10^{-1}	1.79×10^4
MWCNT/ Fe_3O_4	93.23	1.32×10^3	2.13×10^{-7}	1.00	1.63×10^1	2.65×10^2	2.78×10^{12}	1.00×10^4

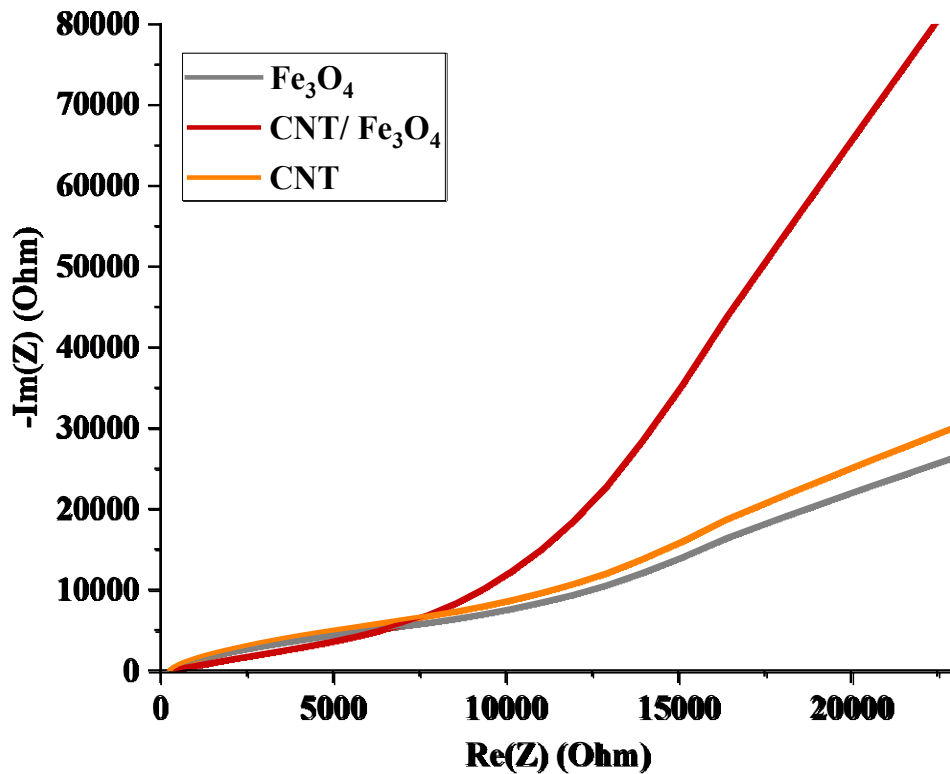


Figura 31. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica a) MWCNT, b) Fe₃O₄ y c) MWCNT/ Fe₃O₄ con disolución de K₃[Fe(CN)₆] 5 mM y buffer Briton Robinson.

6.3.2 Polarización

Con esta técnica se evaluó la actividad catalítica y la cinética de reacciones electroquímicas en las tintas electrocatalíticas. Por último, a partir de las curvas de polarización se construyeron los gráficos de log i vs. E(ENH), conocidos como gráficos de Tafel¹⁸⁸ (figura 28). De donde es posible calcular los parámetros cinéticos: densidad de corriente de intercambio: j_0 ; la pendiente de Tafel, m_T ; y el coeficiente de transferencia de carga, α . Utilizando para ello la ecuación de Tafel en su forma exponencial para un proceso catódico:

$$i_k = i_0 e^{-\frac{\alpha F \eta}{RT}} = i_0 e^{-\frac{\alpha F (E - E^0)}{RT}} = A e^{-B * E} \quad \dots\dots(2.3)$$

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 11, se puede observar que el material que presentó parámetros cinéticos cercanos a los reportados en la literatura: $m_T = -120$ mV

década⁻¹; $j_0 = 10^{-3}-10^{-5}$ mA cm⁻²; $\alpha = 0.5$, fue aquel con la mayor carga de MWCNT/Fe₃O₄ (50:50 m/m). La misma tendencia fue observada para cada una de las pruebas electroquímicas realizadas.

En la tabla 12 se describen los parámetros obtenidos de las curvas de polarización. La curva de Tafel de la tinta de MWCNT, se observa una respuesta típicamente asociada con la conductividad y la alta área superficial de los nanotubos de carbono, ya que muestra una alta capacidad de conducción de electrones, lo que se traduce en una alta velocidad de transferencia de carga. La presencia de los sitios activos en la superficie de los nanotubos de carbono puede facilitar la reacción electroquímica, lo que se reflejó en la curva de Tafel. En la curva de Tafel de la tinta de Fe₃O₄, se observa una respuesta diferente debido a las propiedades magnéticas y la capacidad de almacenamiento de carga de las partículas de Fe₃O₄. La reacción en la tinta de Fe₃O₄ podría estar limitada por la transferencia de carga debido a las propiedades de las partículas de Fe₃O₄. La curva de Tafel de la tinta de MWCNT/Fe₃O₄ representó una combinación de las propiedades electrocatalíticas de ambos componentes. Se pueden observar cambios en la cinética de la reacción electroquímica en comparación con las tintas individuales, lo que reflejará una sinergia o una competencia entre los componentes. La presencia de MWCNT mejoró la conductividad y aceleró la transferencia de carga, ya que la decoración de esta tinta fue una relación 50:50 como se mencionó anteriormente en la preparación de esta tinta, por otro lado, las nanopartículas de Fe₃O₄ aportaron propiedades magnéticas y otras características catalíticas, ver figura 29.

Tabla 12. Parámetros de polarización de diferentes tintas electrocatalíticas

Tinta	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (Ω)
CNT	412.56	9.21×10^3	6.93×10^{-5}	1.36×10^{-5}	7.61×10^6
Fe ₃ O ₄	261.60	3.70×10^3	4.37×10^{-6}	0.84	5.12×10^3
CNT/Fe ₃ O ₄	93.23	1.32×10^3	2.13×10^{-7}	1.00	1.63×10^1

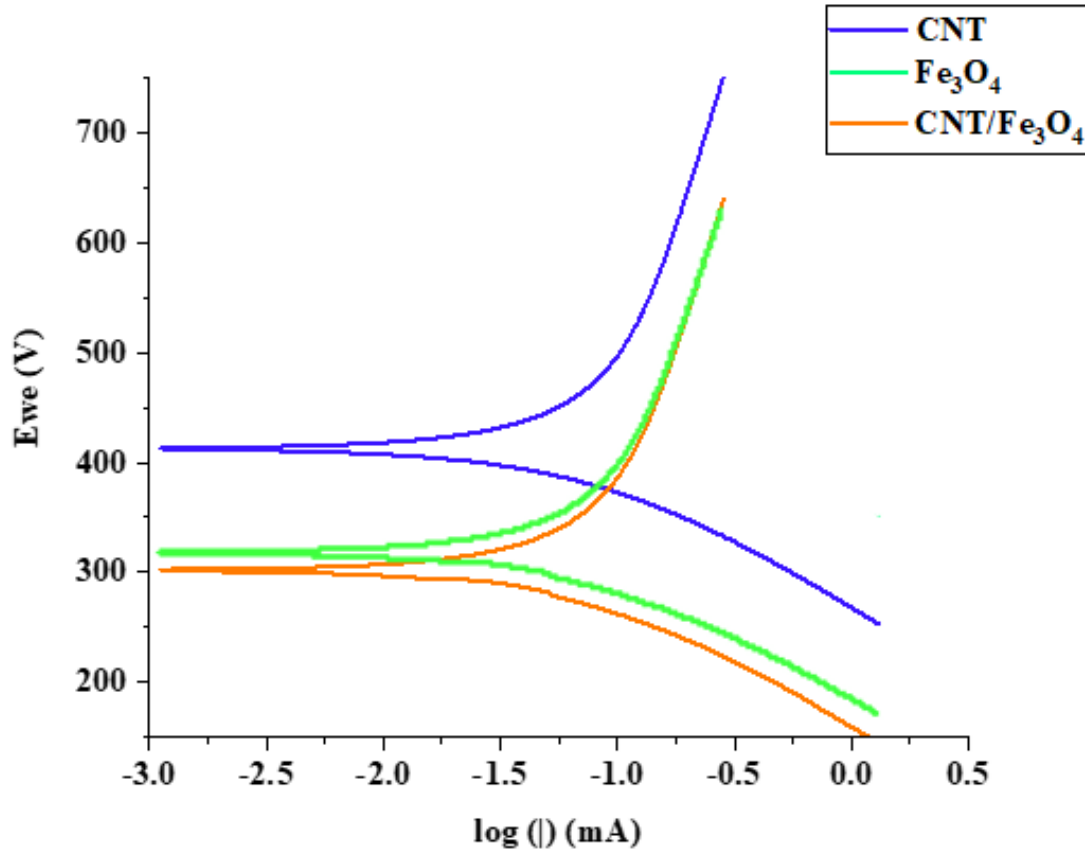


Figura 32. Curvas de Tafel de diferentes tintas en disolución de $K_3[Fe(CN)_6]$ 5 mM y buffer Britton Robinson.

6.4 Voltamperometría cíclica para detección de BFA y EE2

El análisis de resultados proporcionados se centra en la metodología utilizada para detectar los analitos BPA y EE2 utilizando tintas electrocatalizadoras y la caracterización del electrodo de carbón vítreo. A continuación, se desglosan los aspectos clave de la información proporcionada: el análisis comienza describiendo las tintas electrocatalizadoras utilizadas en el estudio. Estas tintas son mezclas que contienen un catalizador, un ionómero (electrolito) y un disolvente adecuado. Se menciona que el disolvente debe cumplir varias funciones, como mantener los componentes sólidos dispersos, permitir una fácil aplicación y secado uniforme, y luego ser eliminado para proporcionar una capa catalítica con buenas propiedades de conductividad eléctrica y protónica. Se destaca la importancia de seleccionar cuidadosamente el disolvente, ya que sus propiedades, como la tensión superficial, la viscosidad y el punto de ebullición, afectan la fluidez de la tinta catalítica y, en última instancia, las características

de la capa de catalizador depositado. Se menciona que la dispersión de los componentes de la tinta se logra mediante sonicación, un proceso que ayuda a garantizar una dispersión homogénea de los componentes. Se describe la caracterización del electrodo de carbón vítreo, que es un paso esencial en este tipo de estudios. La caracterización se realiza mediante voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido. Esto sirve para confirmar que el electrodo de carbón vítreo se encuentra en buen estado antes de realizar las modificaciones con la tinta electrocatalítica, se utilizando una disolución de $K_3[Fe(CN)_6]$ al 5 mM como analito modelo. El electrolito soporte utilizado es KCl 0.2 M. Esto proporciona un contexto sobre las condiciones experimentales utilizadas. Se hace referencia a la figura 29, que aparentemente muestra las señales obtenidas del $K_3[Fe(CN)_6]$.

En general, esta información proporciona una visión general de la metodología utilizada para preparar las tintas electrocatalizadoras, caracterizar el electrodo de carbón vítreo y validar su idoneidad para su uso en la detección de analitos. Los resultados parecen ser prometedores, ya que las señales obtenidas son coherentes con la literatura, lo que indica que el proceso experimental está bien fundamentado y que el electrodo se encuentra en condiciones adecuadas para la detección de BPA y EE2. Sin embargo, para un análisis más completo, se requeriría una discusión adicional sobre los resultados específicos obtenidos en relación con la detección de estos analitos. La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroquímica que se utiliza comúnmente para estudiar la respuesta electroquímica de electrodos modificados con materiales electrocatalíticos, como el electrodo de carbono vítreo modificado con la tinta electrocatalítica de MWCNT/ Fe_3O_4 . La VC es una técnica versátil que proporciona información valiosa sobre la cinética de las reacciones redox y la capacidad de un electrodo para catalizar reacciones electroquímicas. El uso de nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT) y óxido de hierro (Fe_3O_4) en la modificación del electrodo de carbono vítreo sugiere la búsqueda en la mejora de las propiedades electrocatalíticas del electrodo. Los MWCNT pueden proporcionar una mayor área superficial y facilitar la transferencia de electrones, mientras que el Fe_3O_4 puede actuar como un catalizador para reacciones electroquímicas específicas. El buffer Britton-Robinson es una solución tampón que se utiliza para mantener el pH constante durante las mediciones electroquímicas. Proporciona estabilidad a las condiciones del experimento y asegura que el pH no varíe significativamente, lo que podría afectar las reacciones electroquímicas. El cloruro de potasio

(KCl) se utiliza como electrolito soporte para proporcionar una alta conductividad iónica a la solución y permitir la transferencia de iones durante las reacciones electroquímicas. Una concentración de 0.2 M es común en experimentos electroquímicos para garantizar una conductividad adecuada. La elección de los materiales y las condiciones experimentales específicas (electrodo, buffer, electrolito, analitos y solvente) sugiere un enfoque detallado para estudiar la detección de BFA y EE2 en una matriz compleja. Los resultados de este experimento proporcionan información sobre la capacidad de la tinta electrocatalítica para detectar y cuantificar estos analitos en la mezcla.

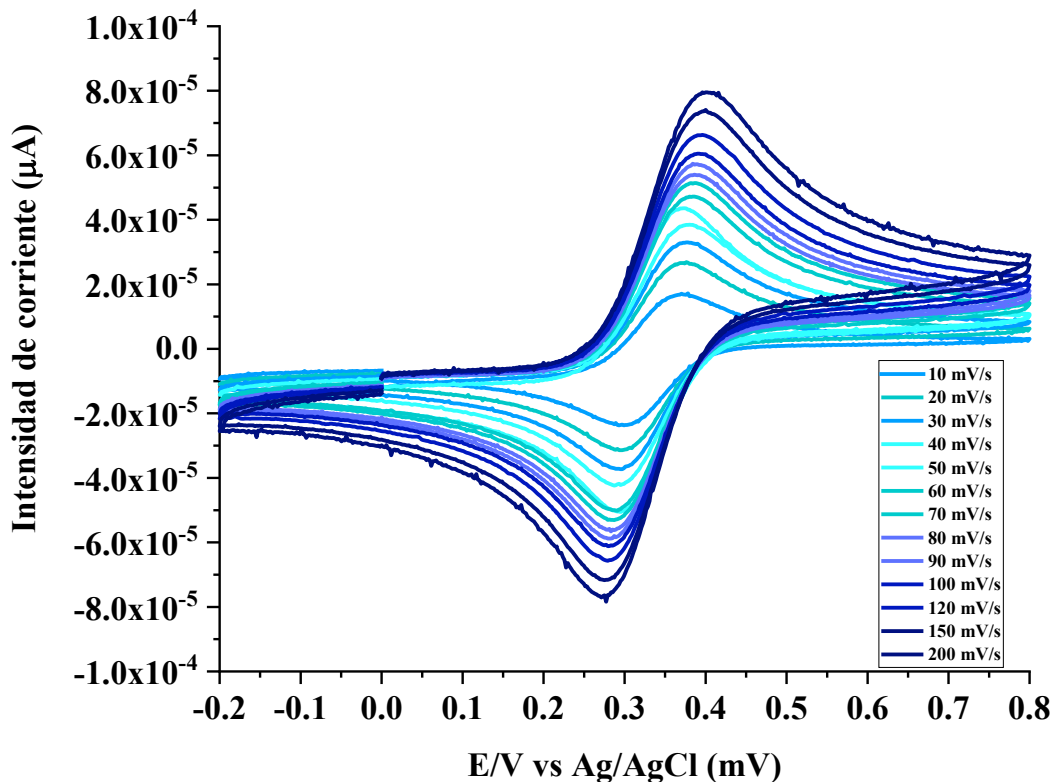


Figura 33. Voltamperometría cíclica de electrodo de carbón vítreo con disolución 5 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ a distintas velocidades de barrido.

Posteriormente se procedió a graficar la intensidad de los picos anódicos y catódicos en función de la raíz de potencial y con ayuda de la ecuación de Radless-Sevcki se determinó el área electroactiva la cual arrojó un valor de $1.12 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, la ecuación es la siguiente:



$$i_{\max} = i_p = (2.69 \times 10^5) n^3 A C_{\text{ox}} D_{\text{ox}}^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (6.3)$$

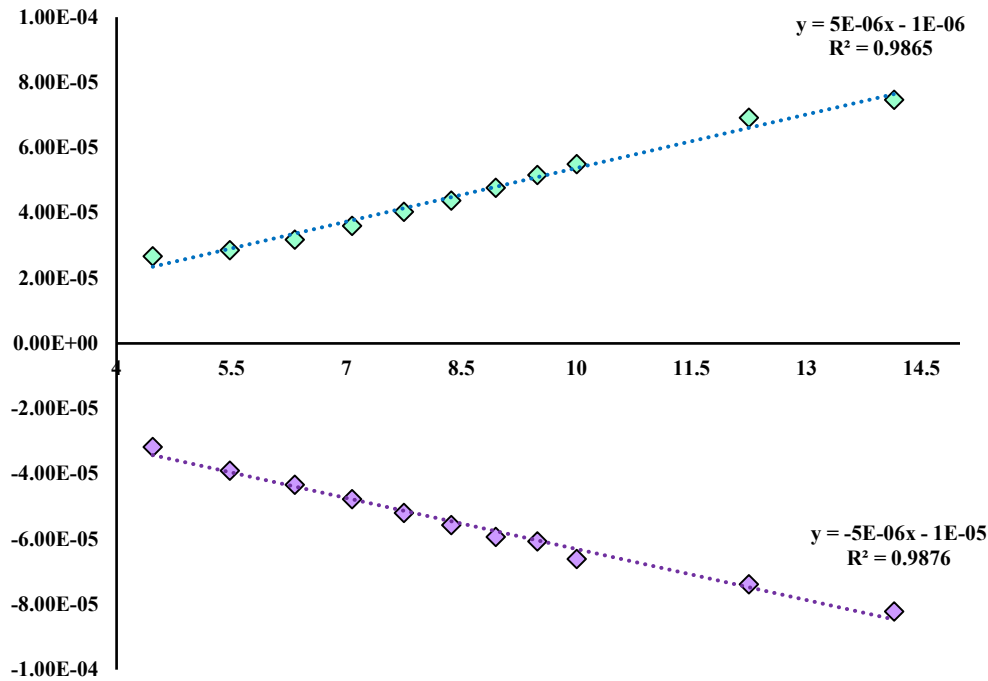


Figura 34. Intensidades de pico anódico y catódico de electrodo de carbón vítreo en función de la raíz del potencial.

Los resultados y observaciones presentados en relación con la determinación de la barrera de potenciales utilizando tintas electrocatalíticas proporcionan información valiosa sobre el comportamiento electroquímico de la muestra bajo estudio. El rango de potencial seleccionado para la determinación de la barrera de potenciales se estableció entre -0.2 y 0.8 V. Esta elección de rango es importante ya que debe abarcar los potenciales relevantes para las reacciones electroquímicas de interés. Los voltamperogramas obtenidos en este estudio presentaron señales características de la disolución de ferricianuro de potasio. Esto indica que las reacciones redox de este compuesto se están produciendo en el electrodo de carbono vítreo y se están registrando de manera efectiva. Las señales electroquímicas obtenidas son fundamentales para comprender el comportamiento del electrodo modificado con la tinta electrocatalítica y, posiblemente, de otros sistemas analizados en el estudio. Se señala un inconveniente importante en forma de ruido presente en los voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido. Este ruido es un desafío común en la voltamperometría y

puede deberse a diversas fuentes, como interferencias electroquímicas, impurezas en la solución, o incluso problemas con la preparación o la limpieza del electrodo. Sin embargo, se observa que el ruido disminuye a medida que la velocidad de barrido aumenta. Este fenómeno puede explicarse por el concepto de "sobrepotencial" (η), que indica a que velocidades de barrido más altas, la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial real en el electrodo se reduce, lo que disminuyó la influencia del ruido. Para abordar el problema del ruido, se sugiere activar adecuadamente el electrodo de carbón vítreo antes de la adhesión de la tinta electrocatalítica. La activación del electrodo fue un paso crítico en la voltamperometría y se utiliza para eliminar impurezas superficiales, estabilizar la respuesta del electrodo y mejorar la reproducibilidad de las mediciones. Este proceso ayudó a reducir el ruido y mejoró la calidad de los voltamperogramas.

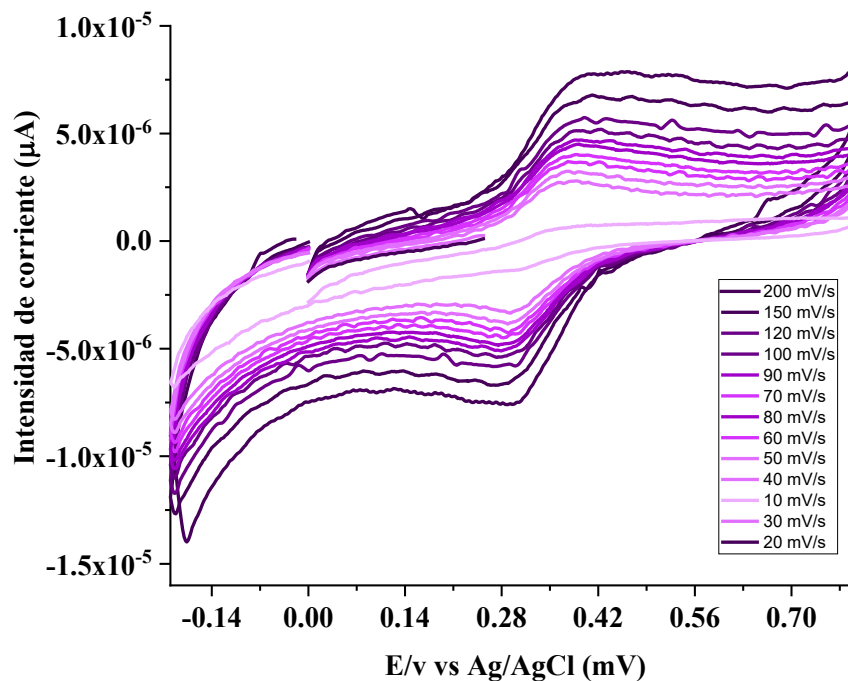


Figura 35. Voltamperometría cíclica de electrodo modificado MWCNT/ Fe_3O_4 con disolución 5 mM de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a distintas velocidades de barrido.

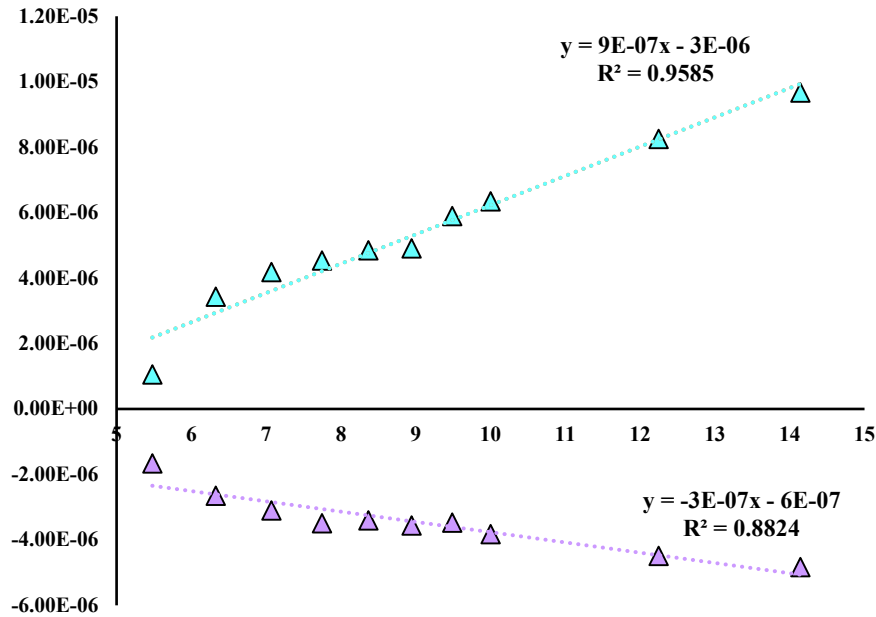


Figura 36. Intensidades de pico anódico y catódico de electrodo modificado MWCNT/Fe₃O₄ en función de la raíz del potencial.

La información proporcionada ofrece una visión detallada de la evaluación del electrodo modificado y los resultados obtenidos al realizar mediciones electroquímicas. Se determinó la ecuación de Radless-Sevcik, lo que llevó al cálculo de un área electroactiva de $1.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ para el electrodo modificado MWCNT/Fe₃O₄. Esta determinación fue un paso crucial en la caracterización de un electrodo, ya que proporciona información sobre la cantidad de superficie disponible para las reacciones electroquímicas. El resultado muestra que esta área no difiere mucho de la del electrodo de carbón vítreo, lo que indica que el electrodo modificado es factible y podría ser una alternativa válida. El valor del área electroactiva de un electrodo no se establece de manera específica en términos de un número único o rango fijo para llevar a cabo una degradación eficiente. La eficiencia de la degradación electroquímica de una sustancia depende de una serie de factores, incluyendo la naturaleza de la sustancia a degradar, la velocidad de reacción electroquímica, la concentración de la sustancia, las condiciones experimentales y la cinética de la reacción.

El área electroactiva de un electrodo es importante ya que está relacionada con la cantidad de sitios disponibles para que ocurran las reacciones electroquímicas en la superficie del electrodo. Sin embargo, la eficiencia de degradación no depende únicamente del área

electroactiva, sino de la combinación de factores como la cinética de la reacción, la concentración del analito, la geometría del electrodo, la tasa de transferencia de electrones, entre otros. La elección del tipo de electrodo y su diseño son fundamentales. Los electrodos modificados o de alta área superficial pueden aumentar la eficiencia debido a su mayor área de superficie. Se destaca que, a pesar de la presencia de sobrepotencial, las gráficas de las intensidades de pico anódico y catódico presentaron un mejor coeficiente de correlación en comparación con el electrodo de carbón vítreo. Además, se menciona que hubo una brecha más amplia entre las intensidades de pico anódico y catódico, lo que sugiere una mayor sensibilidad del electrodo modificado. Estos hallazgos son muy prometedores, ya que indican que el electrodo modificado podría ser más adecuado para detectar ciertas especies electroactivas que el electrodo de carbón vítreo estándar.

6.2 Detecciones Preliminares de Bisfenol A y Etinilestradiol.

El estudio avanzó realizando detecciones preliminares de BPA utilizando el electrodo modificado. Se prepararon disoluciones de un reactivo estándar y se analizó una muestra real (biberón de la marca Evenflo). La ventana de potencial utilizada fue de -0.3 a 0.7 V, y se realizaron mediciones a diferentes velocidades de barrido para determinar cuál proporcionaba la mejor señal. Se destaca que se identificó una señal óptima a 100 mV/s y a una concentración de 1000 nM disuelto en una mezcla de EtOH (etanol) y H₂O (agua). Se ha observado que las mediciones presentaron ruido debido a una activación limitada del electrodo de carbón vítreo. Esta limitación representa un aspecto crítico que debe ser abordado en investigaciones futuras. Es esencial buscar mejoras en la activación del electrodo para reducir el ruido y aumentar la calidad de las mediciones.

Los resultados y descubrimientos que se han presentado en esta discusión respaldan la viabilidad y el potencial del electrodo modificado para aplicaciones electroquímicas específicas. No obstante, en el contexto de la detección de compuestos disruptores endocrinos como el 17 α -etinilestradiol (EE2) y el bisfenol A (BFA), esta técnica puede mostrar limitaciones en cuanto a su sensibilidad y selectividad. Los compuestos disruptores endocrinos a menudo poseen estructuras químicas similares a otros compuestos presentes en la muestra, lo que puede dificultar la detección selectiva mediante esta técnica. Por lo tanto,

podría no ser lo suficientemente sensible para detectar concentraciones muy bajas de estos compuestos. La identificación de una señal más sensible y una mejora en el coeficiente de correlación sugieren que este electrodo representa una mejora significativa en comparación con el electrodo de carbón vítreo estándar. No obstante, se reconoció la necesidad de abordar el ruido y mejorar la activación del electrodo en futuras investigaciones para asegurar mediciones aún más precisas y confiables, además de realizar pruebas en disoluciones más concentradas de contaminantes.

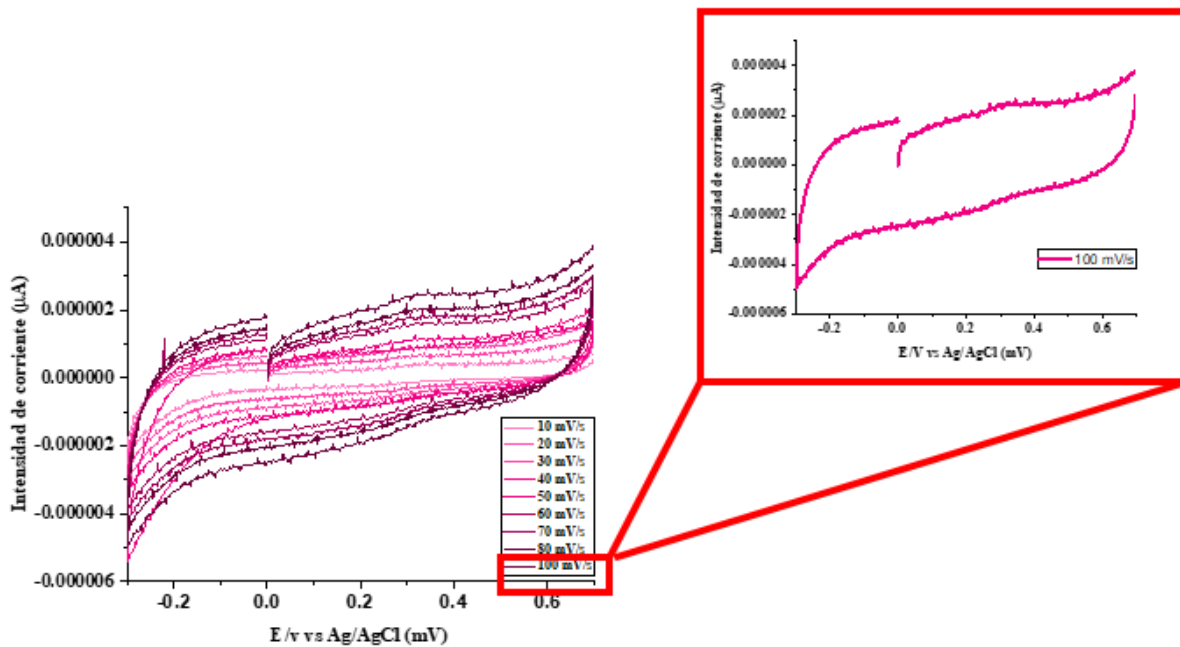


Figura 37. Voltamperometría cíclica utilizando electrodo modificado MWCNT/Fe₃O₄ con disolución 1000 nM de BPA a distintas velocidades de barrido.

La realización de una voltamperometría cíclica en una muestra de biberón y orina a diferentes velocidades de barrido, utilizando una ventana de potencial previamente establecida de -0.3 -0.7 V y -0.2-0.8 respectivamente, proporcionan información valiosa sobre la capacidad del sistema para detectar ciertos analitos, en este caso, BPA y EE2. La elección de los parámetros experimentales, como la ventana de potencial y las velocidades de barrido, es fundamental en una técnica electroquímica como la VC. En este caso, los parámetros fueron determinados previamente utilizando un estándar de BPA y EE2. Esta elección es lógica ya que proporciona una base para la comparación y la consistencia de las mediciones. Sin embargo, se observa



que las señales obtenidas están relacionadas únicamente con el electrodo, lo que sugiere que no se detectaron BFA y EE2 a concentraciones bajas como las nanomolares (ver Figuras 37 y 38). La falta de detección de BFA y EE2 a concentraciones bajas se atribuye a la baja sensibilidad de la técnica utilizada. La sensibilidad se refiere a la capacidad de un método para detectar y cuantificar analitos a niveles bajos de concentración. En este caso, parece que la voltamperometría cíclica no es lo suficientemente sensible para detectar estas sustancias en las concentraciones presentes en la muestra de biberón y orina. Las muestras pueden contener una variedad de componentes y matrices que pueden interferir en la detección de analitos específicos. Esto complica aún más la tarea de detectar BFA y EE2 a concentraciones bajas. La interferencia de otros componentes presentes en la muestra puede afectar la señal y dificultar la identificación de los analitos de interés. La baja sensibilidad de la técnica de voltamperometría cíclica puede abordarse en futuros estudios utilizando diferentes enfoques analíticos o técnicas electroquímicas más sensibles, como lo son la voltamperometría diferencial de pulsos y la cronoamperometría propuestos en este trabajo. Estos podrían incluir el uso de técnicas de preparación de muestras, modificaciones de electrodo, o incluso el desarrollo de métodos analíticos más sensibles y selectivos. En general, esta discusión resalta la importancia de optimizar y validar los métodos analíticos para garantizar resultados precisos y confiables, especialmente cuando se trata de la detección de analitos en muestras complejas como los biberones y la orina. La elección de la técnica adecuada y la consideración de las limitaciones son esenciales para el éxito de cualquier análisis químico.

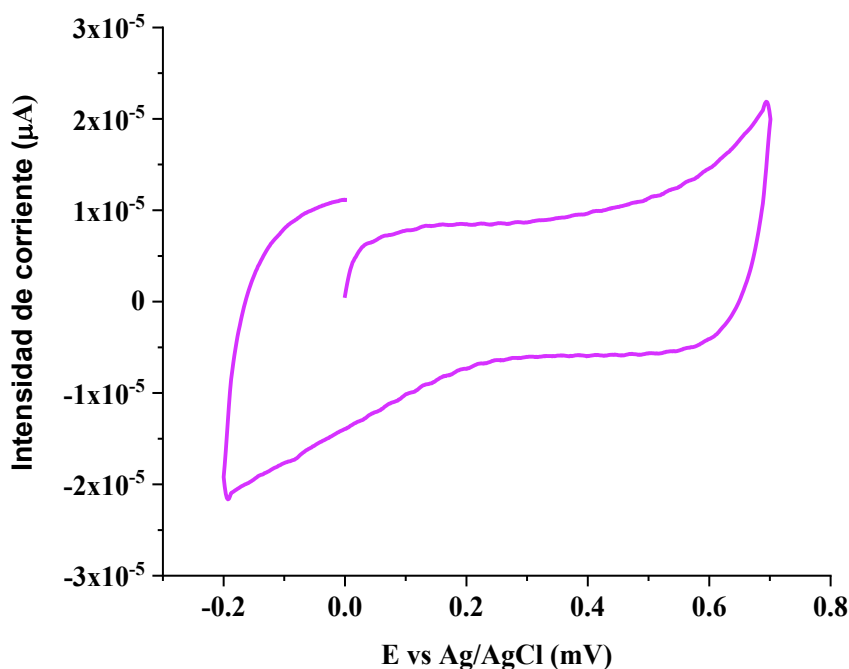


Figura 38. Voltamperometría cíclica utilizando electrodo modificado MWCNT/Fe₃O₄ con disolución 1000 nM de EE2 a distintas velocidades de barrido.

A pesar de estas limitaciones, la voltamperometría cíclica todavía puede ser útil como una herramienta complementaria en la detección y estudio de compuestos disruptores endocrinos. Sin embargo, es importante considerar estas limitaciones y explorar otras técnicas analíticas más sensibles y selectivas, como la espectroscopía, la cromatografía y los ensayos biológicos, para una detección más precisa y confiable de estos compuestos en muestras ambientales.

6.3 Detección y cuantificación de BFA y EE2 mediante voltamperometría diferencial de pulsos

La detección de BFA y EE2 mediante voltamperometría diferencial de pulsos (VDP) es una técnica electroanalítica útil para el estudio de la respuesta electroquímica de compuestos orgánicos y proporciona información esencial sobre su presencia y concentración. Para la detección de BFA y EE2, se utilizó una técnica de voltamperometría diferencial de pulsos. Se prepararon disoluciones con reactivos estándar a una concentración de 1000 nM disueltos en una mezcla de EtOH:H₂O 1:1, KCl 0.2 M como electrolito soporte y una disolución buffer Britton-Robinson a pH 2.5. En este caso, se realizaron experimentos que arrojaron

potenciales de oxidación de 1.25 V para EE2 y 2.1 V para BFA. El valor de la corriente de pico obtenida para EE2 a 1.25 V en el DPV proporciona información sobre la capacidad de oxidación de EE2 en esta condición. Un valor de corriente más alto podría indicar una mayor reactividad de EE2, lo que podría estar relacionado con su susceptibilidad a la oxidación en el electrodo. El potencial de pico obtenido en el VDP para EE2 puede ayudar a identificar el potencial en el que ocurre la oxidación de EE2. Esto puede ser útil para comprender la cinética de la reacción y determinar si la oxidación es un proceso controlado por la difusión o por la velocidad de reacción. La forma de la curva DPV para EE2 proporcionó información sobre la reversibilidad de la reacción de oxidación, esto debido a la curva simétrica y bien definida sugiriendo una reacción electroquímica reversible. Similar a EE2, la corriente de pico obtenida para BFA es 2.1 V en el VDP. El BFA posee una curva que muestra varios picos, lo cual indica reacciones secundarias o reacciones parciales. Al comparar los resultados obtenidos para EE2 y BFA a diferentes potenciales de oxidación arrojaron información sobre sus diferencias en reactividad electroquímica. El EE2 mostró una mayor corriente de pico a un potencial más bajo, esto indica que es más fácilmente oxidable en estas condiciones en comparación que el BFA. La presencia de picos adicionales o características particulares en las curvas VDP de BFA indica la formación de productos de degradación como resultado de la respuesta electroquímica.

6.3.1 Inclusión de las muestras de biberón y orina

Además de las concentraciones conocidas de BFA, se incluyó la muestra de biberón y orina en sus respectivas curvas de calibración. Esto es especialmente relevante, ya que permite comparar la intensidad de la señal generada por la muestra de biberón con las concentraciones estándar conocidas y, por lo tanto, determinar la concentración de BFA en las muestras reales. Esta inclusión demuestra la aplicabilidad de la técnica para analizar muestras complejas y reales. La voltamperometría diferencial de pulsos demostró ser una técnica efectiva para la detección de BFA y EE2, proporcionó señales más definidas y una mayor sensibilidad en comparación con la voltamperometría cíclica. La construcción de una curva de calibración permitió la cuantificación precisa de BFA y EE2, y la inclusión de la muestra de biberón en el análisis es un paso importante para verificar la presencia y concentración de BFA en una muestra real. Estos resultados respaldan la utilidad de la técnica en la detección y cuantificación de analitos de interés en aplicaciones analíticas y de monitoreo ambiental. A

continuación, se proporciona información sobre la detección de BFA en biberones y EE2 en orina utilizando esta técnica:

Detección de BFA en Muestras de Biberones

Para analizar BFA en muestras de biberones (Figura 39), primero se debe preparar la muestra cómo se indicó en la metodología. Es importante asegurarse de que la muestra esté bien preparada para garantizar mediciones precisas. El método de llenado de acetonitrilo, o extracción líquido-líquido con acetonitrilo, es una técnica utilizada para la extracción y desprendimiento de bisfenoles totales en muestras de biberón, y ofrece varias ventajas en comparación con otros métodos de extracción.



Figura 39. Biberón marca evenflo 3 oz utilizado en la detección de BFA por VDP.

El acetonitrilo es un disolvente altamente polar y orgánico que tiene una afinidad natural por los bisfenoles. Esto significa que es efectivo para extraer selectivamente estos compuestos

de las muestras, permitiendo una recuperación eficiente de los bisfenoles totales sin extraer en exceso otros componentes de la matriz de la muestra. También este disolvente es ampliamente utilizado en cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y otros métodos analíticos. Por ello las muestras extraídas con acetonitrilo se pudieron inyectar directamente en el sistema de HPLC (como se indicará más adelante) sin necesidad de transferir la muestra a otro disolvente, reduciendo el riesgo de pérdida o contaminación. La concentración utilizada para detectar la señal de BFA fue de 1000 nM, este valor fue elegido de acuerdo a valores reportados en la literatura presentes en aguas residuales.

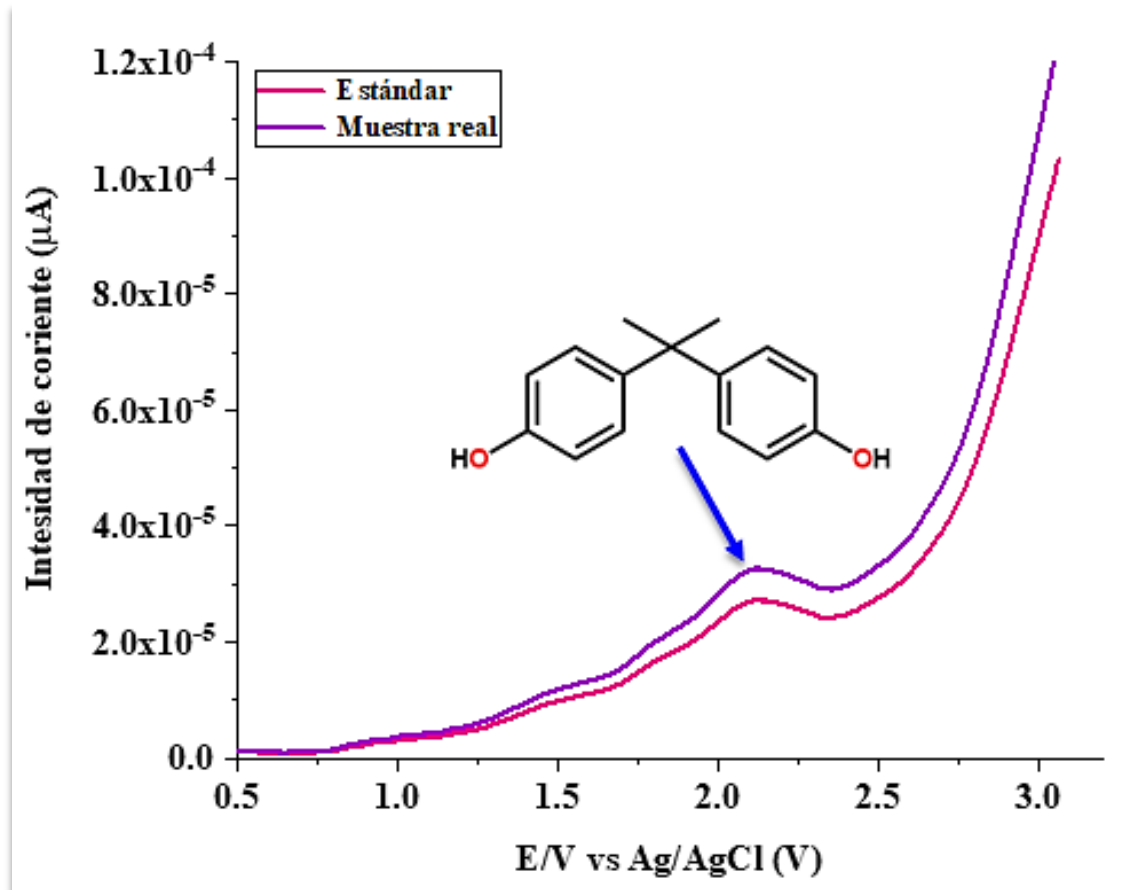


Figura 40. Voltamperometría diferencial de pulsos de BFA estándar y de la muestra de biberón utilizando un electrodo modificado MWCNT/Fe₃O₄.

Detección de EE2 en muestras de orina

Para analizar EE2 en muestras de orina, primero se realizó la preparación de la muestra. La toma de muestra se realizó en una zona estéril y se tomó una alícuota de 5 mL con una jeringa desechable (figura 41). La medición se realizó inmediatamente después de la recepción de la muestra en VDP, se utilizó el buffer Briton-Robinson.

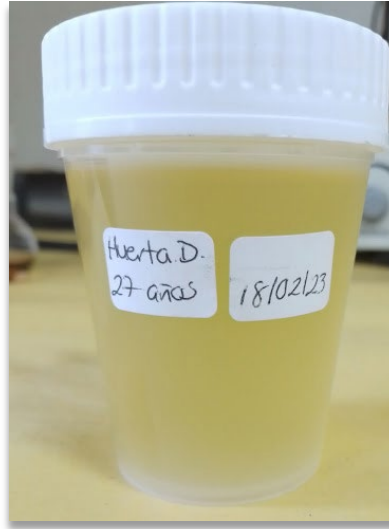


Figura 41. Muestra de orina de mujer tomada 1 después de la ingestión de la pastilla anticonceptiva.

Al igual que en el caso de la detección de BFA, se eligieron las condiciones experimentales adecuadas para la VDP. Se prepararon disoluciones estándar de EE2 a diferentes concentraciones conocidas y se realizó una VDP en estas soluciones para construir una curva de calibración. Se realizó la VDP en la muestra de orina preparada y se comparó la intensidad de la señal obtenida con la curva de calibración para determinar la concentración de EE2 en la muestra de orina. Es importante destacar que la VDP es una técnica electroquímica sensible y selectiva que se puede adaptar para detectar una variedad de compuestos en diferentes tipos de muestras. La preparación adecuada de la muestra y la optimización de las condiciones experimentales son pasos críticos en el proceso de análisis. Además, la construcción de una curva de calibración utilizando soluciones estándar fue esencial para la cuantificación precisa de los analitos en las muestras reales.

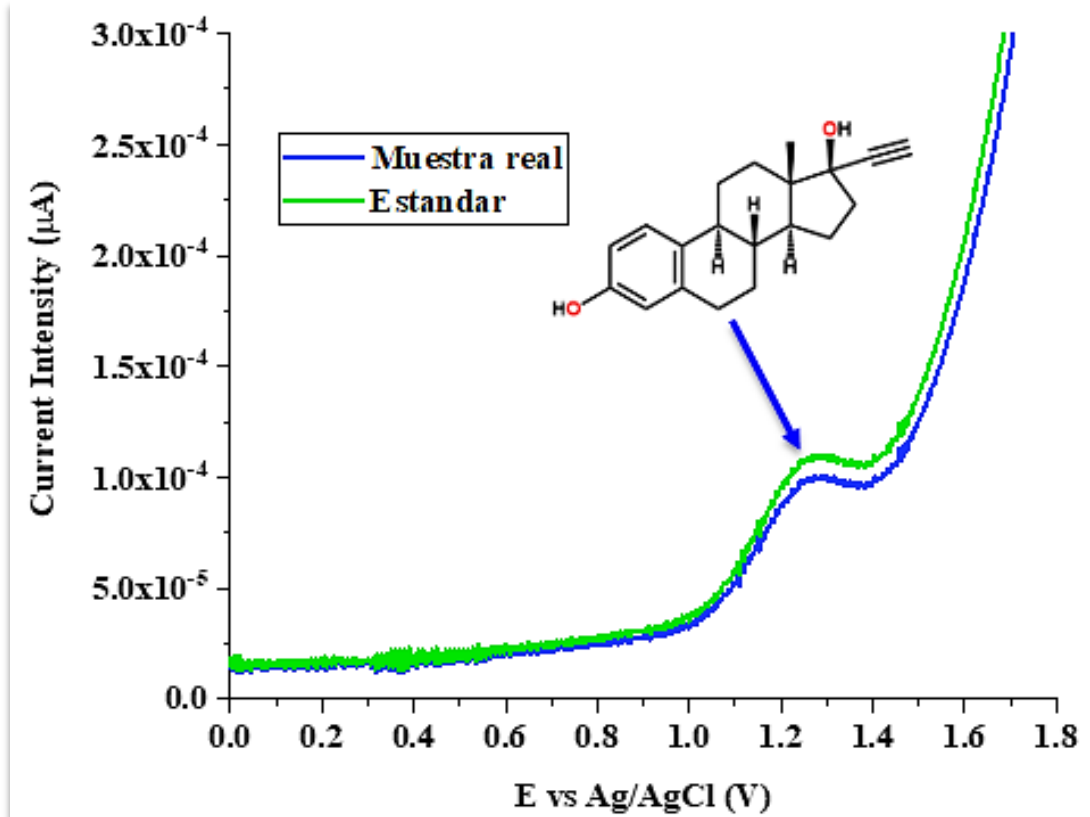


Figura 42. Voltamperometría diferencial de pulsos de EE2 estándar y de la muestra de orina utilizando un electrodo modificado MWCNT/ Fe_3O_4 .

6.3.2 Curvas de calibración para BFA y EE2 en VDP y UV-visible.

La señal obtenida en la detección de BFA mediante VDP se consideró más definida en comparación con la voltamperometría cíclica. Esta mejora en la definición de la señal es un indicio positivo de la sensibilidad y selectividad de la técnica. Con el fin de cuantificar la concentración de BFA y EE2, se construyeron curvas de calibración utilizando diversas concentraciones conocidas de BFA y EE2 (10, 30, 50, 100, 300, 500, 800, 1000 nM). Esta curva de calibración proporciona una relación entre la intensidad de la señal electroquímica y la concentración de BFA, lo que permite la determinación cuantitativa de BFA y EE2 en muestras las muestras reales ver figuras 40 y 43.

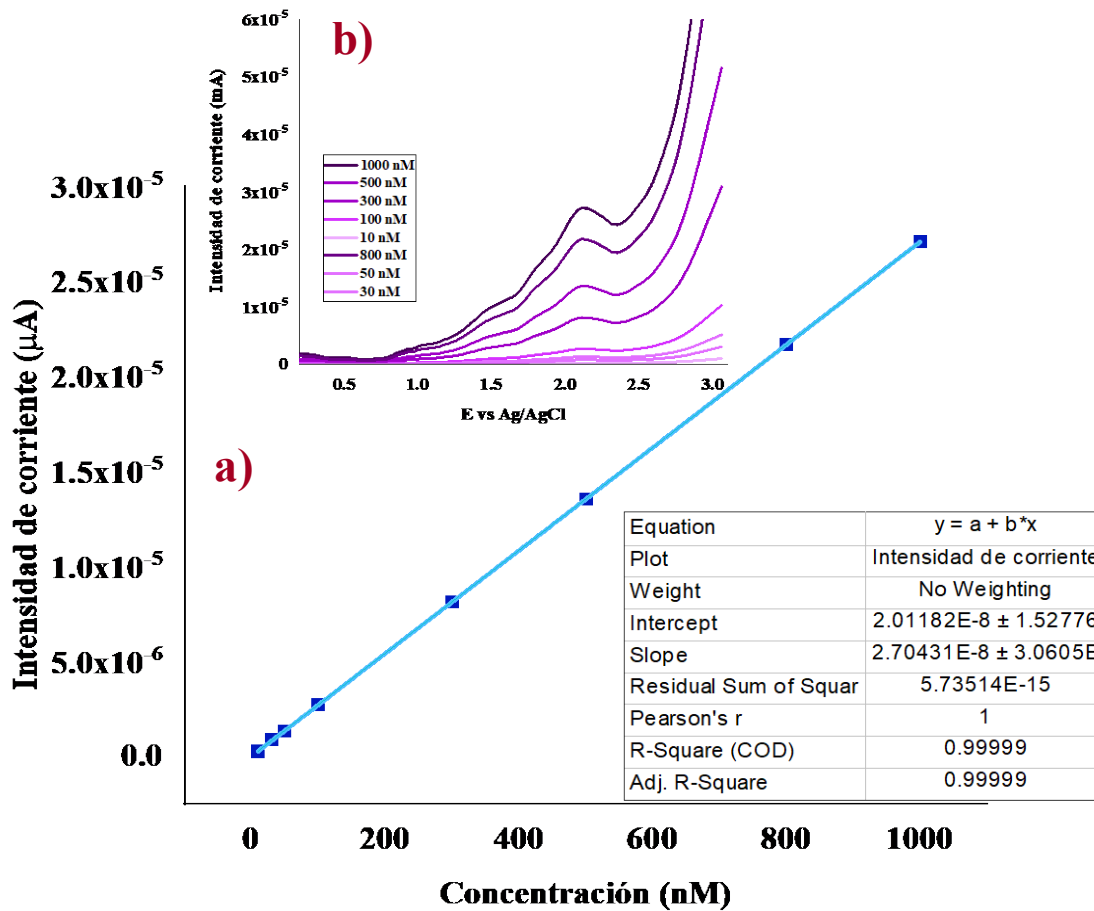


Figura 43. a) Voltamperometría diferencial de pulsos mediante electrodo modificado con tinta MWCNT/Fe₃O₄ a distintas concentraciones de BPA y muestra de biberón; b) curva de calibración de intensidad de corriente vs concentración de BPA.

La linealidad en la curva de calibración en VDP para el BFA puede deberse a varias razones relacionadas como: la cinética de la reacción electroquímica y las propiedades del analito y del electrodo. Si la reacción de oxidación del BFA en el electrodo sigue una cinética de primer orden o una cinética lineal con respecto a la concentración del analito, se obtiene una respuesta lineal en la curva de calibración. Esto significa que la corriente generada en la DPV aumentó de manera proporcional la concentración de BFA. Esta linealidad en la cinética de reacción es comúnmente observada en sistemas electroquímicos simples. Esta linealidad en el sistema también puede ser posible debido a la baja influencia de interferencias; sí la matriz

de la muestra y las interferencias presentes en la solución tienen un impacto limitado en la reacción electroquímica del BFA, es más probable que se obtenga este tipo de respuesta. Debe considerarse que fue relevante la optimización de las condiciones experimentales, como fueron: el potencial de trabajo, la velocidad de barrido y la elección del electrodo.

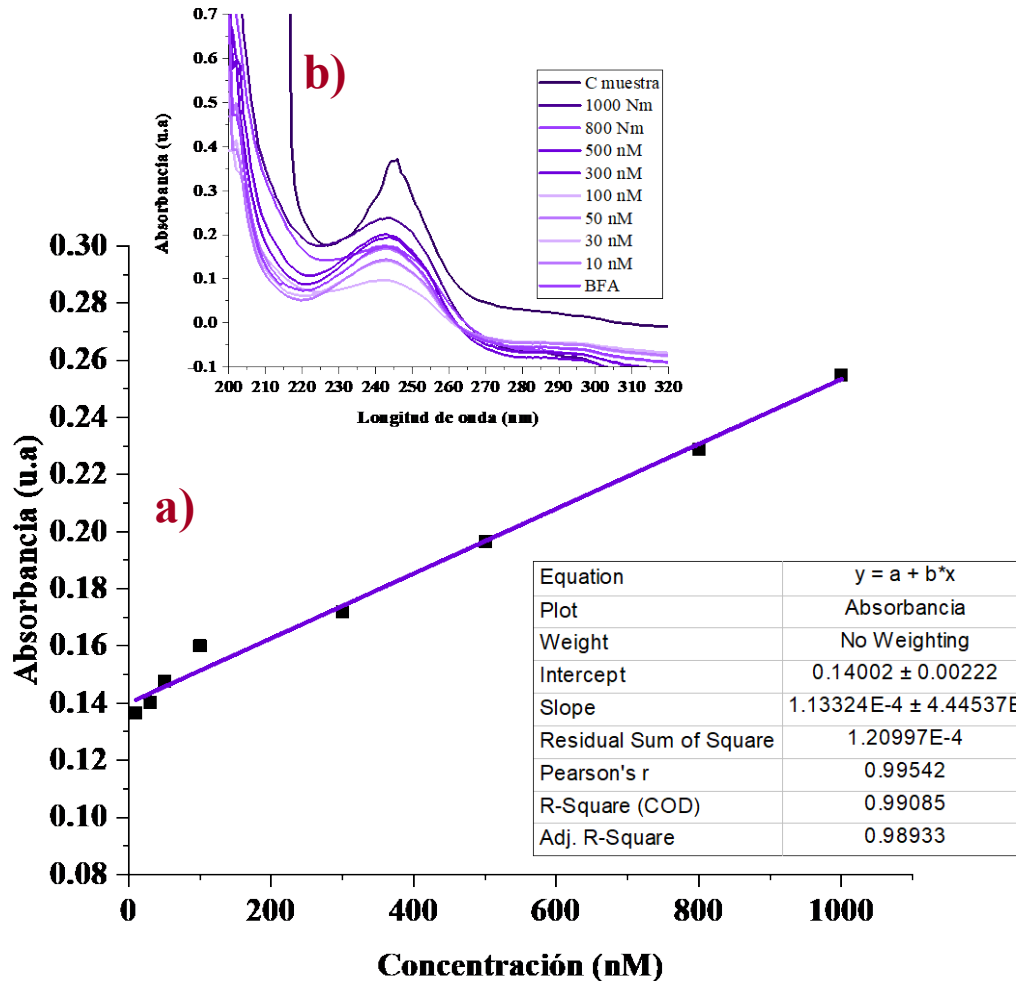


Figura 44. a) Método de adición estándar para BPA y muestra de biberón y b) curva de calibración de absorbancia vs concentración de BPA.

Los resultados presentados en este estudio revelan un enfoque complementario y eficaz para la detección de BPA mediante el uso de espectroscopia UV-visible y la técnica de adición estándar. Estos resultados se comparan con los obtenidos previamente mediante

voltamperometría diferencial de pulsos, lo que proporciona una visión integral de la capacidad de ambos métodos para cuantificar BPA en una muestra. La espectroscopia UV-visible es una técnica ampliamente utilizada en la determinación cuantitativa de compuestos químicos, ya que se basa en la absorción de la luz por parte de las moléculas en función de su concentración. En este estudio, se aplicó el método de adición estándar, que es especialmente útil cuando no se conoce la composición exacta del analito. El enfoque consistió en cubrir un rango adecuado de concentraciones, a los patrones se les adicionó un volumen conocido de analito que permaneció constante en todas las muestras. Se observa en la figura 44 que la absorbancia en todas las muestras se midió a una longitud de onda de 245 nm, que es característica del BPA. A partir de los datos recopilados, se construyó una curva de calibración, y mediante extrapolación, se calculó la concentración problema del analito. La obtención de un coeficiente de correlación de 0.99542 sugiere una alta linealidad y precisión en la relación entre la absorbancia y la concentración de BPA, lo que valida la idoneidad de este enfoque para la cuantificación de BPA. La comparación entre los resultados obtenidos mediante el método de adición estándar y la voltamperometría diferencial de pulsos es fundamental. Si bien ambos métodos son capaces de cuantificar BPA, el coeficiente de correlación obtenido sugiere que la técnica de VDP podría ser más precisa o adecuada para la detección de BPA en las condiciones específicas del estudio.

La concentración de bisfenol A encontrada en la muestra utilizando el método de adición estándar fue de 12355.4 nM en Uv-visible, mientras que en VDP se determinó una concentración de 1110.4 nM. Esta cifra representa una evaluación cuantitativa del contenido de BPA en la muestra de biberón analizada. La discrepancia en las concentraciones determinadas para BFA utilizando dos técnicas analíticas diferentes, espectrofotometría UV-visible y voltamperometría de pulso diferencial (VDP), puede deberse a varias razones, y la precisión de cada técnica depende de diversos factores. En la espectrofotometría UV-visible se basa en la absorción de la luz por una muestra a una longitud de onda específica. La concentración se calcula a partir de la ley de Beer-Lambert, que asume una relación lineal entre la absorbancia y la concentración. En VPD, por otro lado, se basa en la medición de la corriente generada por una reacción electroquímica en el electrodo. La concentración se calcula a partir de la respuesta de corriente y generalmente involucra calibración con soluciones de referencia. Cada técnica tiene su propia selectividad y puede responder de

manera diferente a compuestos similares o interferencias en la matriz de la muestra. La selectividad de estas puede influir en la precisión de las mediciones. Es posible que una técnica sea más selectiva para detectar BFA que la otra, lo que podría resultar en concentraciones diferentes debido a la influencia de las impurezas o componentes de la matriz en la muestra. Las concentraciones calculadas dependen de la precisión de las curvas de calibración y las condiciones experimentales utilizadas en cada técnica, así como la calidad de las soluciones de calibración y la preparación de las muestras pueden influir en los resultados finales.

Es importante considerar también la exactitud y la precisión de los instrumentos utilizados en cada técnica, ya que en estos se encuentran involucrados los errores sistemáticos o aleatorios en los instrumentos que pueden afectar la precisión de las mediciones. En cuanto a cuál técnica es más precisa, es importante considerar varios aspectos: el coeficiente de correlación (R) indica la relación entre las concentraciones medidas y las concentraciones reales en la calibración. Un valor cercano a 1 (como el que se observa en VDP) indica una buena correlación lineal entre las mediciones y las concentraciones reales, lo que es positivo. Sin embargo, la precisión no se determina solo por el coeficiente de correlación. Es esencial considerar la incertidumbre en las mediciones, la repetibilidad y la reproducibilidad de la técnica, así como la posibilidad de errores sistemáticos. La precisión de una técnica puede variar según la muestra y las condiciones experimentales. Es posible que una técnica sea más adecuada para ciertos tipos de muestras o concentraciones específicas. En última instancia, la elección de qué técnica es más precisa depende de la aplicación específica y de factores como la selectividad, la exactitud, la precisión y la capacidad de la técnica para proporcionar resultados confiables y repetibles en las condiciones particulares del análisis. También es importante realizar una validación cruzada y verificar los resultados utilizando métodos de referencia si es posible.

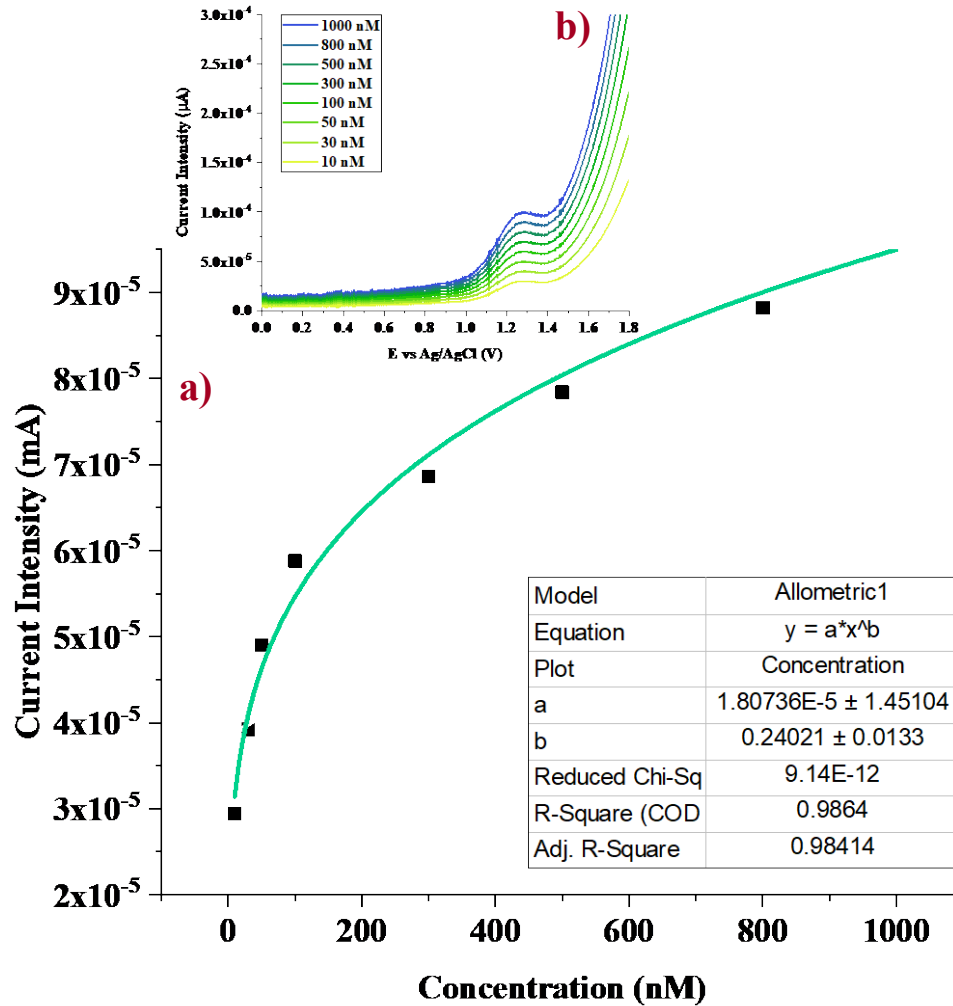


Figura 45. El etinilestradiol presenta un comportamiento exponencial en la curva de calibración.

La respuesta exponencial que se observa al realizar una curva de calibración en VDP con respecto al EE2 (ver Figura 45) puede deberse a varias razones relacionadas con la cinética de la reacción electroquímica del EE2 en el electrodo. La primera consiste en sí la reacción de oxidación del EE2 en el electrodo sigue una cinética de primer orden o una cinética exponencial con respecto a la concentración del analito, se observará una respuesta exponencial en la curva de calibración. Esto significa que la corriente generada en la VDP aumentará exponencialmente con el aumento de la concentración de EE2, tal como se muestra en esta investigación, esta cinética puede estar relacionada con la velocidad a la que se forma un producto de oxidación. Es relevante mencionar la capacidad de adsorción y acumulación en la superficie del electrodo debido a su composición con nanotubos de



carbono de pared múltiple con el óxido de hierro. A medida que aumenta la concentración de EE2 en la solución, más moléculas de EE2 pueden adsorberse en el electrodo, lo que lleva a una acumulación exponencial de especies reactivas en la interfaz electrodo-solución y, por lo tanto, a un aumento exponencial en la corriente medida en la VDP. En algunos casos, el aumento de la concentración de EE2 puede llevar a una ruptura del límite de difusión, lo que significa que la velocidad de difusión de EE2 hacia el electrodo se vuelve más lenta a concentraciones más altas. Esto puede resultar en un comportamiento exponencial en la curva de calibración, ya que la tasa de llegada de moléculas de EE2 al electrodo se vuelve limitante y la corriente generada no sigue una relación lineal con la concentración. Es importante destacar que la respuesta exponencial en la curva de calibración puede ser una característica específica del sistema analizado y no se aplica necesariamente a todos los analitos o condiciones. La interpretación de esta respuesta exponencial debe realizarse considerando las características únicas del sistema electroquímico en cuestión. Además, es fundamental realizar una calibración adecuada y comprender la cinética de la reacción electroquímica para obtener mediciones cuantitativas precisas.

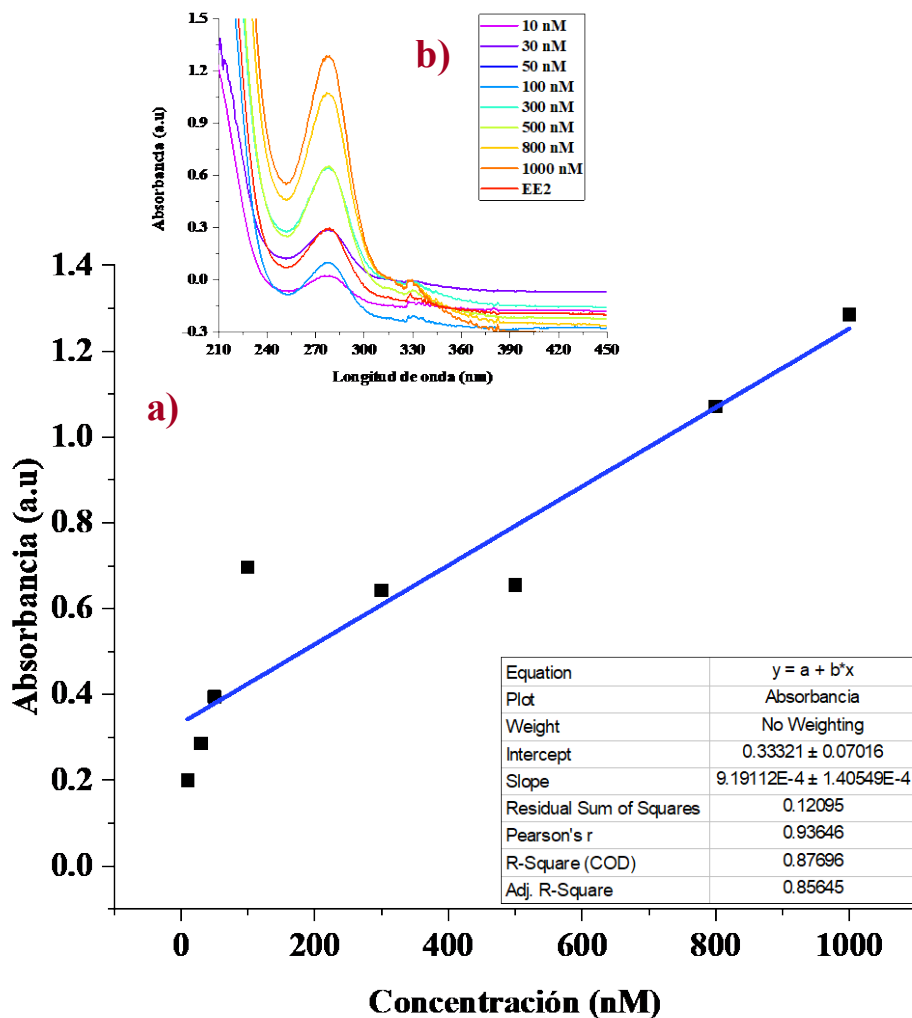


Figura 46. a) Método de adición estándar para EE2 y muestra de orina; b) curva de calibración absorbancia vs concentración de EE2.

El 17α -etinilestradiol (EE2) es un compuesto orgánico que, en algunos casos, puede mostrar un comportamiento no lineal en las curvas de calibración obtenidas mediante espectrofotometría UV-visible. La principal razón detrás de esta no linealidad puede ser su compleja absorción y reactividad en la región del espectro visible o UV-visible. El EE2 puede tener una absorción no lineal en la región UV-visible debido a la presencia de bandas de absorción múltiples o superpuestas. Esto significa que la absorbancia no aumenta de manera lineal con la concentración, ya que diferentes especies o transiciones electrónicas pueden contribuir de manera no lineal a la absorbancia total. De igual modo la absorbancia en UV-visible está relacionada con la concentración de especies que pueden estar involucradas en reacciones químicas complejas, como tautoméricas, de isomerización o de agregación. Estas

reacciones pueden no seguir una relación lineal con la concentración del EE2. También esta falta de linealidad puede deberse a la matriz de la muestra puede contener componentes que interactúan con el EE2 y alteran su comportamiento de absorción. La VDP al ser una técnica electroquímica que mide la corriente generada por una reacción electroquímica en lugar de la absorbancia, puede ofrecer ventajas en casos en los que la reactividad y la cinética de la reacción electroquímica son más predecibles y siguen una relación más lineal con la concentración del analito. La DPV ofreció un mayor nivel de selectividad al eliminar las interferencias de la matriz de la muestra y permitir un control más preciso de las condiciones experimentales, esto nos llevó a resultados más confiables y reproducibles.

A pesar de la respuesta exponencial observada en VDP, esta técnica puede considerarse más fiable debido a su capacidad para medir directamente la corriente electroquímica generada por la reacción del EE2 en el electrodo. Esto permite un mayor control de las condiciones experimentales y puede superar los desafíos relacionados con la absorción no lineal y las reacciones químicas complejas que pueden ocurrir en la espectrofotometría UV-visible. La elección entre estas técnicas debe basarse en la naturaleza específica del analito y las características de la muestra. La adición estándar realizada en la espectroscopia de UV-visible no mostró un buen coeficiente de correlación. Por lo tanto, al utilizar los parámetros obtenidos en este método para determinar la concentración de EE2, no se obtuvo un resultado fiable, ya que arrojó un valor de concentración negativo, lo cual es físicamente imposible. En contraste, mediante la técnica de VDP, se determinó una concentración de EE2 de 58.84 nM de manera confiable.

6.4 Degradación de compuestos disruptores endocrinos

6.4.1 Cronoamperometría

La degradación de compuestos orgánicos como el EE2 y BFA utilizando el electrodo de carbón vítreo modificado con nanotubos de carbono de pared múltiple y óxido de hierro en cronoamperometría a potenciales de oxidación de 1.25 V y 2.1 V respectivamente es un proceso electroquímico que puede ser discutido desde varias perspectivas. Primeramente, la eficiencia de la degradación de EE2 y BFA se evaluó mediante la observación de la disminución de la corriente en función del tiempo durante la aplicación del potencial de oxidación en ambos cronoamperogramas (figura 44 y 45). Una disminución sostenida en la

corriente indica que los compuestos están siendo degradados. La discusión podría centrarse en la velocidad de degradación y si se alcanza una degradación completa o parcial en las condiciones dadas. La elección de potenciales de oxidación específicos (1.25 V para EE2 y 1.25 V para BFA) es crítica en este proceso.

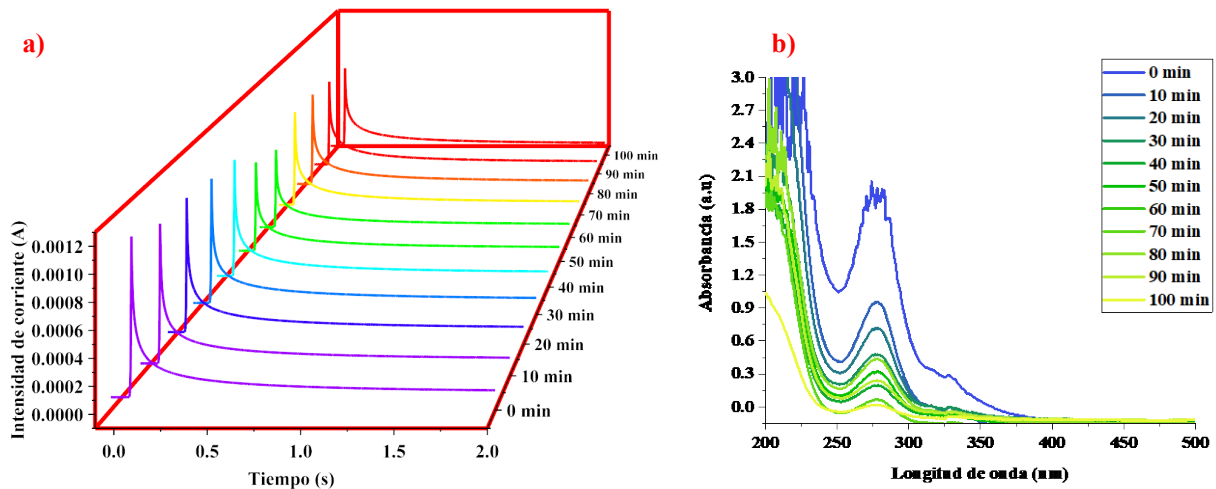


Figura 47. a) Cronoamperograma de EE2 con bufer Briton-Robinson y b) seguimiento de la degradación cronoamperometrica mediante UV-visible.

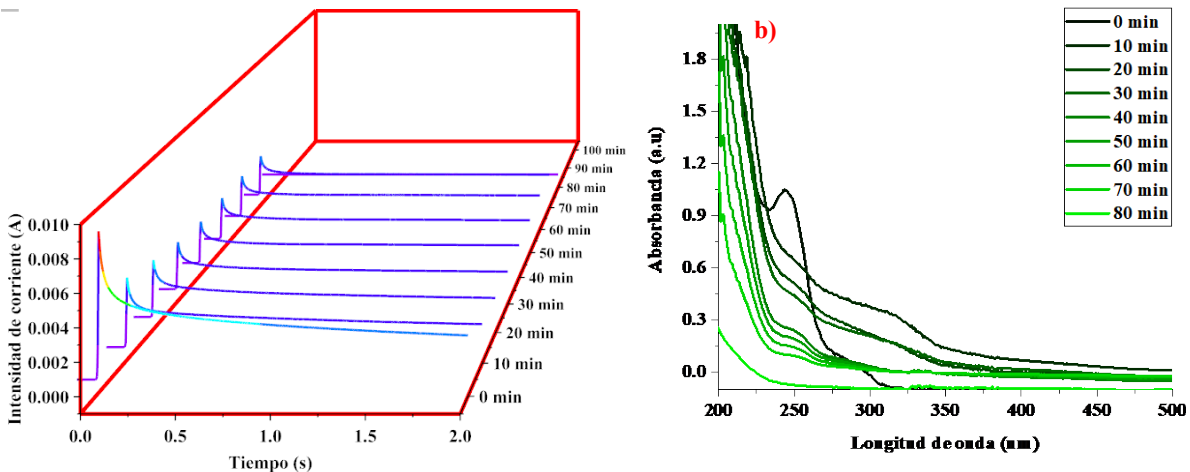


Figura 48. a) Cronoamperograma de BFA con bufer Briton-Robinson y b) seguimiento de la degradación cronoamperometrica mediante UV-visible.

Con los resultados obtenidos, es de gran importancia discutir los posibles mecanismos de degradación que ocurren durante la aplicación de los potenciales de oxidación. Por ejemplo,

podrían producirse reacciones de oxidación, ruptura de enlaces químicos, formación de radicales libres u otros procesos electroquímicos que desencadenen la degradación de EE2 y BFA, por ello fue importante caracterizar los productos de degradación resultantes. Esto se realizó mediante técnicas analíticas como cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) acoplado a espectrometría de masas (MS). La identificación de productos de degradación proporcionó información valiosa sobre los productos finales generados durante el proceso. Tanto el EE2 como el BFA son contaminantes emergentes que pueden tener efectos adversos en los ecosistemas acuáticos y la salud humana. La degradación electroquímica resultó ser una estrategia prometedora para la eliminación de estos compuestos de aguas residuales y fuentes de agua. En una discusión más amplia, se puede considerar cómo este proceso podría ser optimizado y escalado para aplicaciones prácticas, como la purificación de agua o el tratamiento de aguas residuales a nivel industrial. Esto podría incluir la consideración de los costos, la eficiencia y la durabilidad del electrodo de carbón vítreo modificado.

En este sistema de degradación de compuestos orgánicos (EE2 y BFA) utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado con nanotubos de carbono de pared múltiple y óxido de hierro en cronoamperometría a potenciales de oxidación de 1.25 V y 2.1 V respectivamente, el efecto NEMCA podría explicar cómo se lleva a cabo la reacción de oxidación de estos compuestos. Este efecto NEMCA sugiere que, a potenciales elevados (como los utilizados en este sistema), los electrones son transferidos desde el electrodo a las especies químicas en la solución de manera no equilibrada. Esto significa que los electrones se transfieren a las moléculas de los compuestos orgánicos con una velocidad significativamente mayor que la velocidad a la que estas moléculas colisionan entre sí en la solución. En otras palabras, los electrones son transferidos de manera más rápida de lo que las moléculas pueden reorganizarse o colisionar. Este fenómeno es importante en la electroquímica porque puede aumentar la eficiencia de las reacciones de oxidación o reducción, permitiendo que ocurran a tasas más rápidas de lo que se esperaría en condiciones de equilibrio. Esto logró un porcentaje de degradación de 98.99% y 90.12 % para BFA y EE2 como se muestra en la figura 49.

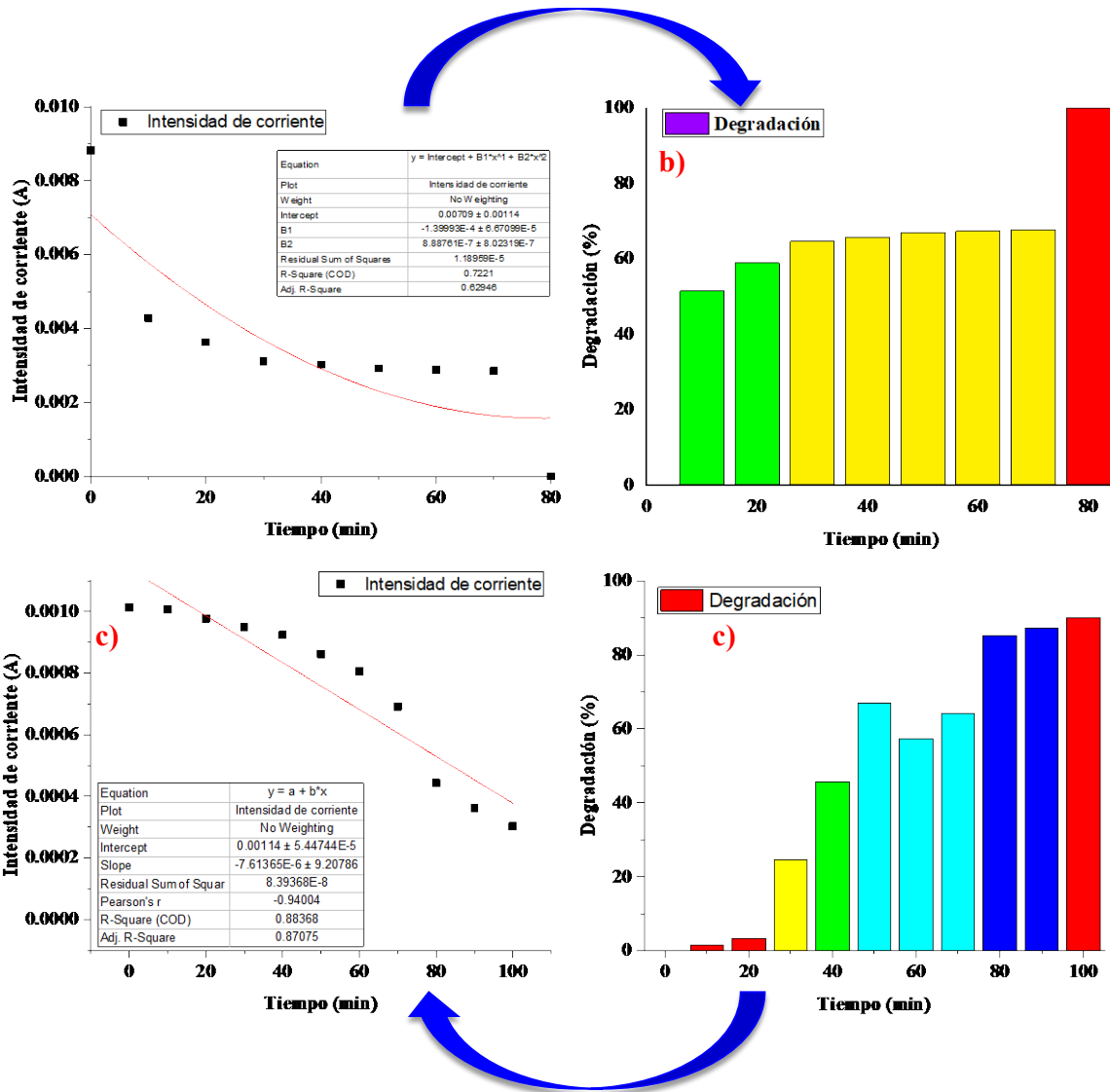


Figura 49. a), c) Intensidad de corriente cronoamperometrica en función del tiempo de degradación y b), d) porcentaje de degradación de los contaminantes BFA y EE2 respectivamente.

6.5 Mecanismo de degradación de compuestos disruptores endocrinos

Es importante destacar que los mecanismos de degradación electroquímica pueden ser complejos y variar según las condiciones experimentales, por lo que es esencial realizar estudios adicionales y análisis detallados para comprender completamente estos procesos y optimizar la detección de BFA y EE2 en sistemas electroquímicos. En el contexto de esta discusión, hemos explorado las señales características y los mecanismos de degradación

electroquímica para dos compuestos específicos: BFA y EE2. En ambos casos, el mecanismo de degradación electroquímica involucra procesos de oxidación y reducción que pueden llevar a la ruptura de enlaces químicos y la transformación de las moléculas de BFA y EE2 en productos de degradación. La cronoamperometría nos permite seguir estos procesos de degradación y proporciona una base sólida para la detección y cuantificación de estos compuestos en sistemas electroquímicos y estos pueden estar influenciados por diversas variables experimentales. La degradación del 17α -etinilestradiol mediante electrocatálisis es un proceso complejo que involucra reacciones electroquímicas en la superficie de un electrodo modificado. A continuación, se describe el mecanismo general de degradación del EE2 mediante electrocatálisis:

En primer lugar, el EE2 se adsorbe en la superficie del electrodo modificado con nanotubos de carbono funcionalizados con nanopartículas de óxido de hierro (MWCNT/Fe₃O₄). Se adsorben mediante interacciones de Van der Waals, $\pi - \pi$ y otras fuerzas electrostáticas. La presencia de Fe₂O₃ aumenta la adsorción y proporciona sitios activos para las reacciones. Durante la aplicación del potencial eléctrico al electrodo, se generan especies reactivas de oxígeno, como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en la interfaz electrodo-solución. Estas especies son altamente oxidantes y juegan un papel clave en la degradación de EE2. En segundo lugar, las especies reactivas de oxígeno atacan al EE2 adsorbido en la superficie del electrodo. El EE2 contiene enlaces carbono-carbono y carbono-oxígeno susceptibles a la oxidación. Durante esta etapa, los enlaces del EE2 se rompen, lo que conduce a la formación de productos de degradación. Como resultado de la oxidación del EE2, se forman productos de degradación que son menos tóxicos y/o más fácilmente biodegradables que el compuesto original (ver Tabla 13) como se muestra en la Figura 50. Estos productos pueden incluir fragmentos más pequeños de EE2 y otras sustancias orgánicas. Los productos de degradación liberados de la superficie del electrodo pueden ser desplazados hacia la solución circundante. Esto permite que los productos de degradación sean posteriormente transportados y eliminados del sistema de tratamiento. Es importante destacar que la eficacia de la degradación electrocatalítica del EE2 depende de varios factores, incluyendo la composición del electrodo, las condiciones electroquímicas, como el potencial aplicado y la velocidad de flujo de la solución, y la concentración inicial de EE2 en la solución. Además, la identificación y cuantificación de los productos de degradación resultantes son fundamentales para evaluar la eficiencia y la

selectividad del proceso de degradación electrocatalítica del EE2, los productos de oxidación obtenidos se muestran el cromatograma (ver Figura 51).

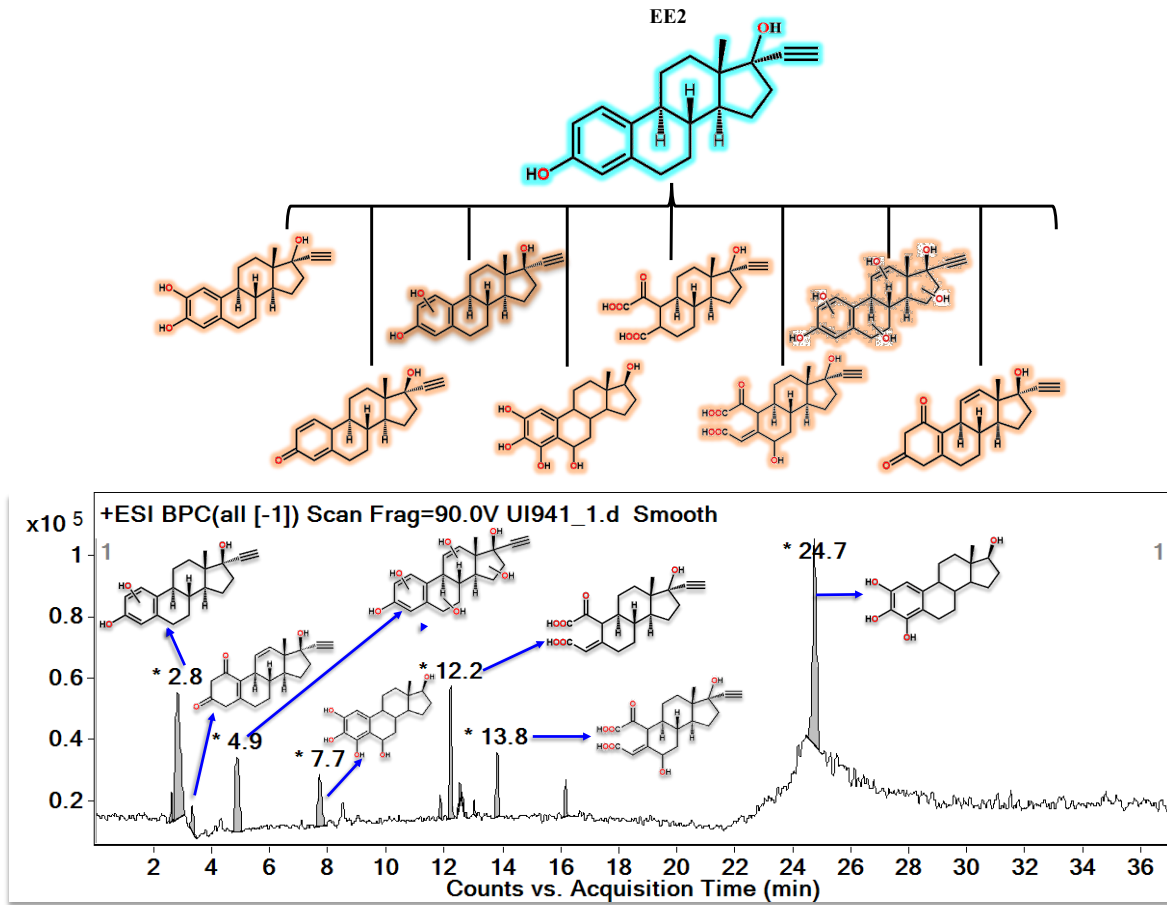


Figura 50. Productos de degradación de EE2 obtenidos del proceso electrocatalítico con la técnica de cronoamperometría.

Tabla 13. Productos de oxidación de 17 α -Etinilestradiol.

Molécula	Fórmula	Nombre	Relación m/z	RT (min)	Iones de fragmentación
	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	(8R,9S,13S,14S,17R)-17-etinil-13-metil-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahidro-6H-ciclopenta[a]fenantren-3,17-diol	296	-	-
	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	(8R,9S,13S,14S,17R)-17-etinil-17-hidroxi-13-metil-6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-dodecahidro-3H-ciclopenta[a]fenantren-3-ona	296	-	-
	C ₂₀ H ₂₄ O ₃	(8R,9S,13S,14S,17R)-17-etinil-13-metil-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahidro-6H-ciclopenta[a]fenantren-2,3,17-triol	327	2.6	123 275 327
	C ₂₀ H ₂₄ O ₄	(8R,9S,13S,14S,17R)-17-etinil-13-metil-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahidro-6H-ciclopenta[a]fenantren 2,3,4,17-tetraol	347	7.7	187 209 347
	C ₁₉ H ₂₄ O ₆	Ácido (3R,3aS,5aS,9aR,9bS)-6-(carboxicarbonil)-3-etinil-3-hidroxi-3a-metildodecahidro-1H-ciclopenta[a]naftalen-7-carboxílico	348	13.8	229 251 348
	C ₂₀ H ₂₄ O ₇	Ácido 2-((3R,3aS,5aS,9aR,9bS,E)-7-(carboximetilen)-3-etinil-3,8-dihidroxi-3a-metildodecahidro-1H-ciclopenta[a]naftalen-6-il)-2-oxoacético	370	11.8	286 314 370
	C ₂₀ H ₂₂ O ₆	(8R,9S,13S,14S,17R)-17-etinil-13-metil-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahidro-6H-ciclopenta[a]fenantren-tetraol	364	4.8	343 365

	C ₂₀ H ₂₂ O ₃	(8S,9S,13S,14S,17R)-17-etinil-17-	310	3.3	128
		hidroxi-13-metil-			183
		4,6,7,8,9,13,14,15,16,17-			311
decahidro-1H-					
ciclopenta[a]fenantren-1,3(2H)-					
diona					

Los cromatogramas con los productos obtenidos de la degradación de EE2 se muestran a continuación:

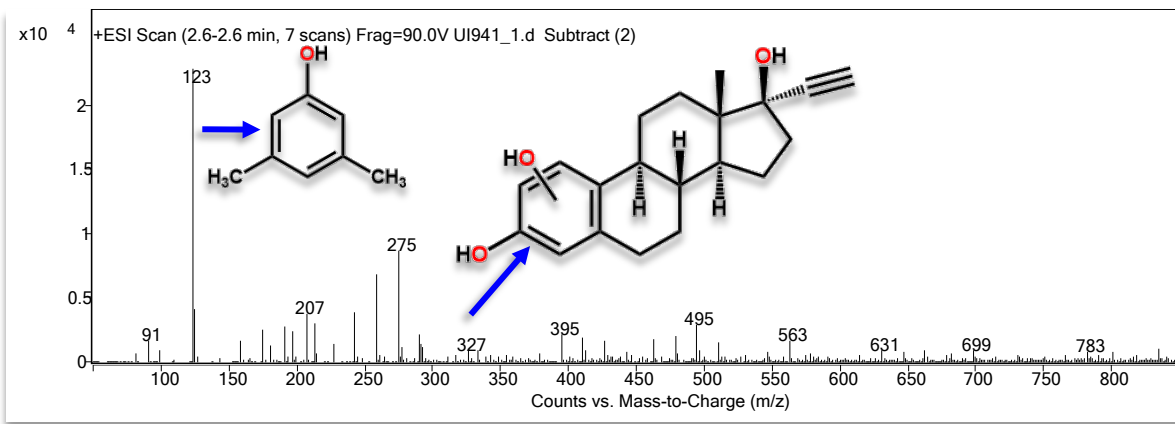


Figura 51. Cromatograma de producto de fragmentación de EE2 a un tiempo de retención de 2.6 minutos.

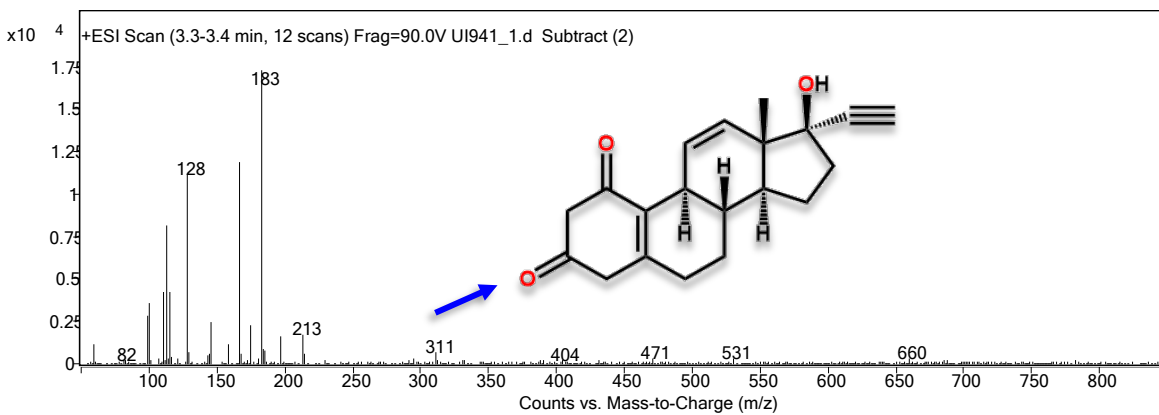


Figura 52. Cromatograma de producto de fragmentación de EE2 a un tiempo de retención de 3.3 minutos.

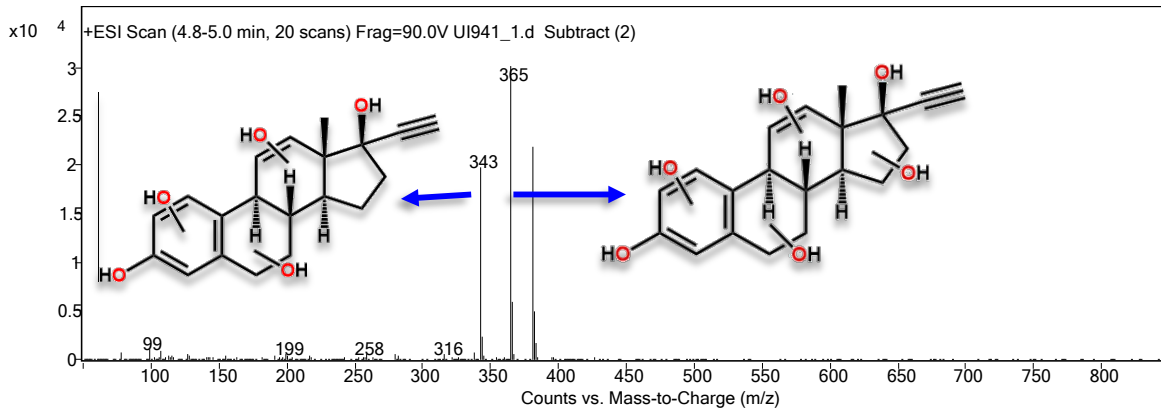


Figura 53. Cromatograma de producto de fragmentación de EE2 a un tiempo de retención de 4.8 minutos.

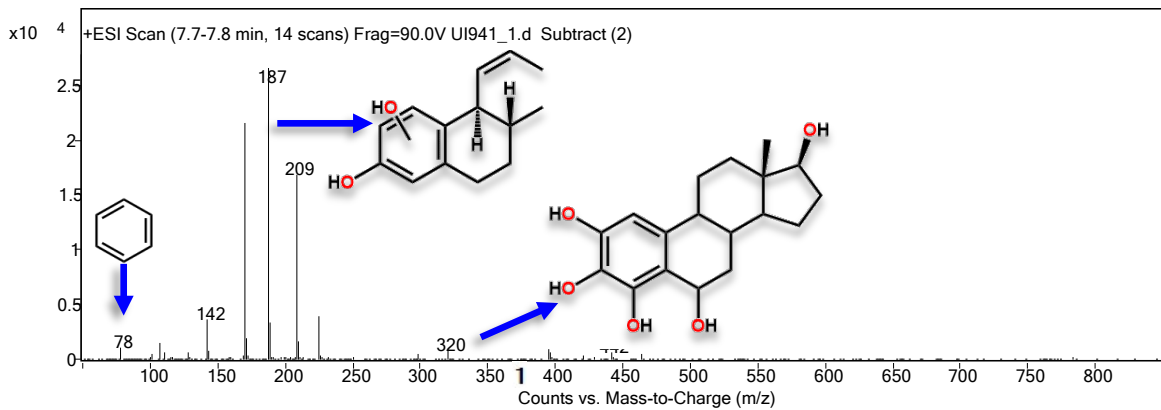


Figura 54. Cromatograma de producto de fragmentación de EE2 a un tiempo de retención de 7.7 minutos.

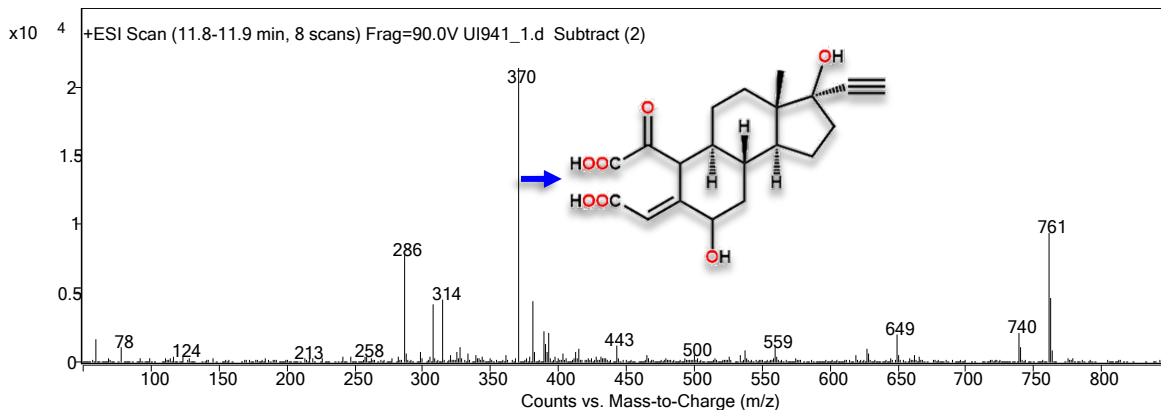


Figura 55. Cromatograma de producto de fragmentación de EE2 a un tiempo de retención de 11.8 minutos.

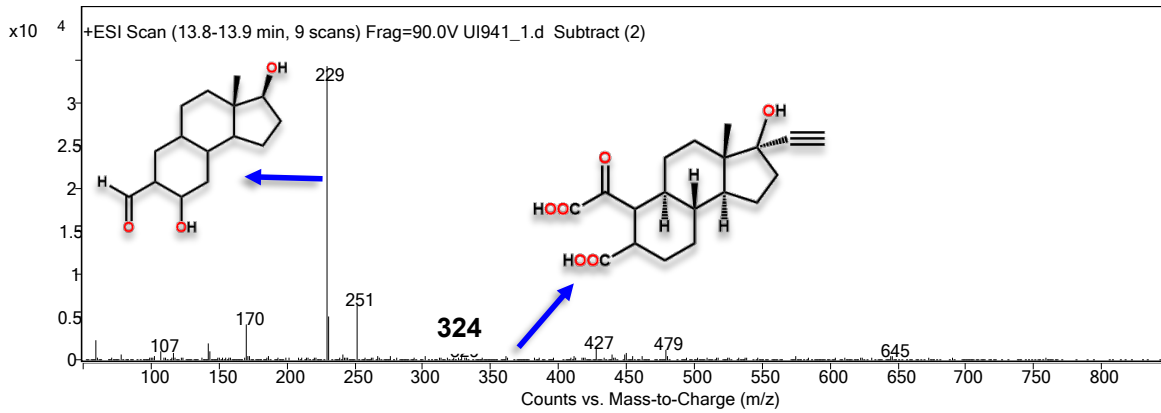


Figura 56. Cromatograma de producto de fragmentación de EE2 a un tiempo de retención de 13.8 minutos.

En la figura 57 se muestra el cromatograma donde el tiempo de retención de 2.4 minutos que indica la presencia de una sola molécula, también se observan señales de ruido, éstas son debidas la complejidad de la matriz del analito de interés. Con el espectro de masas se determinó la relación masa carga de la molécula observada a 2.4 minutos la cual se encuentra presente en 228 correspondiente al bisfenol A, las señales de 283 y 329 corresponden a estándares utilizados para la calibración del equipo (figura 59).

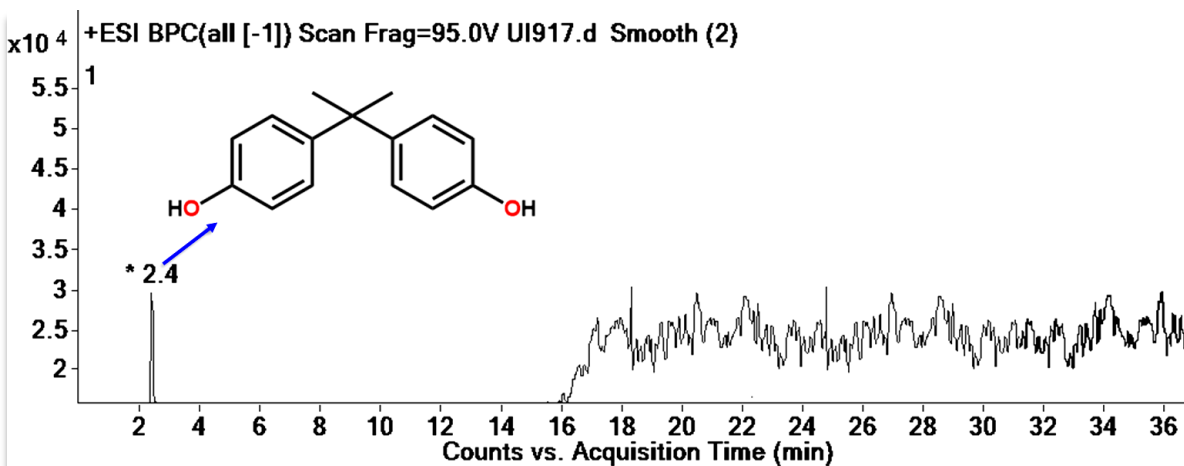


Figura 57. Cromatograma obtenido de muestra de biberón marca evenflo antes de la degradación.

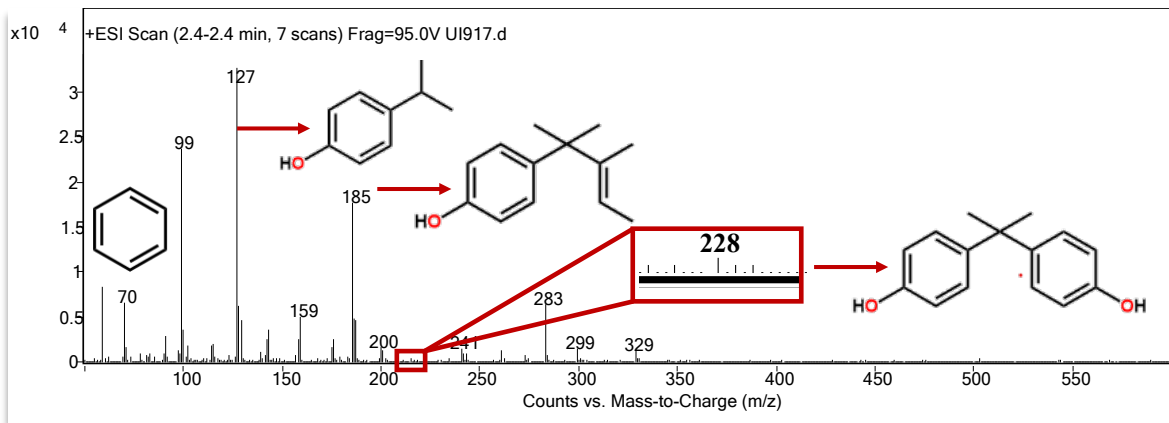


Figura 58. Relación masa-carga obtenido de la muestra de biberón marca evenflo para corroborar la presencia de bisfenol A antes de la degradación.

El mecanismo de degradación electrocatalítica del bisfenol A (BPA) involucra reacciones químicas impulsadas por la aplicación de una corriente eléctrica en presencia del electrodo modificado, generalmente de materiales como nanotubos de carbono funcionalizados con óxidos metálicos. Este proceso electroquímico facilita la oxidación y descomposición del BPA, un compuesto disruptor endocrino ampliamente presente en aguas residuales. A continuación, se presenta una descripción detallada de un posible mecanismo de degradación electrocatalítica de BPA:

El BPA al igual que el EE2, es adsorbido en la superficie del electrodo modificado, facilitando su interacción con los sitios activos (interacciones de Van der Waals, $\pi - \pi$ y otras fuerzas electrostáticas). La presencia de Fe_2O_3 aumenta la adsorción y proporciona sitios activos para las reacciones de esta forma se proporcionaron sitios de anclaje para el BPA, permitiendo la adsorción y activación del compuesto. Al aplicar una corriente eléctrica al electrodo, se induce la generación de especies reactivas, como radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) y oxígeno singlete, mediante procesos como la oxidación del agua o la reacción de Fenton en presencia de iones de hierro. Los radicales hidroxilos generados atacan los enlaces C-C y C-O en la estructura del BPA, estos ataques pueden resultar en la ruptura de los anillos fenólicos y enlaces carbono-oxígeno, lo que conduce a la formación de fragmentos más pequeños. Los productos intermedios generados durante la degradación incluyen fragmentos más pequeños del BPA, como fenol, acetona y ácido acético. Estos fragmentos son el

resultado de las reacciones de ruptura y oxidación de los enlaces carbono-carbono y carbono-oxígeno en la estructura del BPA. Los fragmentos intermedios resultantes pueden someterse a nuevas reacciones de oxidación y descomposición a medida que las especies reactivas continúan interactuando con la superficie del electrodo. Es por ello que en VDP se ven otras señales traslapadas y poco pronunciadas, pero esto es debido justamente a las especies reactivas que comienzan a formarse (ver Figura 60). La cuantificación de estos productos permite evaluar la eficiencia del proceso de degradación y proporciona información sobre los posibles caminos de reacción involucrados en la degradación electrocatalítica del BPA. Para corroborar que no encontraban presentes otras moléculas en el extracto obtenido del biberón evenflo, (esta matriz es más compleja en comparación con la muestra real de EE2) se analizó mediante cromatografía de líquidos de alta resolución acoplado a espectrometría de masas antes de la degradación.

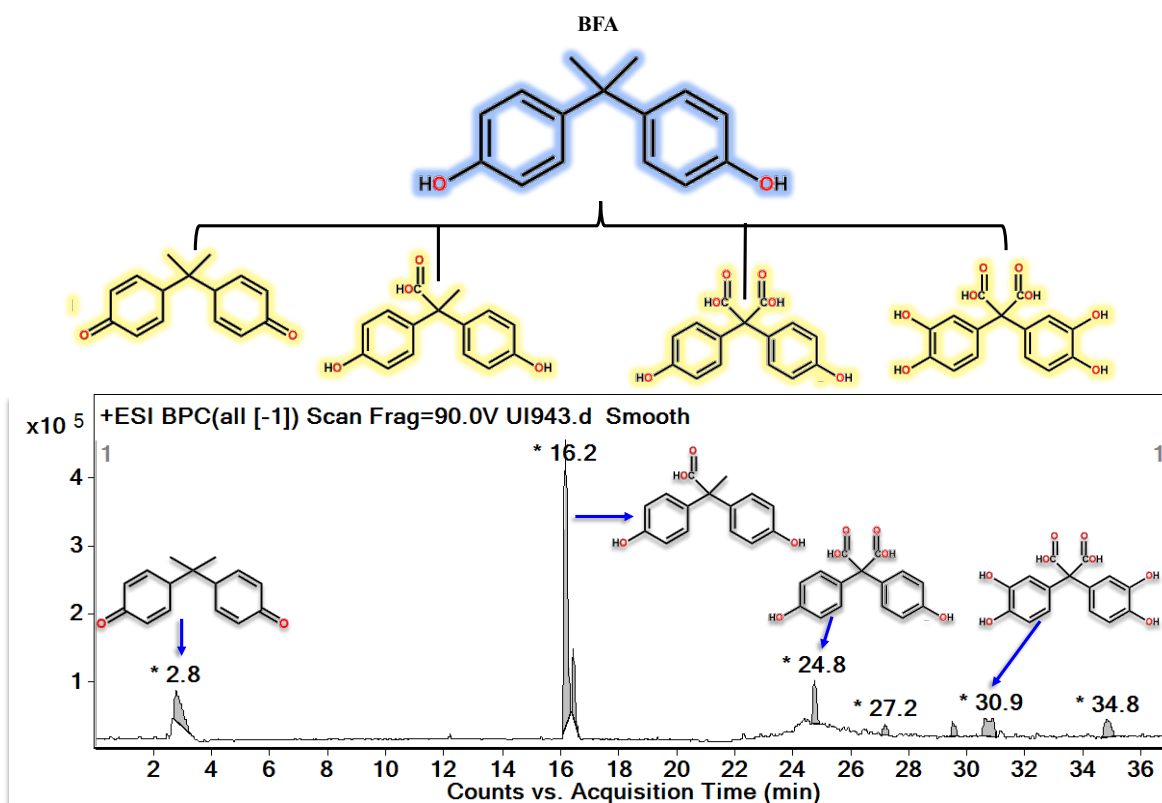
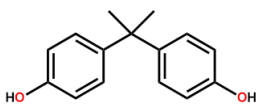
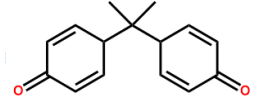
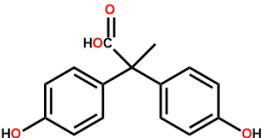
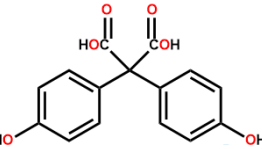
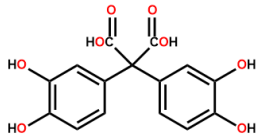


Figura 59. Productos de degradación de BPA obtenidos del proceso electrocatalítico con la técnica de cronoamperometría.

Tabla 14. Productos de degradación de BFA.

Molécula	Fórmula	Nombre	Relación m/z	RT (min)	Iones de fragmentación
	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	4,4'-(propano-2,2-diil) difenol	228	-	127 185 228
	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	4,4'-(propano-2,2-diil) bis (ciclohexa-2,5-dien-1-ona)	229	2.8	107 170 229
	C ₁₅ H ₁₄ O ₄	Ácido 2,2-bis (4-hidroxifenil) propanoico	258	16.4	149 245 258
	C ₁₅ H ₁₂ O ₆	Ácido 2,2-bis (4-hidroxifenil) malónico	289	24.7	124 149 205 289
	C ₁₅ H ₁₂ O ₈	Ácido 2,2-bis (3,4-dihidroxifenil) malónico	320	30.5	

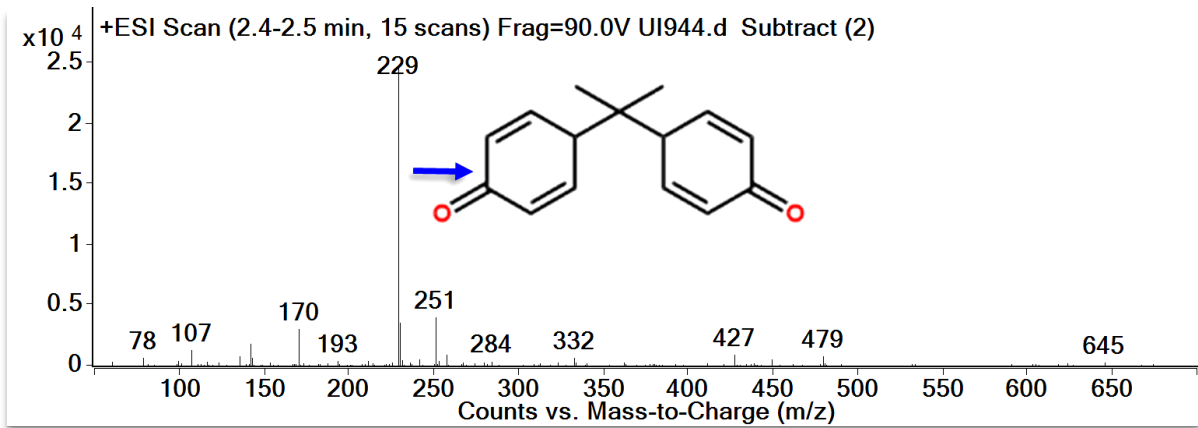


Figura 60. Cromatograma de producto de degradación de BFA a un tiempo de retención de 2.4 minutos.

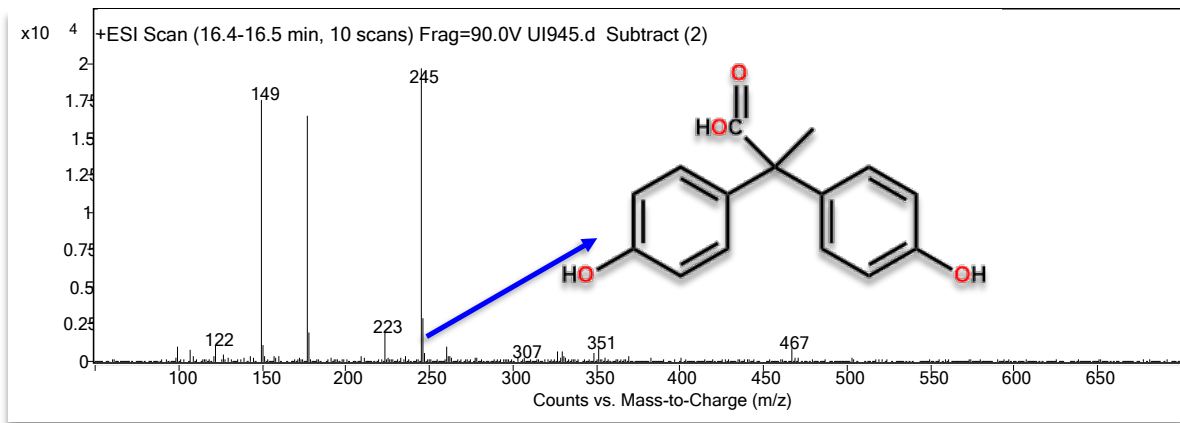


Figura 61. Cromatograma de producto de degradación de BFA a un tiempo de retención de 16.4 minutos.

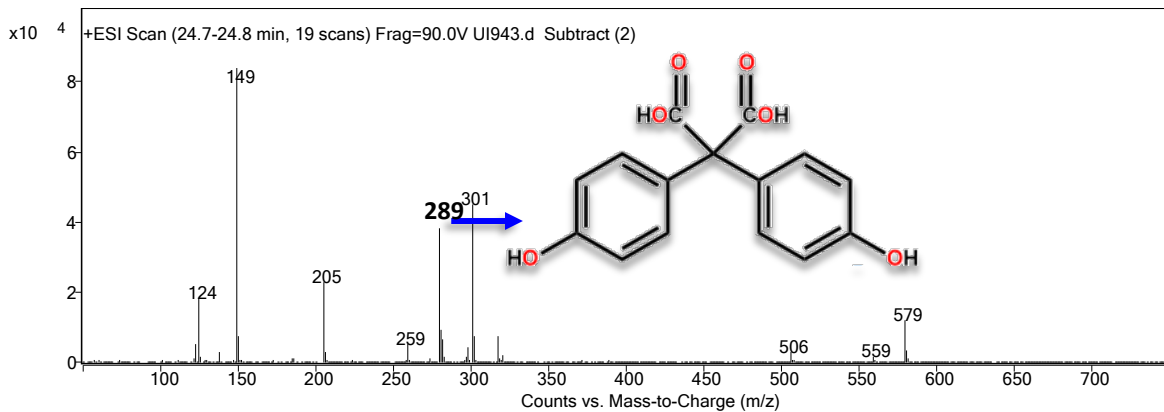


Figura 62. Cromatograma de producto de degradación de BFA a un tiempo de retención de 24.7 minutos.

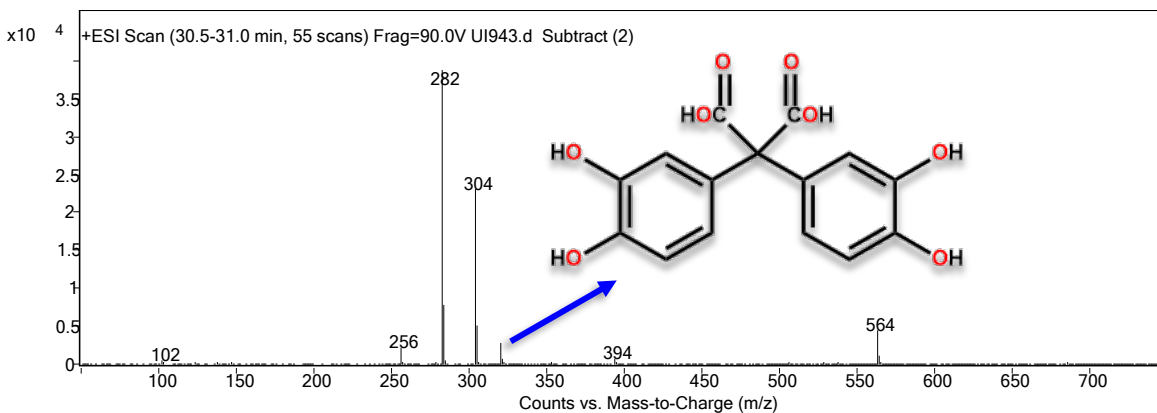


Figura 63. Cromatograma de producto de degradación de BFA a un tiempo de retención de 30.5 minutos.

La degradación electroquímica de compuestos contaminantes como el EE2 y el BFA utilizando los electrodos propuestos en esta investigación de nanotubos de carbono (MWCNT) decorados con óxido de hierro (Fe_2O_3 y Fe_3O_4) resultó ser un enfoque innovador y prometedor para abordar la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes en aguas residuales. Este proceso combina la electroquímica, la catálisis y la nanotecnología para degradar eficazmente estas sustancias perjudiciales. Los nanotubos de carbono son excelentes conductores eléctricos con una alta área superficial, lo que facilitó la transferencia de electrones durante las reacciones electroquímicas. Al decorarse con óxido de hierro, se mejoró su capacidad catalítica debido a las propiedades redox y de adsorción del óxido de hierro. Esta combinación permite una interacción eficaz entre el contaminante y el electrodo, aumentando la tasa de degradación. La degradación electroquímica se presenta como una alternativa más sostenible en contraste con los métodos químicos tradicionales, dado que no demanda la utilización de reactivos adicionales. Los nanotubos de carbono funcionalizados con óxido de hierro ejercen un eficiente papel catalizador, acelerando sustancialmente el proceso de degradación en comparación con otros enfoques. El 17α -etinilestradiol (EE2), un compuesto estrogénico que se halla presente en anticonceptivos y que puede incidir en la salud de los ecosistemas acuáticos, se somete a degradación electroquímica con el propósito de desvincular sus enlaces y minimizar su impacto ambiental. Paralelamente, el bisfenol, un componente común en plásticos y resinas, se descompone mediante procesos



electroquímicos con miras a reducir la liberación de bisfenol A (BPA), que ha sido asociado con potenciales efectos adversos para la salud humana. La presencia de compuestos como el EE2 y el BPA en aguas residuales puede tener efectos adversos en los ecosistemas acuáticos y la biodiversidad, puede causar alteraciones en la reproducción, desarrollo y comportamiento de los organismos acuáticos. La exposición humana a través del consumo de agua potable contaminada también es una preocupación, ya que estos compuestos pueden persistir en el medio ambiente y llegar a fuentes de agua utilizadas para el suministro de agua potable. La presencia de EE2 en muestras de orina y de BFA en biberones puede tener implicaciones tanto en la salud humana como en el medio ambiente acuático cuando se encuentran en aguas residuales. La degradación y eliminación efectiva de estos compuestos son esenciales para minimizar su impacto en la salud pública y la ecología acuática.



CAPÍTULO 7





7. Conclusiones

- ❖ Se logró la biosíntesis extracelular de nanopartículas de óxidos de hierro utilizando *Fusarium oxysporum* aislado de semillas de espinaca. Se observó que a mayor cantidad de inóculo el rendimiento en la producción de nanopartículas fue del 91% obteniendo una mezcla de Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ las cuales fueron caracterizadas mediante técnicas como DRX, FTIR, SEM, TEM y HRTEM, mostrando un tamaño entre 20 y 30 nm con una morfología esférica y aguja respectivamente.
- ❖ El electrodo de carbón vítreo modificado con la tinta MWCNT/ Fe_3O_4 mostró, un área electroactiva mayor ($1.14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) en comparación con el electrodo no modificado ($1.20 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$). Se mostró que el electrodo modificado, realiza un proceso completamente reversible para el ferricianuro produciendo altas corrientes anódicas y catódicas en comparación el electrodo de carbón vítreo.

El electrodo modificado con MWCNT/ Fe_3O_4 mostró una alta sensibilidad y selectividad hacia la detección de BFA y EE2 por el efecto sinérgico generado por la presencia de Fe_3O_4 en la superficie de los MWCNT, esto demuestra que el Fe_3O_4 mejora la capacidad de transferencia de electrones en el electrodo, por lo tanto, se obtuvo un valor de RCT de $2.65 \times 10^{-2} \text{ Ohm}$ para MWCNT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4 < 7.24 \times 10^{-2} \text{ Ohm}$ y para MWCNT $< 9.44 \times 10^{-2} \text{ Ohm}$. Utilizando la técnica DPV se logró la detección de BFA y EE2 en un rango de 10-1000 nM utilizando el electrodo modificado con MWCNT/ Fe_3O_4 , por el contrario, utilizando el electrodo sin presencia de la tinta electrocatalítica no fue posible detectar estos EDC.

El electrodo MWCNT/ Fe_3O_4 se puso aplicar en la detección de BFA en muestra de biberón obteniendo una concentración de 1110.4 nM, por otra parte, también se logró la detección de EE2 en muestras de orina humana obteniendo concentraciones de 50 nM, lo que demuestra la versatilidad de este nuevo electrodo hacia la detección de EDC en muestras complejas.

- ❖ El proceso de degradación utilizando el electrodo MWCNT/ Fe_3O_4 mostró ser una tecnología eficaz para la remoción de BFA y EE2 presentes en agua, obteniendo remociones mayores al 90% para ambos contaminantes. En la degradación de ambos





EDC el factor que más influye en el proceso es el tiempo de electrólisis, siendo de 80 minutos para BFA y de 100 minutos para EE2 como el valor óptimo de operación.

- ❖ Finalmente se acepta la hipótesis de, si se desarrolla un material eficiente para la degradación de bisfenol A (BFA) y α -etinilestradiol (EE2) con nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalización óxidos de hierro los cuales actuarán de manera selectiva para la detección y degradación de BFA y EE2; entonces, se podrá implementar dicho método para contribuir a la disminución de estos contaminantes en el medio ambiente.





Referencias

1. UNFCCC, The Paris Agreement. United Nations Framework Convention on Climate Change. 2015.
2. Robertson, M., *Sustainability principles and practice*. Second edition ed.; Taylor & Francis: 2017.
3. México, O., Agenda 2030. México: ONU México. Obtenido de <http://www.onu.org.mx/agenda-2030>: 2017.
4. Crini, G.; Lichtfouse, E. J. E. C. L., Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters* **2019**, *17* (1), 145-155.
5. Zhang, M.; Gu, J.; Liu, Y. J. B. t., Engineering feasibility, economic viability and environmental sustainability of energy recovery from nitrous oxide in biological wastewater treatment plant. *Environment international* **2019**, *282*, 514-519.
6. Bakar, S. N. H. A.; Hasan, H. A.; Mohammad, A. W.; Abdullah, S. R. S.; Haan, T. Y.; Ngteni, R.; Yusof, K. M. M. J. J. o. C. P., A review of moving-bed biofilm reactor technology for palm oil mill effluent treatment. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *171*, 1532-1545.
7. Dantie, M. M.; Hailemariam, R. H.; Woo, Y. C.; Park, K.-D.; Choi, J.-S. J. C., Membrane-based technologies for zero liquid discharge and fluoride removal from industrial wastewater. *Chemosphere* **2019**, *236*, 124288.
8. Carmona-Paredes, R. B.; Domínguez-Mora, R.; Arganis-Juárez, M. L.; Juan-Diego, E.; Mendoza-Ramírez, R.; Carrizosa-Elizondo, E., Use of evolutionary computation and guide curves to optimize the operating policies of a reservoir system established to supply drinking water. *Applied Water Science* **2023**, *13* (1), 2.
9. Špirić, J.; Salinas-Melgoza, M. A.; Merlo-Reyes, A.; Ramírez, M. I., Estimating the causal effect of forestry programs on forest recovery in a REDD+ priority area in Michoacán, Mexico. *Forest Policy Economics* **2023**, *146*, 102879.
10. Zhang, M.; Gu, J.; Liu, Y., Engineering feasibility, economic viability and environmental sustainability of energy recovery from nitrous oxide in biological wastewater treatment plant. *Bioresource technology* **2019**, *282*, 514-519.





11. Bakar, S. N. H. A.; Hasan, H. A.; Mohammad, A. W.; Abdullah, S. R. S.; Haan, T. Y.; Ngteni, R.; Yusof, K. M. M., A review of moving-bed biofilm reactor technology for palm oil mill effluent treatment. **2018**, *171*, 1532-1545.
12. Dantie, M. M.; Hailemariam, R. H.; Woo, Y. C.; Park, K.-D.; Choi, J.-S., Membrane-based technologies for zero liquid discharge and fluoride removal from industrial wastewater. *Chemosphere* **2019**, *236*, 124288.
13. Adesina, M. O.; Alfred, M. O.; Olorunnisola, C. G.; Olayanju, O. K.; Oladoja, N. A.; de Camargo, A. S.; Unuabonah, E. I., Green Chemistry Perspective as a Driver in the Removal of Endocrine Disruptive Chemicals from Water. In *Sustainable Agricultural Practices and Product Design*, ACS Publications: 2023; pp 101-122.
14. Overton, O. C.; Olson, L. H.; Majumder, S. D.; Shwiyyat, H.; Foltz, M. E.; Nairn, R. W., Wetland Removal Mechanisms for Emerging Contaminants. *Land* **2023**, *12* (2), 472.
15. Grinshpan, M.; Furman, A.; Dahlke, H. E.; Raveh, E.; Weisbrod, N., From managed aquifer recharge to soil aquifer treatment on agricultural soils: Concepts and challenges. *Agricultural Water Management* **2021**, *255*, 106991.
16. Alam, S.; Borthakur, A.; Ravi, S.; Gebremichael, M.; Mohanty, S. K., Managed aquifer recharge implementation criteria to achieve water sustainability. *Science of The Total Environment* **2021**, *768*, 144992.
17. Xiao, Y.; Han, D.; Currell, M.; Song, X.; Zhang, Y., Review of Endocrine Disrupting Compounds (EDCs) in China's water environments: Implications for environmental fate, transport and health risks. *Water Research* **2023**, 120645.
18. Estrada-Arriaga, E. B.; Mijaylova-Nacheva, P.; Moeller-Chavez, G.; Mantilla-Morales, G.; Ramírez-Salinas, N.; Sánchez-Zarza, M. J. I., investigación y tecnología, Presencia y tratamiento de compuestos disruptores endócrinos en aguas residuales de la Ciudad de México empleando un biorreactor con membranas sumergidas. **2013**, *14* (2), 275-284.
19. du Plessis, M.; Fourie, C.; Stone, W.; Engelbrecht, A.-M., The impact of endocrine disrupting compounds and carcinogens in wastewater: Implications for breast cancer. *Biochimie* **2023**.
20. Di Pietro, G.; Forcucci, F.; Chiarelli, F., Endocrine disruptor chemicals and Children's health. *International Journal of Molecular Sciences* **2023**, *24* (3), 2671.





21. Płotka-Wasyłka, J.; Mulkiewicz, E.; Lis, H.; Godlewska, K.; Kurowska-Susdorf, A.; Sajid, M.; Lambropoulou, D.; Jatkowska, N., Endocrine disrupting compounds in the baby's world-A harmful environment to the health of babies. *Science of The Total Environment* **2023**, *881*, 163350.
22. Barrios-Estrada, C.; de Jesús Rostro-Alanis, M.; Muñoz-Gutiérrez, B. D.; Iqbal, H. M.; Kannan, S.; Parra-Saldívar, R., Emergent contaminants: endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation—a review. *Science of the total environment* **2018**, *612*, 1516-1531.
23. Broseus, R.; Vincent, S.; Aboufadel, K.; Daneshvar, A.; Sauve, S.; Barbeau, B.; Prevost, M., Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research* **2009**, *43* (18), 4707-4717.
24. Ribeiro, C. d. L.; de Souza, J. R.; Pereira-da-Silva, M. A.; Santos Jr, V. O.; Paterno, L. G. J. T. J. o. P. C. C., Electrocatalytic oxidation of ethinyl estradiol by an iron oxide nanoparticle/nickel phthalocyanine supramolecular electrode. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124* (35), 19057-19069.
25. Feng, Y.; Wang, C.; Liu, J.; Zhang, Z., Electrochemical degradation of 17-alpha-ethinylestradiol (EE 2) and estrogenic activity changes. *Journal of Environmental Monitoring* **2010**, *12* (2), 404-408.
26. Berhe, R. N.; Kassahun, S. K.; Kang, J. W.; Lee, I.; Verma, M.; Kim, H., Performance evaluation of Fe₃O₄@ ACF-supported bio-electro Fenton system for simultaneous sewage treatment and methyl orange degradation. *J Materials Today Communications* **2023**, 106331.
27. Li, S.; Hua, T.; Yuan, C.-S.; Li, B.; Zhu, X.; Li, F. J. B. t., Degradation pathways, microbial community and electricity properties analysis of antibiotic sulfamethoxazole by bio-electro-Fenton system. **2020**, *298*, 122501.
28. Tang, Y.; Chen, Q.; Li, W.; Xie, X.; Zhang, W.; Zhang, X.; Chai, H.; Huang, Y., Engineering magnetic N-doped porous carbon with super-high ciprofloxacin adsorption capacity and wide pH adaptability. *Journal of hazardous materials* **2020**, *388*, 122059.
29. Malakootian, M.; Nasiri, A.; Asadipour, A.; Kargar, E., Facile and green synthesis of ZnFe₂O₄@ CMC as a new magnetic nanophotocatalyst for ciprofloxacin degradation from aqueous media. *Process Safety Environmental Protection* **2019**, *129*, 138-151.





30. Pan, Z.; Stemmler, E. A.; Cho, H. J.; Fan, W.; LeBlanc, L. A.; Patterson, H. H.; Amirbahman, A., Photocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in the presence of TiO₂-doped zeolite. *Journal of hazardous materials* **2014**, *279*, 17-25.
31. Pan, Z.; Stemmler, E. A.; Cho, H. J.; Fan, W.; LeBlanc, L. A.; Patterson, H. H.; Amirbahman, A., Photocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in the presence of TiO₂-doped zeolite. *ournal of hazardous materials* **2014**, *279*, 17-25.
32. Zhang, Z.; Feng, Y.; Liu, Y.; Sun, Q.; Gao, P.; Ren, N., Kinetic degradation model and estrogenicity changes of EE2 (17 α -ethinylestradiol) in aqueous solution by UV and UV/H₂O₂ technology. *Journal of hazardous materials* **2010**, *181* (1-3), 1127-1133.
33. da Silva Procópio, A. M.; Cais, T. A.; Da Silva, W. F.; Kondo, M. M.; Silva, F. S.; de Andrade, S. J., Remotion of the 17 α -Ethinylestradiol Hormone (EE2) by Biosorbent (*Arachis hypogaea*) in Aqueous Solutions: Validation of Analytical Methodology and Adsorption Study. *Ciência e Natura* **2020**, *42*, e11-e11.
34. López-Velázquez, K.; Guzmán-Mar, J. L.; Saldarriaga-Noreña, H. A.; Murillo-Tovar, M. A.; Villanueva-Rodríguez, M., Ecological Risk Assessment of Five Endocrine-Disrupting Compounds in Wastewater Treatment Plants from Monterrey, Mexico. **2021**.
35. Katsumata, H.; Kawabe, S.; Kaneco, S.; Suzuki, T.; Ohta, K., Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry* **2004**, *162* (2-3), 297-305.
36. Katsumata, H.; Taniguchi, M.; Kaneco, S.; Suzuki, T. J. C. C., Photocatalytic degradation of bisphenol A by Ag₃PO₄ under visible light. **2013**, *34*, 30-34.
37. Bechambi, O.; Jlaiel, L.; Najjar, W.; Sayadi, S.; Physics, Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of Ce–ZnO: Evolution of kinetics, toxicity and photodegradation mechanism. *Materials Chemistry* **2016**, *173*, 95-105.
38. Gao, B.; Lim, T. M.; Subagio, D. P.; Lim, T.-T., Zr-doped TiO₂ for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *375* (1), 107-115.
39. Tijani, J. O.; Fatoba, O. O.; Petrik, L. F., A review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: sources, effects, removal, and detections. *Water, Air, Soil Pollution* **2013**, *224*, 1-29.





40. Varma, K. S.; Tayade, R. J.; Shah, K. J.; Joshi, P. A.; Shukla, A. D.; Gandhi, V. G., Photocatalytic degradation of pharmaceutical and pesticide compounds (PPCs) using doped TiO₂ nanomaterials: A review. *Water-Energy Nexus* **2020**, *3*, 46-61.
41. Gurung, K.; Ncibi, M. C.; Thangaraj, S. K.; Jänis, J.; Seyedsalehi, M.; Sillanpää, M., Removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from real membrane bioreactor (MBR) effluents by photocatalytic degradation using composite Ag₂O/P-25 photocatalyst. *Separation Purification Technology* **2019**, *215*, 317-328.
42. Mathias, F. T.; Romano, R. M.; Sleiman, H. K.; de Oliveira, C. A.; Romano, M. A., Herbicide metolachlor causes changes in reproductive endocrinology of male wistar rats. *International Scholarly Research Notices* **2012**, *2012*.
43. Hodson, D. J.; Schaeffer, M.; Romanò, N.; Fontanaud, P.; Lafont, C.; Birkenstock, J.; Molino, F.; Christian, H.; Lockey, J.; Carmignac, D., Existence of long-lasting experience-dependent plasticity in endocrine cell networks. *Nature communications* **2012**, *3* (1), 605.
44. Refetoff, S.; Bassett, J. D.; Beck-Peccoz, P.; Bernal, J.; Brent, G.; Chatterjee, K.; De Groot, L. J.; Dumitrescu, A. M.; Jameson, J. L.; Kopp, P. A., Classification and proposed nomenclature for inherited defects of thyroid hormone action, cell transport, and metabolism. *Thyroid* **2014**, *24* (3), 407-409.
45. Vasamsetti, S. B.; Natarajan, N.; Sadaf, S.; Florentin, J.; Dutta, P., Regulation of cardiovascular health and disease by visceral adipose tissue-derived metabolic hormones. *The Journal of Physiology* **2023**, *601* (11), 2099-2120.
46. Arneith, B. M., The Impact of Krebs Cycle Intermediates on the Endocrine System and Immune System: A Comparison. *Endocrines* **2023**, *4* (1), 179-193.
47. Volpe, M.; Gallo, G.; Rubattu, S., Endocrine functions of the heart: from bench to bedside. *European Heart Journal* **2023**, *44* (8), 643-655.
48. Hinault, C.; Caroli-Bosc, P.; Bost, F.; Chevalier, N., Critical overview on endocrine disruptors in diabetes mellitus. *International Journal of Molecular Sciences* **2023**, *24* (5), 4537.
49. Raj, R.; Das, S.; Das, S.; Ghangrekar, M. M., Environmental aspects of endocrine disrupting compounds in the aquatic ecosystem and the application of electrochemical technologies for their abatement. *Groundwater for Sustainable Development* **2023**, 100905.







50. Dixit, A.; Ahammed, M. M., Use of modified biochar for removal of endocrine disrupting compounds from water and wastewater: A review. *Bioresource Technology Reports* **2023**, 101519.
51. El Moukhtari, F.; Martín-Pozo, L.; Zafra-Gómez, A., Strategies based on the use of microorganisms for the elimination of pollutants with endocrine-disrupting activity in the environment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2023**, 109268.
52. Ahn, C.; Jeung, E.-B., Endocrine-Disrupting Chemicals and Disease Endpoints. *International Journal of Molecular Sciences* **2023**, 24 (6), 5342.
53. Stojilković, N.; Radović, B.; Vukelić, D.; Curčić, M.; Miljaković, E. A.; Đorđević, A. B.; Baralić, K.; Marić, Đ.; Bulat, Z.; Đukić-Ćosić, D., Involvement of toxic metals and PCBs mixture in the thyroid and male reproductive toxicity: In silico toxicogenomic data mining. *Environmental Research* **2023**, 117274.
54. Thacharodi, A.; Hassan, S.; Hegde, T. A.; Thacharodi, D. D.; Brindhadevi, K.; Pugazhendhi, A., Water a major source of endocrine-disrupting chemicals: An overview on the occurrence, implications on human health and bioremediation strategies. *Environmental Research* **2023**, 116097.
55. Anway, M. D.; Skinner, M. K., Epigenetic transgenerational actions of endocrine disruptors. *Endocrinology* **2006**, 147 (6), s43-s49.
56. Sheehan, D. M.; Willingham, E.; Gaylor, D.; Bergeron, J. M.; Crews, D., No threshold dose for estradiol-induced sex reversal of turtle embryos: how little is too much? *Environmental Health Perspectives* **1999**, 107 (2), 155-159.
57. Kumar, V.; Sharma, N.; Sharma, P.; Pasrija, R.; Kaur, K.; Umesh, M.; Thazeem, B., Toxicity analysis of endocrine disrupting pesticides on non-target organisms: A critical analysis on toxicity mechanisms. *Toxicology Applied Pharmacology* **2023**, 474, 116623.
58. DICHLORODIPHENYLTRICHLOROETHANE, T. E. O., EARLY MATURATION OF GONADOTROPIN-RELEASING HORMONE SECRETION AND 2 SEXUAL PRECOCITY AFTER EXPOSURE OF INFANT FEMALE RATS 3 TO ESTRADIOL OR DICHLORODIPHENYLTRICHLOROETHANE 4. **2007**.
59. Kabir, E. R.; Rahman, M. S.; Rahman, I., A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental toxicology pharmacology* **2015**, 40 (1), 241-258.





60. Vom Saal, F. S.; Akingbemi, B. T.; Belcher, S. M.; Birnbaum, L. S.; Crain, D. A.; Eriksen, M.; Farabollini, F.; Guillette Jr, L. J.; Hauser, R.; Heindel, J. J. J. R. t., Chapel Hill bisphenol A expert panel consensus statement: integration of mechanisms, effects in animals and potential to impact human health at current levels of exposure. **2007**, *24* (2), 131-138.
61. Masuno, H.; Iwanami, J.; Kidani, T.; Sakayama, K.; Honda, K., Bisphenol a accelerates terminal differentiation of 3T3-L1 cells into adipocytes through the phosphatidylinositol 3-kinase pathway. *Toxicological Sciences* **2005**, *84* (2), 319-327.
62. Miyawaki, J.; Sakayama, K.; Kato, H.; Yamamoto, H.; Masuno, H.; thrombosis, Perinatal and postnatal exposure to bisphenol a increases adipose tissue mass and serum cholesterol level in mice. *Journal of atherosclerosis* **2007**, *14* (5), 245-252.
63. Grün, F.; Blumberg, B., Perturbed nuclear receptor signaling by environmental obesogens as emerging factors in the obesity crisis. *Reviews in Endocrine Metabolic Disorders* **2007**, *8*, 161-171.
64. Hugo, E. R.; Brandebourg, T. D.; Woo, J. G.; Loftus, J.; Alexander, J. W.; Ben-Jonathan, N., Bisphenol A at environmentally relevant doses inhibits adiponectin release from human adipose tissue explants and adipocytes. *Environmental health perspectives* **2008**, *116* (12), 1642-1647.
65. Lang, I. A.; Galloway, T. S.; Scarlett, A.; Henley, W. E.; Depledge, M.; Wallace, R. B.; Melzer, D., Association of urinary bisphenol A concentration with medical disorders and laboratory abnormalities in adults. *Jama* **2008**, *300* (11), 1303-1310.
66. Newbold, R. R.; Padilla-Banks, E.; Jefferson, W. N.; Heindel, J., Effects of endocrine disruptors on obesity. *International journal of andrology* **2008**, *31* (2), 201-208.
67. Monneret, C., What is an endocrine disruptor? *Comptes rendus biologies* **2017**, *340* (9-10), 403-405.
68. Aris, A. Z.; Shamsuddin, A. S.; Praveena, S. M., Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. *Environment international* **2014**, *69*, 104-119.
69. Almeida, Â.; Silva, M. G.; Soares, A. M.; Freitas, R., Concentrations levels and effects of 17 α -Ethinylestradiol in freshwater and marine waters and bivalves: A review. *Environmental research* **2020**, *185*, 109316.



- 
- 
70. Tiedeken, E. J.; Tahar, A.; McHugh, B.; Rowan, N., Monitoring, sources, receptors, and control measures for three European Union watch list substances of emerging concern in receiving waters—a 20 year systematic review. *Science of the Total Environment* **2017**, *574*, 1140-1163.
71. Ghazal, H., Systematic review on the occurrence of contraceptives in the aquatic environment. **2023**.
72. Narwal, N.; Katyal, D.; Kataria, N.; Rose, P. K.; Warkar, S. G.; Pugazhendhi, A.; Ghotekar, S.; Khoo, K. S., Emerging micropollutants in aquatic ecosystems and nanotechnology-based removal alternatives: A review. *Chemosphere* **2023**, 139945.
73. Rodríguez, A.; Rosal, R.; Perdigón, J.; Mezcua, M.; Agüera, A.; Hernando, M.; Letón, P.; Fernández-Alba, A.; García-Calvo, E., Ozone-based Technologies in Water and Wastewater Treatment, en Damià Barceló y Mira Petrovic. 2008.
74. Miklos, D. B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K. G.; Drewes, J. E.; Hübner, U. J. W. r., Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. *Water research* **2018**, *139*, 118-131.
75. Ike, I. A.; Linden, K. G.; Orbell, J. D.; Duke, M. J. C. E. J., Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *338*, 651-669.
76. Poyatos, J. M.; Muñoz, M.; Almecija, M.; Torres, J.; Hontoria, E.; Osorio, F. J. W., Air,; Pollution, S., Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water, Air, and Soil Pollution* **2010**, *205* (1-4), 187.
77. Kanakaraju, D.; Glass, B. D.; Oelgemöller, M. J. J. o. e. m., Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of environmental management* **2018**, *219*, 189-207.
78. Song, K.; Mohseni, M.; Taghipour, F., Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review. *Water research* **2016**, *94*, 341-349.
79. Song, K. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection by multiple wavelengths and pulsed irradiation. University of British Columbia, 2018.



80. Oh, B.-T.; Seo, Y.-S.; Sudhakar, D.; Choe, J.-H.; Lee, S.-M.; Park, Y.-J.; Cho, M. J. J. o. H. m., Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O₃/H₂O₂ & UV/H₂O₂). **2014**, *279*, 105-110.
81. Lee, M.; Merle, T.; Rentsch, D.; Canonica, S.; Von Gunten, U. J. E. s.; technology, Abatement of polychoro-1, 3-butadienes in aqueous solution by ozone, UV photolysis, and advanced oxidation processes (O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂). *Environmental science & technology* **2017**, *51* (1), 497-505.
82. Moreira, C. G.; de Souza, L. C.; Castor Neto, T. C.; Gomes, G.; Bila, D. M.; Fonseca, F. V., Combined reverse osmosis and UV/H₂O₂ treatment of aqueous solutions of bisphenol A and 17 α -ethinylestradiol: assessment of estrogenic activity. *Environmental Technology* **2023**, *44* (20), 3108-3120.
83. Xu, Y.; Lin, Z.; Zhang, H. J. C. E. J., Mineralization of sucralose by UV-based advanced oxidation processes: UV/PDS versus UV/H₂O₂. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *285*, 392-401.
84. Song, K.; Mohseni, M.; Taghipour, F. J. W. r., Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review. *Water research* **2016**, *94*, 341-349.
85. Crini, G.; Lichtfouse, E., Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters* **2019**, *17*, 145-155.
86. Dewil, R.; Mantzavinos, D.; Poullos, I.; Rodrigo, M. A., New perspectives for advanced oxidation processes. *Journal of environmental management* **2017**, *195*, 93-99.
87. Chaplin, B. P. J. E. S. P.; Impacts, Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes & Impacts* **2014**, *16* (6), 1182-1203.
88. Boczkaj, G.; Fernandes, A., Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical engineering journal* **2017**, *320*, 608-633.
89. Sirés, I.; Brillas, E.; Oturan, M. A.; Rodrigo, M. A.; Panizza, M. J. E. S.; Research, P., Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research* **2014**, *21* (14), 8336-8367.





90. Qin, X.; Wang, K.; Cao, P.; Su, Y.; Chen, S.; Yu, H.; Quan, X., Highly efficient electro-Fenton process on hollow porous carbon spheres enabled by enhanced H₂O₂ production and Fe²⁺ regeneration. *Journal of Hazardous Materials* **2023**, *446*, 130664.
91. Nidheesh, P. V.; Ganiyu, S. O.; Martínez-Huitle, C. A.; Mousset, E.; Olvera-Vargas, H.; Trellu, C.; Zhou, M.; Oturan, M. A., Recent advances in electro-Fenton process and its emerging applications. *Critical Reviews in Environmental Science Technology* **2023**, *53* (8), 887-913.
92. Nidheesh, P. V.; Ganiyu, S. O.; Martínez-Huitle, C. A.; Mousset, E.; Olvera-Vargas, H.; Trellu, C.; Zhou, M.; Oturan, M. A., Recent advances in electro-Fenton process and its emerging applications. *Critical Reviews in Environmental Science Technology* **2023**, *53* (8), 887-913.
93. Mohmmad, A.; Hamed Mosavian, M. T.; Haddad Khodaparast, M. H., Electro-Fenton technology for dairy wastewater treatment. *International Journal of Environmental Science* **2023**, 1-8.
94. Shokri, A.; Nasernejad, B., Treatment of spent caustic wastewater by electro-Fenton process: Kinetics and cost analysis. *Process Safety Environmental Protection* **2023**, *172*, 836-845.
95. Ghenciu, A. F., Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. *Current opinion in solid state materials science* **2002**, *6* (5), 389-399.
96. Rahimpour, M. R.; Jafari, M.; Iranshahi, D. J. A. e., Progress in catalytic naphtha reforming process: A review. **2013**, *109*, 79-93.
97. Yamamoto, K.; Oyaizu, K.; Tsuchida, E., Catalytic Cycle of a Divanadium Complex with Salen Ligands in O₂ Reduction: Two-Electron Redox Process of the Dinuclear Center (salen= N, N'-Ethylenebis (salicylideneamine)). *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (50), 12665-12672.
98. He, H.; Yue, Q.; Ma, Q.; Yang, X.; Zhan, J.; Liu, F.; Liao, Z.; Guo, Z.; Huang, B.; Pan, X., A novel photoelectrocatalytic reactor with Fenton-like BiFeO₃-TNTAs electrode for treatment of reclaiming water. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2023**, *11* (3), 110030.





99. He, H.; Yue, Q.; Ma, Q.; Yang, X.; Zhan, J.; Liu, F.; Liao, Z.; Guo, Z.; Huang, B.; Pan, X., Photoelectrocatalytic Purification System is an Efficient Technology for Reclaiming Wastewater Treatment. *Available at SSRN 4343317*.
100. Vensaus, P.; Liang, Y.; Illia, G. S.; Ansermet, J.-P.; Lingenfelder, M., CAMPOS MAGNÉTICOS EN ELECTROCATÁLISIS: EFECTO EN EL TRANSPORTE DE MASA. *Libro de Resúmenes XXIII CAFQI 2023*.
101. Alonso-Vante, N., *Electroquímica y Electrocatálisis Vol. I: Materiales: Aspectos fundamentales y Aplicaciones Vol. II: Técnicas de Investigación Aplicada a Sistemas Electroquímicos in situ y ex situ*. 2003.
102. Peláez, E.; Valdés, M.; Gonzalez, E. R., Características cinéticas de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en el electrodo de aleación Ni-Fe. *Revista CENIC. Ciencias Químicas* **2005**, 36 (2), 89-92.
103. Becker, M. D.; Nieto, F. R.; Cuscueta, D. J.; Salva, H. R.; Ghilarducci, A. A.; Visintin, A., Estudio del Desprendimiento de Oxígeno en Electrodo de Hidróxidos de Níquel en Celdas Prototipos Ni-MHx. *Revista Tecnología y Ciencia* **2012**, (20), 50-57.
104. González-Huerta, R. d. G.; Leyva, M. A.; Solorza-Feria, O., Estudio comparativo de la reducción electrocatalítica de oxígeno sobre rutenio y su desempeño en una celda de combustible con membrana polimérica. *Revista de la sociedad química de México* **2004**, 48 (1), 01-06.
105. Sandoval, A. P., Reacciones electroquímicas modelo en la interfaz líquido iónico-electrodo monocristalino de platino. **2015**.
106. Albarrán-Zavala, E., El potencial redox y la espontaneidad de las reacciones electroquímicas. *Latin-American Journal of Physics Education* **2008**, 2 (3), 32.
107. Vayenas, C. G.; Bebelis, S.; Yentekakis, I.; Lintz, H.-G., Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity: a status report. *Catalysis today* **1992**, 11 (3), 303-438.
108. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., Fundamentals and applications. *Electrochemical methods* **2001**, 2 (482), 580-632.
109. Rivera, J.; Garcia-Garcia, R.; Orozco, G. In *EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE RENIO METÁLICO EN HCL CON Y SIN METANOL EM-06*, Memorias del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de, 2021.





110. Marmolejo, L. J.; Rodríguez, S. P.; de Oca Yemha, M. M.; Pardavé, M. P.; Romo, M. R.; Mejía, A. E.; Huerta, M. M.; Elorri, M. L., Bimetallic PdCo and PdFe electrocatalysts for the electrochemical oxidation of formica acid. *Boletín del Grupo Español del Carbón* **2019**, (53), 8-12.
111. Parte, I.; Ortíz, R.; Martínez, Y.; Hernández, R., TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS.
112. Perales-Rondón, J. V.; Solla-Gullón, J.; Herrero, E.; Sánchez-Sánchez, C. M. J. A. C. B. E., Enhanced catalytic activity and stability for the electrooxidation of formic acid on lead modified shape controlled platinum nanoparticles. **2017**, *201*, 48-57.
113. Chimeo Sánchez, A. A.; Reyes, P. Degradación electroquímica de ciprofloxacino en un reactor de flujo tipo filtro prensa FM01-LC equipado con electrodos de Diamante Dopado con Boro (DDB). 2022.
114. Zavaleta Avendaño, J. Mineralización de cloroquina en un reactor de flujo electroquímico equipado con electrodos de diamante dopado con boro (DDB): Optimización convexa y método de superficie de respuesta. 2023.
115. Sampedro Ortiz, J. D. Optimización de un método por cronoamperometría para la cuantificación de peróxido de hidrógeno en suspensiones celulares de semillas de Theobroma Cacao estresadas con iones Cd (II). PUCE-Quito, 2022.
116. Lovrić, M.; Osteryoung, J., Theory of differential normal pulse voltammetry. *Electrochimica Acta* **1982**, *27* (7), 963-968.
117. Osteryoung, J. G.; Schreiner, M. M., Recent advances in pulse voltammetry. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1988**, *19* (sup1), S1-S27.
118. Valencia Garcia, M. E., Desarrollo de fotoelectrodos de delafosita (CuFeO₂) para la fotoelectrólisis del agua. **2023**.
119. Lopez, C. M.; Baltodano, F. M.; Gutierrez, G. V. In *Estudio del efecto de la electrodeposición de iones de Ag y Cu en superficies previamente modificadas de acero AISI 304 sobre su susceptibilidad de inhibición antimicrobiana*, 4to Congreso Internacional de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, 2023.
120. Heerman, L.; Tarallo, A., Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth. *Journal of Electroanalytical chemistry* **1999**, *470* (1), 70-76.





121. Guillén Bas, E., Estudio espectro-electro-gravimétrico de films de PEDOT. **2022**.
122. Bhushan, B., Introduction to nanotechnology. *Springer handbook of nanotechnology* **2017**, 1-19.
123. Manara, A., Le nanotecnologie: database terminografico inglese-cinese (terminologia di base 2). **2012**.
124. Drexler, K. E., Nanotechnology: from Feynman to funding. *Bulletin of Science, Technology Society* **2004**, 24 (1), 21-27.
125. Bondarenko, O.; Juganson, K.; Ivask, A.; Kasemets, K.; Mortimer, M.; Kahru, A. J. A. o. t., Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review. *Archives of toxicology* **2013**, 87 (7), 1181-1200.
126. Shatkin, J. A., *Nanotechnology: health and environmental risks*. Second edition ed.; Crc Press: 2017.
127. Olvera, R. C.; Silva, S. L.; Robles-Belmont, E.; Lau, E. Z. J. R.-E. T., Review of nanotechnology value chain for water treatment applications in Mexico. **2017**, 3 (1), 1-11.
128. Kharisov, B. I.; Rasika Dias, H. V.; Kharissova, O. V.; Manuel Jiménez-Pérez, V.; Olvera Pérez, B.; Muñoz Flores, B., Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications. *RSC Advances* **2012**, 2 (25), 9325-9358.
129. Gehrke, I.; Geiser, A.; Somborn-Schulz, A. J. N., science; applications, Innovations in nanotechnology for water treatment. **2015**, 8, 1.
130. Rickerby, D.; Morrison, M., Nanotechnology and the environment: A European perspective. *Science Technology of Advanced Materials* **2007**, 8 (1-2), 19.
131. Stander, L.; Theodore, L., Environmental implications of nanotechnology—an update. *International journal of environmental research public health* **2011**, 8 (2), 470-479.
132. Pathakoti, K.; Manubolu, M.; Hwang, H.-M., Nanotechnology applications for environmental industry. In *Handbook of nanomaterials for industrial applications*, Elsevier: 2018; pp 894-907.
133. Malar, C. G.; Sathya, K.; Rajalakshmi, S.; Lakshmi, P. R., A critical analysis of the nanotechnology-based approach in textile wastewater treatment. *Nanotechnology for Environmental Engineering* **2023**, 1-14.





134. Ahmad, M.; Yousaf, M.; Bhatti, I. A.; Farooq, W. U.; Mohsin, M.; Mazher, A.; Mahmood, N., Mediation of Nanotechnology and Biotechnology: An Emerging Pathway for the Treatment of Environmental Pollution. In *Handbook of Green and Sustainable Nanotechnology: Fundamentals, Developments and Applications*, Springer: 2023; pp 1-44.
135. Tuček, J.; Sofer, Z.; Bouša, D.; Pumera, M.; Holá, K.; Malá, A.; Poláková, K.; Havrdová, M.; Čépe, K.; Tomanec, O. J. N. c., Air-stable superparamagnetic metal nanoparticles entrapped in graphene oxide matrix. *Nature communications* **2016**, *7*, 12879.
136. Jaison, A.; Mohan, A.; Lee, Y.-C., Recent Developments in Photocatalytic Nanotechnology for Purifying Air Polluted with Volatile Organic Compounds: Effect of Operating Parameters and Catalyst Deactivation. *Catalysts* **2023**, *13* (2), 407.
137. Saxena, J.; Singh, A.; Jyoti, A., *Nanobiotechnology: Principles and Applications*. Bentham Science Publishers: 2023.
138. Gericke, M.; Pinches, A., Biological synthesis of metal nanoparticles. *Hydrometallurgy* **2006**, *83* (1-4), 132-140.
139. Bernela, M.; Seth, M.; Kaur, N.; Sharma, S.; Pati, P. K., Harnessing the potential of nanobiotechnology in medicinal plants. *Industrial Crops Products* **2023**, *194*, 116266.
140. Ansari, M. K. A.; Unal, B. T.; Javad, S.; Vardar, F.; Ansari, A. A.; Ozturk, M.; Iqbal, M., Application of Nanobiotechnology in Enabling Plants to Overcome Water-logging Stress: A Review.
141. Li, X.; Xu, H.; Chen, Z.-S.; Chen, G., Biosynthesis of nanoparticles by microorganisms and their applications. *Journal of nanomaterials* **2011**, *2011*, 1-16.
142. Hasan, S. J. R. J. R. S., A review on nanoparticles: their synthesis and types. **2015**, 2277, 2502.
143. Roh, Y.; Moon, H.-S., Microbial synthesis of cobalt-substituted magnetite nanoparticles by iron reducing bacteria. *Journal of the Mineralogical Society of Korea* **2001**, *14* (2), 111-118.
144. Liu, X.; Feng, C.; Bi, N.; Sun, Y.; Fan, J.; Lv, Y.; Jin, C.; Wang, Y.; Li, C., Synthesis and electromagnetic properties of Fe₃S₄ nanoparticles. *J Ceramics International* **2014**, *40* (7), 9917-9922.





145. Dameron, C.; Reese, R.; Mehra, R.; Kortan, A.; Carroll, P.; Steigerwald, M.; Brus, L.; Winge, D., Biosynthesis of cadmium sulphide quantum semiconductor crystallites. *Nature* **1989**, *338* (6216), 596-597.
146. Mukherjee, P.; Senapati, S.; Mandal, D.; Ahmad, A.; Khan, M. I.; Kumar, R.; Sastry, M., Extracellular synthesis of gold nanoparticles by the fungus *Fusarium oxysporum*. *ChemBioChem* **2002**, *3* (5), 461-463.
147. ABHILASH; Revati, K.; Pandey, B., Microbial synthesis of iron-based nanomaterials—A review. *Bulletin of Materials Science* **2011**, *34*, 191-198.
148. Krumov, N.; Perner-Nochta, I.; Oder, S.; Gotcheva, V.; Angelov, A.; Posten, C., Production of inorganic nanoparticles by microorganisms. *Chemical Engineering Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology* **2009**, *32* (7), 1026-1035.
149. Ahmad, A.; Senapati, S.; Khan, M. I.; Kumar, R.; Ramani, R.; Srinivas, V.; Sastry, M., Intracellular synthesis of gold nanoparticles by a novel alkalotolerant actinomycete, *Rhodococcus* species. *Nanotechnology* **2003**, *14* (7), 824.
150. Kowshik, M.; Deshmukh, N.; Vogel, W.; Urban, J.; Kulkarni, S. K.; Paknikar, K., Microbial synthesis of semiconductor CdS nanoparticles, their characterization, and their use in the fabrication of an ideal diode. *Biotechnology bioengineering* **2002**, *78* (5), 583-588.
151. Reith, F.; Lengke, M. F.; Falconer, D.; Craw, D.; Southam, G., The geomicrobiology of gold. *The ISME journal* **2007**, *1* (7), 567-584.
152. Kumar, S. A.; Ansary, A. A.; Ahmad, A.; Khan, M., Extracellular biosynthesis of CdSe quantum dots by the fungus, *Fusarium oxysporum*. *Journal of Biomedical Nanotechnology* **2007**, *3* (2), 190-194.
153. Kowshik, M.; Ashtaputre, S.; Kharrazi, S.; Vogel, W.; Urban, J.; Kulkarni, S. K.; Paknikar, K. M., Extracellular synthesis of silver nanoparticles by a silver-tolerant yeast strain MKY3. *Nanotechnology* **2002**, *14* (1), 95.
154. Bansal, V.; Poddar, P.; Ahmad, A.; Sastry, M., Room-temperature biosynthesis of ferroelectric barium titanate nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (36), 11958-11963.





155. Menzies, J.; Koch, C.; Seywerd, F., Additions to the host range of *Fusarium oxysporum* f. sp. *radicis-lycopersici*. *Plant disease* **1990**, *74* (8), 569-572.
156. Vásquez-Ramírez, L. M.; Castaño-Zapata, J. J. R. U. A.; Científica, D., Manejo integrado de la marchitez vascular del tomate [*Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici* (SACC.) WC SNYDER & HN HANSEN]:: una revisión. **2017**, *20* (2), 363-374.
157. Ascencio-Álvarez, A.; López-Benítez, A.; Borrego-Escalante, F.; Rodríguez-Herrera, S. A.; Flores-Olivas, A.; Jiménez-Díaz, F.; Gámez-Vázquez, A. J. J. R. m. d. f., Marchitez vascular del tomate: I. Presencia de razas de *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici* (Sacc.) Snyder y Hansen en Culiacán, Sinaloa, México. **2008**, *26* (2), 114-120.
158. Elliott, M. L. J. P., Marchitez vascular causada por *Fusarium oxysporum*. **2010**, *31* (especial), 366-375.
159. Torres, G. A. J. A. c., Algunos aspectos de los hongos del género *Fusarium* y de la especie *Fusarium oxysporum*. **2000**, *17* (1-3), 11-16.
160. Mishra, P. K.; Tewari, J. P.; Clear, R. M.; Turkington, T. K., Diversidad genética y recombinación en poblaciones de *Fusarium pseudograminearum* del oeste de Canadá. *International Microbiology* **2006**, *9* (1), 65-68.
161. Bentley, A.; Cromey, M.; Farrokhi-Nejad, R.; Leslie, J.; Summerell, B.; Burgess, L., *Fusarium* crown and root rot pathogens associated with wheat and grass stem bases on the South Island of New Zealand. *Australasian Plant Pathology* **2006**, *35*, 495-502.
162. Garcés Pilco, R. I. Repuesta del banano gros Michel AAAGroup a diferentes dosis de ozono en condiciones de aclimatación en vivero. Facultad de Ciencias Agrarias Universidad de Guayaquil, 2020.
163. Li, C.; Chen, S.; Zuo, C.; Sun, Q.; Ye, Q.; Yi, G.; Huang, B. J. E. J. o. P. P., The use of GFP-transformed isolates to study infection of banana with *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense* race 4. **2011**, *131*, 327-340.
164. Aarón, V. G. T.; Abraham, T. R. M.; Alfonso, L. O. C.; Alfonso, L. U. G.; Lorena, M. C.; Ignacio, M. M. J., 5.12 Caracterización morfológica de poblaciones de *Fusarium* SPP. En frijol (*Phaseolus vulgaris*) en Sinaloa. *Investigación en Ciencias Agrícolas*, 507.
165. Lu, W.; Shen, Y.; Xie, A.; Zhang, W., Green synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Magnetism Magnetic Materials* **2010**, *322* (13), 1828-1833.





166. Cai, Y.; Shen, Y.; Xie, A.; Li, S.; Wang, X., Green synthesis of soya bean sprouts-mediated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Magnetism Magnetic Materials* **2010**, *322* (19), 2938-2943.
167. Sun, J.; Zhou, S.; Hou, P.; Yang, Y.; Weng, J.; Li, X.; Li, M., Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of biomedical materials research Part A* **2007**, *80* (2), 333-341.
168. Hariani, P. L.; Faizal, M.; Setiabudidaya, D., Synthesis and properties of Fe₃O₄ nanoparticles by co-precipitation method to removal procion dye. *International Journal of Environmental Science Development* **2013**, *4* (3), 336.
169. Ganapathe, L. S.; Mohamed, M. A.; Mohamad Yunus, R.; Berhanuddin, D. D., Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles in biomedical application: From synthesis to surface functionalisation. *Magnetochemistry* **2020**, *6* (4), 68.
170. Wang, J.; Sun, J.; Sun, Q.; Chen, Q., One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles with improved magnetic properties. *Materials research bulletin* **2003**, *38* (7), 1113-1118.
171. Sahadevan, J.; Sojiya, R.; Padmanathan, N.; Kulathuraan, K.; Shalini, M.; Sivaprakash, P.; Muthu, S. E., Magnetic property of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanoparticle prepared by solvothermal process. *Materials Today: Proceedings* **2022**, *58*, 895-897.
172. Li, X.-M.; Xu, G.; Liu, Y.; He, T., Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles: Synthesis and application in water treatment. *Nanoscience Nanotechnology-Asia* **2011**, *1* (1), 14-24.
173. Nguyen, M. D.; Tran, H.-V.; Xu, S.; Lee, T. R., Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures, synthesis, magnetic properties, surface functionalization, and emerging applications. *Applied Sciences* **2021**, *11* (23), 11301.
174. Ghaemi, N.; Madaeni, S. S.; Daraei, P.; Rajabi, H.; Zinadini, S.; Alizadeh, A.; Heydari, R.; Beygzadeh, M.; Ghousivand, S., Polyethersulfone membrane enhanced with iron oxide nanoparticles for copper removal from water: Application of new functionalized Fe₃O₄ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *263*, 101-112.
175. Cusioli, L. F.; Quesada, H. B.; de Andrade, M. B.; Gomes, R. G.; Bergamasco, R., Application of a novel low-cost adsorbent functioned with iron oxide nanoparticles for the removal of triclosan present in contaminated water. *Microporous Mesoporous Materials*





2021, 325, 111328.

176. Shen, Y.; Tang, J.; Nie, Z.; Wang, Y.; Ren, Y.; Zuo, L., Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification. *Separation purification technology* **2009**, 68 (3), 312-319.

177. Yang, Y.; Liu, Y.; Song, L.; Cui, X.; Zhou, J.; Jin, G.; Boccaccini, A. R.; Virtanen, S., Iron oxide nanoparticle-based nanocomposites in biomedical application. **2023**.

178. Tai, V. C.; Che, H. X.; Kong, X. Y.; Ho, K. C.; Ng, W. M., Decoding iron oxide nanoparticles from design and development to real world application in water remediation. *Journal of Industrial Engineering Chemistry* **2023**.

179. Zokhtareh, R.; Rahimnejad, M.; Najafpour-Darzi, G.; Karimi-Maleh, H., A novel sensing platform for electrochemical detection of metronidazole antibiotic based on green-synthesized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Environmental Research* **2023**, 216, 114643.

180. Ahghari, M. R.; Amiri-Khamakani, Z.; Maleki, A., Synthesis and characterization of Se doped Fe₃O₄ nanoparticles for catalytic and biological properties. *Scientific Reports* **2023**, 13 (1), 1007.

181. Shahamatifard, F.; Rodrigue, D.; Park, K. W.; Frikha, S.; Mighri, F., Surface modification of MWCNT to improve the mechanical and thermal properties of natural rubber nanocomposites. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2023**, 101 (4), 1881-1896.

182. dos Anjos, E. G. R.; Brazil, T. R.; de Melo Morgado, G. F.; Montagna, L. S.; Braga, N. F.; Antonelli, E.; Marini, J.; Rezende, M. C.; Passador, F. R., Influence of MWCNT aspect ratio on the rheological, electrical, electromagnetic shielding, and mechanical properties of polycarbonate melt mixed nanocomposites. *Journal of Polymer Research* **2023**, 30 (2), 89.

183. Kumar, S.; Singh, A.; Tiwari, M., MWCNTs polymer nanocomposite with enhanced thermomechanical properties and electrical insulation for effective encapsulation. *Materials Research Express* **2023**, 10 (2), 025003.

184. Primo, C. R., Simulaciones de Dinámica Molecular de las Propiedades Mecánicas y Efectos de la Quiralidad en Nanotubos de Carbono de Pared Simple (SWCNTs): Una Revisión Exhaustiva.





185. Modica, R.; Benevento, E.; Colao, A., Endocrine-disrupting chemicals (EDCs) and cancer: New perspectives on an old relationship. *Journal of Endocrinological Investigation* **2023**, *46* (4), 667-677.
186. Sleszynski, N.; Osteryoung, J.; Carter, M., Arrays of very small voltammetric electrodes based on reticulated vitreous carbon. *Analytical Chemistry* **1984**, *56* (2), 130-135.
187. Stutts, K. J.; Kovach, P. M.; Kuhr, W. G.; Wightman, R. M., Enhanced electrochemical reversibility at heat-treated glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry* **1983**, *55* (9), 1632-1634.
188. Gileadi, E.; Kirowa-Eisner, E., Some observations concerning the Tafel equation and its relevance to charge transfer in corrosion. *Corrosion science* **2005**, *47* (12), 3068-3085.

