

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**DESARROLLO DE ELECTRODOS DE FIELTRO DE GRAFITO
MODIFICADOS CON PLATA: CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y
ELECTROQUÍMICA Y SU APLICACIÓN EN LA GENERACIÓN DE
PERÓXIDO DE HIDRÓGENO**

Tesis para optar el grado de Magíster en Química que presenta

JOSÉ PAUL MONTEZA BASALDÚA

Dirigido por

DR. MAYNARD JORGE KONG MORENO

Jurados

DR. SANTIAGO ELEODORO FLORES MERINO

DR. LUIS ORTEGA SAN MARTÍN

San Miguel, 2016

A mi madre y a mi padre.

A mis abuelos y sobrinos.

A Claudia.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a mi asesor Dr. Maynard Kong Moreno por haber aceptado este proyecto y por su apoyo en la realización y culminación del mismo.

A la Dra. Patricia Morales Bueno por el apoyo en la gestión del financiamiento para la presentación de este trabajo en el I Congreso Colombiano de Procesos Avanzados de Oxidación (I CCPAOx) realizado en la ciudad de Manizales, Caldas, Colombia, en septiembre del 2015.

A los miembros del jurado, Dr. Luis Ortega San Martín y Dr. Santiago Flores Merino por la revisión oportuna de este trabajo y por sus recomendaciones para la mejora del mismo.

Al Dr. Yves Coello De La Puente, por su apoyo para la realización de las micrografías por microscopía electrónica de barrido (SEM).

A la Lic. Milka Milka Cajahuanca Collao por el apoyo durante el análisis por espectrofotometría ultravioleta e infrarrojo.

Al Sr. Francisco Huamán y al Sr. Gilmer Barrantes por la gestión de los materiales y reactivos necesarios para este trabajo.

A los amigos que conocí durante la maestría, por las experiencias compartidas en estos dos años y quienes fueron un gran apoyo en todo momento.

Al Dr. Américo Cjuno Huanca y su esposa Mg. Edda Pacheco, por su amistad y consejos.

Por último agradecer al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCYTEC) por el apoyo mediante la beca de estudios, y también por el financiamiento para la presentación de este trabajo en el I CCPAOx.

RESUMEN

En la presente tesis, se reporta la modificación de electrodos de fieltro de grafito formando micropartículas de plata sobre su superficie mediante un método no electroquímico. Para ello se utilizó nitrato de plata amoniacal a concentraciones de 0,03; 0,1 y 0,2 M y se empleó como solución reductora glucosa 0,03; 0,1 y 0,2 M, respectivamente.

Los fieltros de grafito modificados fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y voltametría cíclica. Luego los fieltros fueron utilizados para generar peróxido de hidrógeno por electro-reducción del oxígeno en su superficie. Los fieltros modificados no mostraron una importante electroactividad para tal fin, a pesar de haber incrementado su área electroquímica tal como indican los voltamperogramas. Los fieltros modificados fueron utilizados para la degradación del para-nitrofenol por método electro-Fenton.

Palabras Clave: Electrosíntesis, fieltro de grafito, peróxido de hidrógeno, plata, reducción de oxígeno.

ABSTRACT

In the present work, we report the modification of graphite felt with micro-particles of silver by electroless reduction. We use silver nitrate of 0,03; 0,1 and 0,2 M; and glucose solutions of same concentration. The modified graphite felts were characterized by scanning electron microscope (SEM) and cyclic voltammetry. They were then used to generate hydrogen peroxide by electro-reduction of oxygen. They did not show an important electroactivity for such purpose, although their electrochemical area increased as shown by voltamperograms. Finally, the modified felts were used to degrade para-nitrophenol by electro-Fenton process.

Key Words: Electrosynthesis, graphite felt, hydrogen peroxide, oxygen reduction, silver.

INDICE GENERAL

	Página
I.- Introducción.....	9
II.- Objetivos.....	14
II.1.- Objetivo general.....	14
II.2.- Objetivos específicos.....	14
III.- Marco de referencia.....	15
III.1.- Filtro de grafito.....	15
III.1.1.- Generalidades.....	15
III.1.2.- Proceso de obtención del filtro de grafito.....	17
III.1.3.- Estructura del grafito.....	18
III.1.4.- Propiedades eléctricas del filtro de grafito.....	20
III.1.5.- Características superficiales del filtro de grafito.....	21
III.2.- Plata.....	22
III.2.1.- Generalidades.....	22
III.2.2.- Conductividad eléctrica de la plata.....	22
III.2.3.- Técnicas de deposición de partículas metálicas.....	23
III.3.- Peróxido de hidrógeno.....	24
III.3.1.- Proceso de síntesis.....	25
III.3.1.1.- El proceso de la antraquinona.....	26
III.3.1.2.- Síntesis directa.....	26
III.3.1.3.- Síntesis electroquímica.....	26
III.3.2.- Factores que afectan la electrosíntesis del peróxido de hidrógeno.....	27
III.3.2.1.- El filtro de grafito (FG) como cátodo.....	27
III.3.2.2.- Efecto del pH.....	29
III.3.2.3.- Efecto de la concentración del electrolito soporte.....	29
III.3.3.- Cálculo de la eficiencia de corriente.....	30
III.4.- Técnicas de caracterización.....	30
III.4.1.- Caracterización física.....	30
1) Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	30
III.4.2.- Caracterización electroquímica.....	31
1) Voltametría cíclica.....	31
III.5.- Degradación de para-nitrofenol.....	33
IV.- Hipótesis.....	34
V.- Metodología.....	35
V.1.- Reactivos, materiales y equipos utilizados.....	35
V.1.1.- Reactivos.....	35
V.1.2.- Materiales.....	35
V.1.3.- Equipos.....	36
V.2.- Modificación de los filtros.....	36
V.2.1.- Pre-tratamiento y tratamiento del filtro.....	36
V.3.- Caracterización.....	38
V.3.1.- Caracterización superficial.....	38
V.3.1.1.- Determinación del diámetro de partícula.....	38
V.3.1.2.- Comparación de diámetro de partícula debido al tiempo de reducción.....	38
V.3.1.3.- Comparación de diámetros de partícula debido a la concentración de nitrato de plata.....	39

V.3.2.-	Caracterización electroquímica.....	39
V.4.-	Generación de peróxido.....	39
V.5.-	Aplicación en la degradación de para-nitrofenol.....	40
VI.-	Resultados.....	41
VI.1.-	Pre-tratamiento del fieltro con ácido nítrico.....	41
VI.2.-	Caracterización superficial por microscopía electrónica de barrido de los fieltros modificados.....	41
VI.2.1.-	Microscopía electrónica de barrido del fieltro de grafito sin modificar.....	41
VI.2.2.-	Microscopía electrónica de barrido de los fieltros modificados con nitrato de plata 0,2 M....	42
VI.2.3.-	Microscopía electrónica de barrido de los fieltros modificados con nitrato de plata 0,1 M....	44
VI.2.4.-	Microscopía electrónica de barrido de los fieltros modificados con nitrato de plata 0,03 M...	46
VI.2.5	Comparación de diámetro de partícula debido al tiempo de reducción.....	49
VI.2.6	Diferencia de diámetros de partícula debido a la concentración de nitrato de plata.....	52
VI.3.-	Caracterización por voltamperometría cíclica.....	53
VI.3.1.-	Voltametría cíclica de los fieltros sin modificación.....	53
VI.3.2.-	Voltametría cíclica de los fieltros modificados con 0,2 M AgNO_3	54
VI.3.3.-	Voltametría cíclica de los fieltros modificados con 0,1 M AgNO_3	56
VI.3.4.-	Voltametría cíclica de los fieltros modificados con 0,03 M AgNO_3	58
VI.4.-	Generación de peróxido de hidrógeno.....	60
VI.5.-	Degradación de 4-nitrofenol.....	62
VII.-	Discusión de resultados.....	64
VII.1.-	Pre-tratamiento del fieltro con ácido nítrico.....	64
VII.2.-	Caracterización superficial por microscopía electrónica de barrido de los fieltros.....	65
VII.2.1.-	Microscopía electrónica de barrido del fieltro de grafito sin modificar.....	65
VII.2.2.-	Microscopía electrónica de barrido de los fieltros modificados con nitrato de plata.....	65
VII.2.2.1.-	Microscopía electrónica de barrido de los fieltros modificados con nitrato de plata 0,2 M....	65
VII.2.2.2.-	Microscopía electrónica de barrido de los fieltros modificados con nitrato de plata 0,1 M....	66
VII.2.2.3.-	Microscopía electrónica de barrido de los fieltros modificados con nitrato de plata 0,03 M...	66
VII.2.3.-	Comparación de diámetro de partícula debido al tiempo de reducción.....	67
VII.2.4.-	Diferencia de diámetros de partícula debido a la concentración de nitrato de plata.....	68
VII.3.-	Caracterización por voltamperometría cíclica.....	68
VII.3.1.-	Voltametría cíclica de los fieltros modificados con 0,2 M de AgNO_3	69
VII.3.2.-	Voltametría cíclica de los fieltros modificados con 0,1 M de AgNO_3	69
VII.3.3.-	Voltametría cíclica de los fieltros modificados con 0,03 M de AgNO_3	70
VII.4.-	Generación de peróxido.....	70
VII.5.-	Degradación de 4-nitrofenol.....	72
VIII.-	Conclusiones.....	74
IX.-	Recomendaciones.....	74
X.-	Bibliografía.....	75

INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Número de citaciones de distintos materiales usados como cátodo en proceso electro-Fenton entre el 2003 y 2011.....	11
Figura 2. Estructuras del poliacrilonitrilo.	16
Figura 3. Estructura polimérica de la celulosa.....	16
Figura 4. Tratamiento de la celulosa con hidróxido de sodio y disulfuro de carbono.....	16
Figura 5. Proceso de carbonización del poliacrilonitrilo.....	17
Figura 6. Proceso de grafitización de una fibra de PAN.....	18
Figura 7. Estructura cristalina del grafito.....	18
Figura 8. Ángulo formado por los orbitales híbridos sp^2	19
Figura 9. Interacciones de Van der Waals entre los planos del grafito.....	19
Figura 10. Reorganización de las bandas de energía conforme ocurre el proceso de grafitización.....	20
Figura 11. Imagen obtenida mediante SEM, de un fieltro de grafito basado en rayón.....	21
Figura 12. Imagen obtenida mediante SEM, de un fieltro de grafito basado en PAN.....	21
Figura 13. Diagrama sobre la teoría de bandas.....	23
Figura 14. Proceso de obtención del peróxido de hidrógeno mediante la antraquinona.....	26
Figura 15. Polarización anódica del fieltro de grafito en medio sulfúrico.....	28
Figura 16. Espectros de FT-IR obtenidos a distintos grados de oxidación del fieltro.....	29
Figura 17. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....	31
Figura 18. Barrido de potencial realizado en un experimento de voltametría cíclica.....	32
Figura 19. Voltamperograma cíclico obtenido para una solución de 6 mM de $K_3Fe(CN)_6$ y 1,0 M de KNO_3	32
Figura 20. Estructura molecular del 4-nitrofenol o para-nitrofenol.....	33
Figura 21. Diagrama de flujo para la modificación de los fieltros de grafito.....	36
Figura 22. Espectro IR, obtenido por la técnica de ATR; de los fieltros sin modificar.....	41
Figura 23. Micrografía SEM del fieltro de grafito sin modificar.....	41
Figura 24. Micrografías SEM de los fieltros de la serie AT.....	42
Figura 25. Distribución del diámetro de partículas obtenido de los fieltros de la serie AT.....	43
Figura 26. Micrografías SEM de los fieltros de la serie BT.....	44
Figura 27. Distribución del diámetro de partículas de los fieltros de la serie BT.....	45
Figura 28. Micrografías SEM de los fieltros de la serie BT.....	46
Figura 29. Distribuciones de los diámetros de partículas de la serie de fieltros CT.....	47
Figura 30. Correlación entre el tiempo de reducción y el diámetro de las partículas obtenidas para la serie de fieltros AT.....	49
Figura 31. Correlación entre el tiempo de reducción y el diámetro de las partículas obtenidas para la serie de fieltros BT.....	50
Figura 32. Correlación entre el tiempo de reducción y el diámetro de las partículas obtenidas para la serie de fieltros CT.....	51
Figura 33. Distribución del diámetro de partículas general en cada serie de fieltros (a) serie de fieltros AT.....	52
Figura 34. Curva voltamperométrica del fieltro de grafito sin modificar a 3 valores distintos de pH. Condiciones 0,05 M Na_2SO_4 , velocidad de barrido 10 mV/s y temperatura ambiente.....	53
Figura 35. Curva voltamperométrica de los fieltros AT1-AT5 a pH 3,7 y 10.....	54
Figura 36. Variación de la densidad de corriente en los fieltros de la serie AT.....	55
Figura 37. Curva voltamperométrica de los fieltros BT1-BT5 a pH 3, 7 y 10.....	56

Figura 38. Variación de la densidad de corriente en los fieltros modificados de la serie BT.....	57
Figura 39. Curva voltamperométrica de los fieltros CT1-CT5 a pH 3, 7 y 10.....	58
Figura 40. Variación de la densidad de corriente en los fieltros modificados de la serie CT.....	59
Figura 41. Comparación de la concentración de peróxido de hidrógeno.....	61
Figura 42. Seguimiento de la degradación del para-nitrofenol por UV-vis, utilizando un fieltro sin modificar, durante 120 minutos de tratamiento.....	62
Figura 43. Degradación de una solución de 25 mg/L de para-nitrofenol utilizando el fieltro AT5. Tiempo de electrólisis 120 minutos.....	62
Figura 44. Grupos funcionales obtenidos durante la oxidación de las fibras de grafito luego de la oxidación con ácido nítrico.....	64
Figura 45. Reducción electroquímica del p-nitrofenol hasta p-aminofenol.....	72
Figura 46. Producto de la degradación del p-nitrofenol por métodos electro-Fenton.....	73

INDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Propiedades físicas de la plata.....	22
Tabla 2. Propiedades físicas del peróxido de hidrógeno.....	24
Tabla 3. Potenciales de oxidación de un grupo de oxidantes.....	25
Tabla 4. Número de experimentos llevados a cabo en la modificación de los fieltros.....	37
Tabla 5. Parámetros de operación en la voltametría cíclica.....	39
Tabla 6. Parámetros aplicados en la degradación del para-nitrofenol.....	40
Tabla 7. Resumen de diámetros de partículas obtenidos mediante la microscopía electrónica de barrido.....	48
Tabla 8. Comparación de diámetros de partículas, por ANOVA, para la serie de fieltro AT.....	49
Tabla 9. Comparación de diámetros de partículas, por ANOVA, para la serie de fieltro BT.....	50
Tabla 10. Comparación de diámetros de partículas, por ANOVA, para la serie de fieltro CT.....	51
Tabla 11. Comparación entre los promedios de diámetros entre cada serie de fieltros.....	52
Tabla 12. Comparación entre los promedios de diámetros, por ANOVA; entre cada serie de fieltros.....	53
Tabla 13. Densidad de corriente obtenida en la región de reducción del oxígeno.....	53
Tabla 14. Resumen de densidades de corriente obtenidas en la serie de fieltros AT1-AT5 a pH 3, 7 y 10.....	55
Tabla 15. Resumen de densidades de corriente obtenidas en la serie de fieltros BT1-BT5 a pH 3, 7 y 10.....	57
Tabla 16. Resumen de densidades de corriente obtenidas en la serie de fieltros CT1-CT5 a pH 3, 7 y 10.....	59
Tabla 17. Concentración de peróxido de hidrógeno luego de una hora de electrólisis, a distintos valores de pH y electrolito soporte.....	60
Tabla 18. Eficiencia de corriente (%) para los distintos fieltros, luego de una hora de electrólisis, a distintos valores de pH y electrolito soporte.....	61
Tabla 19. Parámetros densidad de corriente, carga y moles de electrones transferidos.....	63

I.- INTRODUCCIÓN

La preocupación que existe a nivel mundial con respecto a la cantidad y calidad de agua potable disponible ha llevado a muchos investigadores a realizar denotados esfuerzos por estudiar y desarrollar tecnologías que permitan la eliminación de contaminantes en los cuerpos de agua. Muchos de estos contaminantes presentan una alta estabilidad frente a luz solar y al ataque de microorganismos (Brillas y col., 2009). Así mismo pueden ser agentes carcinogénicos y/o mutagénicos como los colorantes que provienen de la industria textil (Martínez-Huitile y col., 2009). También las aguas residuales de la industria farmacéutica pueden venir cargadas con los compuestos químicos que ellos emplean regularmente. Estos contaminantes son difícilmente eliminados en los tratamientos convencionales para potabilización del agua (Vieno y col., 2007) (Deblonde y col., 2011).

Los denominados procesos de oxidación avanzada (AOP de sus siglas en inglés) ofrecen prometedoras alternativas para la eliminación de los contaminantes orgánicos en efluentes antes de ser descargados sobre los cuerpos de agua receptores. Este tipo de tratamientos pueden producir la mineralización completa de los contaminantes, degradándolos hasta CO_2 , H_2O , y otros iones inorgánicos o tal vez hasta sustancias inocuas o biodegradables (Poyatos y col., 2010). Uno de los AOPs más utilizado es el proceso electro-Fenton, que consiste en la generación electroquímica del reactivo Fenton, el mismo que consiste en peróxido de hidrógeno, el cual se descompondrá en presencia de un catalizador, como el ión ferroso, formando ion hidroxilo y radical OH. Este último es altamente reactivo y, en consecuencia, es el responsable de la descomposición del contaminante (Poyatos y col., 2010). La búsqueda, diseño y preparación de materiales, que al ser empleados como cátodos incrementen la producción de peróxido de hidrógeno en este tipo de procesos, es un reto para muchos investigadores.

Para lograr la formación del peróxido de hidrógeno se han empleado electrodos a base de carbono, grafito, carbón vítreo reticulado, titanio, platino, acero inoxidable, etc.; además de sus modificaciones (Nidheesh & Gandhimathi, 2012). Hay también estudios donde emplean electrodos hechos a base de aleaciones de metales nobles (Pt, Au, Ag) con mercurio (Verdaguer-Casadevall y col., 2014). El uso de los metales nobles se debe a sus excelentes propiedades conductoras e inercia química.

En el 2012, Nidheesh y Gandhimathi realizó un estudio sobre los materiales que se usan como cátodo en los proceso electro-Fenton. De acuerdo al número de citas obtuvo la figura 1.

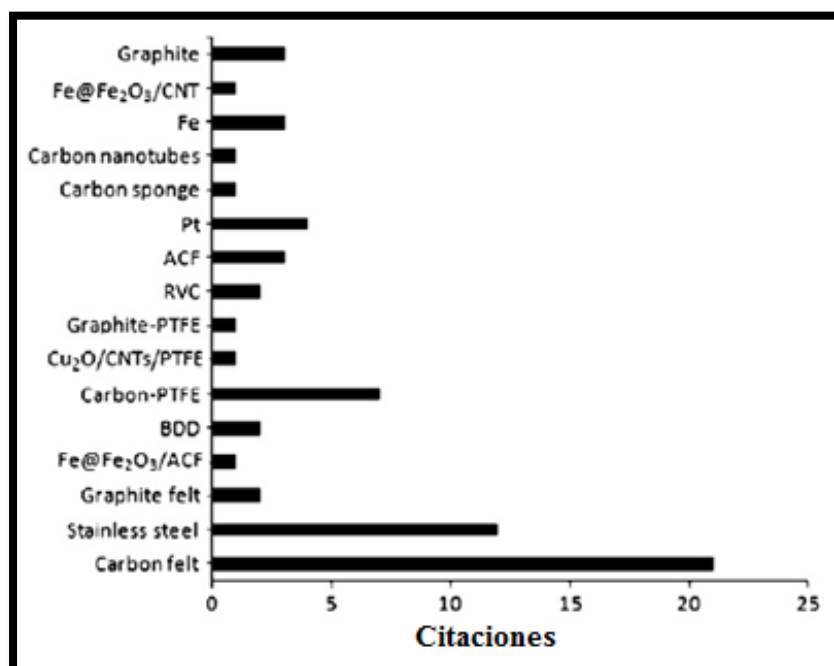


Figura 1. Número de citaciones de distintos materiales usados como cátodo en proceso electro-Fenton entre el 2003 y 2011(Gandhimathi & Nidheesh, 2012)

De la figura 1 podemos apreciar que uno de los materiales más citados entre el 2003 y el 2011, fue el fieltro de carbono; luego le sigue el acero inoxidable y en tercer lugar el carbón-PTFE (PTFE = politetrafluoroetileno). El cuarto en importancia es el platino. El fieltro de grafito está en una posición relegada a pesar de tener importantes propiedades conductoras de electricidad y ser también un material relativamente económico.

El fieltro de grafito es un material que se obtiene, principalmente, a partir de las fibras de poliacrilonitrilo (PAN) o rayón. El material de partida es sometido a un tratamiento térmico en atmósfera inerte (argón, nitrógeno, etc.) para provocar su carbonización y grafitización ulterior a una temperatura entre los 1500 °C a 3000 °C. Debido a sus propiedades electroquímicas, se le ha empleado como electrodo tridimensional en los procesos de tratamientos de agua. Los electrodos tridimensionales son muy utilizados en el tratamiento de efluentes, pues ofrecen una mayor área superficial específica, de modo tal que provee más sitios activos para que ocurra la reacción de interés. (Zhang y col., 2013). Los fieltros de grafito en muchos casos deben ser pre-tratados, debido a su carácter hidrofóbico. Estos tratamientos pueden ser realizados con ácidos (principalmente ácido sulfúrico) y/o bases (principalmente hidróxido de sodio).

Del mismo modo, el uso de metales nobles (plata, platino, oro, etc.) como electrodos para distintos procesos electroquímicos ha estado muy difundido, pero su elevado costo es un limitante para su uso a mayor escala. Por ello se han investigado, y se siguen investigando, el desarrollo de electrodos tridimensionales que utilicen como soporte materiales relativamente económicos, para luego depositar sobre ellos metales nobles o sus compuestos (Chandler y col., 1997). Existen diversas técnicas para depositar metales sobre materiales carbonosos. Por ejemplo, Macijauskienė y Griškoni emplean una técnica de deposición no electroquímica de plata sobre el fieltro de grafito asistida por ultrasonido. Para esto emplearon glucosa como un agente reductor para el ión Ag(I) (Macijauskienė & Griškoni, 2015). Por otro lado la deposición de nanopartículas por métodos electroquímicos también es posible. Por ejemplo, Mounia y Djilali han depositado nanopartículas de oro sobre un electrodo de grafito a partir de una solución de ácido cloroáurico, HAuCl_4 (Mounia & Djilali, 2014).

La búsqueda de materiales, que al ser utilizados como electrodos (específicamente como cátodos) ofrezcan una mayor eficiencia en la producción del peróxido de hidrógeno, ha llevado a realizar varias modificaciones a diversos materiales carbonosos, como los fieltros de grafito. Así, por ejemplo, tenemos la oxidación electroquímica del fieltro de grafito en medio de ácido sulfúrico, realizada por Miao y colaboradores. Mediante este método se logró funcionalizar la superficie del fieltro con grupos oxigenados. Luego estos favorecerían la adsorción del oxígeno para su posterior reducción. Finalmente, lograron incrementar en 6 veces la producción de peróxido de hidrógeno, respecto a la producción de un fieltro sin modificar. (Miao y col., 2014). Por otro lado, Yi Wang y colaboradores modificaron el fieltro de grafito mediante un tratamiento con hidróxido de potasio y posterior activación térmica a distintas temperaturas. Ellos reportaron que el fieltro tratado a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, incrementó la velocidad de degradación del dimetil ftalato hasta diez veces respecto a un fieltro sin modificar (Wang y col., 2015). Esto está relacionado directamente con la capacidad del fieltro modificado de producir peróxido de hidrógeno.

Los electrodos desarrollados también deben ser caracterizados. Algunos métodos de caracterización física como la microscopía electrónica de barrido (SEM de sus siglas en inglés) proveen información sobre su superficie. Del mismo modo se emplean técnicas de difracción de rayos X para estudiar la estructura interna de los materiales depositados sobre los soportes o de estos mismos. La caracterización electroquímica también es importante pues esta da información sobre las propiedades electroquímicas del material desarrollado, así como también puede dar información sobre sus características superficiales. Por ejemplo, combinando técnicas como la voltametría cíclica con técnicas de simulación, Davies y colaboradores han logrado determinar tamaño de poro promedio, área superficial electroquímica, capacitancia y cinética electroquímica en el fieltro de grafito (Davies y col., 2015).

De lo expuesto se observa la necesidad de desarrollar y caracterizar nuevos electrodos que, al utilizarse como cátodos, por ejemplo, en el proceso electro-Fenton, favorezcan la electrosíntesis del peróxido de hidrógeno. El problema radica en el empleo de materiales relativamente económicos o que equilibren su costo con la eficiencia en la producción de peróxido de hidrógeno, además de que demuestren estabilidad en las condiciones de generación de este. Los cátodos tridimensionales de plata/filtro de grafito pueden ofrecer una alternativa con respecto a los electrodos comúnmente usados. Las mejoras con respecto a la conductividad y densidad de corriente, que puede añadir la plata al material soporte como es el grafito, favorecerían la electrogeneración de peróxido de hidrógeno.

II.- OBJETIVOS

II.1.- OBJETIVO GENERAL

- Desarrollar electrodos de fieltro de grafito modificados con plata para la electrosíntesis de peróxido de hidrógeno

II.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Depositar partículas de plata sobre el fieltro de grafito por métodos químicos.
- Caracterizar electroquímicamente los electrodos modificados mediante voltametría cíclica
- Caracterizar la superficie de los electrodos modificados, mediante SEM – EDX (microscopía electrónica de barrido con espectroscopía dispersiva de rayos X)
- Determinar las condiciones en las cuales se favorece la mayor formación de peróxido de hidrógeno en cada electrodo modificado.

III.- MARCO DE REFERENCIA

En la sección III.1 se describen los materiales comunes más utilizados, así como el proceso al cual se someten, para obtener el fieltro de grafito. Además, se describe la estructura cristalina del grafito y sus propiedades como conductor eléctrico. Por último, se exhiben algunas características superficiales del fieltro de grafito. La morfología de las fibras del fieltro está relacionada con los materiales de partida, y tiene influencia en su actividad electroquímica.

En la sección III.2 se describen algunas propiedades de la plata y se hace una breve explicación sobre la conductividad eléctrica en los metales. También se hace una revisión sobre la deposición de partículas metálicas por el método de reducción química sobre materiales basados en carbono.

En la sección III.3 se exponen algunas propiedades del peróxido de hidrógeno, así como el proceso de síntesis del mismo y se hace mención de algunos parámetros que pueden afectar su producción. También se hace mención del cálculo de la eficiencia de corriente, el cual nos dice cuánta corriente ha sido empleada directamente en la producción de peróxido de hidrógeno

En la sección III.4 se describen las técnicas de caracterización: microscopía electrónica de barrido y voltamperometría cíclica. La primera nos entrega información sobre la superficie del fieltro mientras que con la segunda técnica podemos obtener información sobre los procesos electroquímicos que se realizan sobre la misma.

En la sección III.5 se describen algunas características del 4-nitrofenol y se da una breve explicación del porque se eligió esta molécula para evaluar su degradación por un proceso electro-Fenton.

III.1.- FIELTRO DE GRAFITO

III.1.1.- GENERALIDADES

El fieltro de grafito es un material que se obtiene a partir de la carbonización y posterior grafitización de un conglomerado de fibras poliméricas, sean sintéticas o naturales.

Las fibras más utilizadas como material de partida son la de poliacrilonitrilo (PAN) y rayón. Los monómeros de ambas fibras se muestran en las figuras 2 y 3, respectivamente.

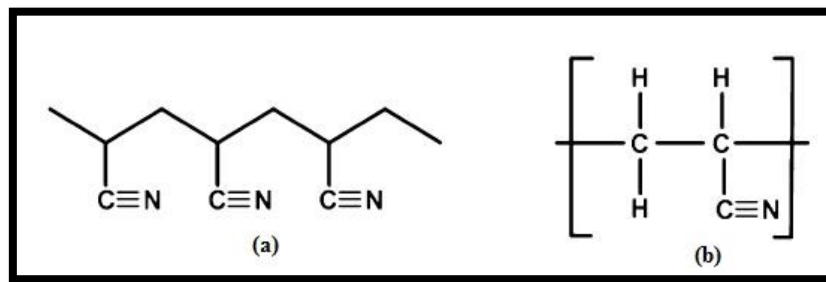


Figura 2. Estructuras del poliacrilonitrilo. (a) Cadena polimérica (b) Monómero (Ismail y col., 2007)

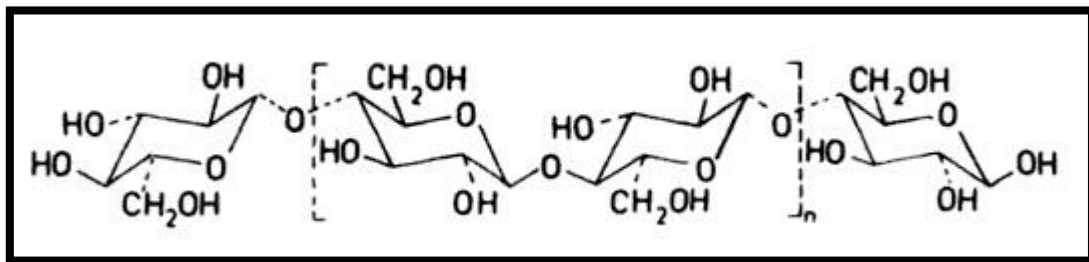


Figura 3. Estructura polimérica de la celulosa. A partir de esta se obtiene el rayón (Lewin & Pearce, 1998).

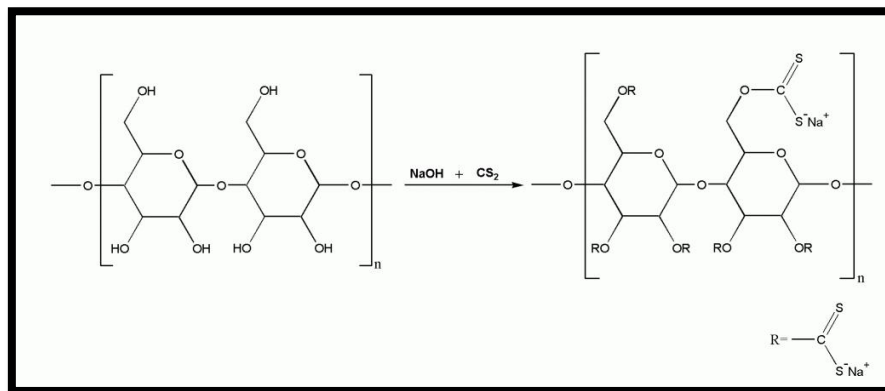


Figura 4. Tratamiento de la celulosa con hidróxido de sodio y disulfuro de carbono. Proceso para obtener el rayón (Shaikh y col., 2012).

El rayón es obtenido luego de que la fibra de celulosa ha sido tratada con hidróxido de sodio y disulfuro de carbono. Como se observa en la figura 4, los hidrógenos correspondientes a los grupos -OH , han sido reemplazados por el grupo -CS_2 .

III.1.2.- PROCESO DE OBTENCIÓN DEL FIELTRO DE GRAFITO

El proceso de obtención del fieltro de grafito se realiza principalmente en dos etapas. Una etapa es la denominada carbonización y la otra se denomina grafitización.

1.- CARBONIZACIÓN

Durante el proceso de carbonización el material de partida sufre una serie de cambios. Por ejemplo, si el material de partida es el poliacrilonitrilo se tendrá el proceso mostrado en la figura 5.

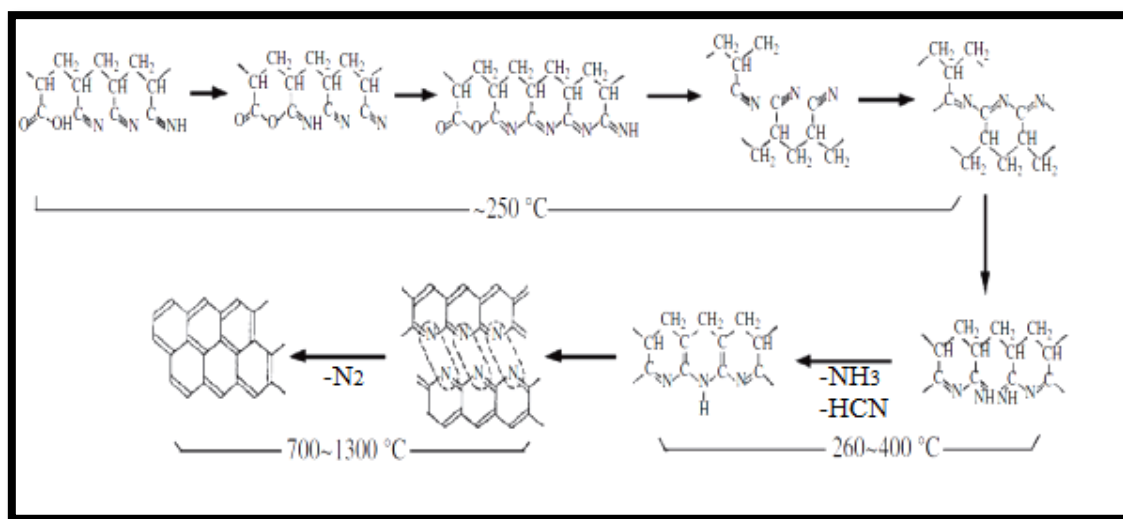


Figura 5. Proceso de carbonización del poliacrilonitrilo (Inagaki & Kang, 2014).

En este gráfico se aprecian los distintos cambios del PAN conforme se va incrementando la temperatura. Vale recordar que este proceso se realiza en atmósfera inerte. A los 250 °C ocurre, según vemos en la figura 5, la formación de ciclos. Esta inicia por la posición del grupo carboxilo y la formación de polímeros escalera. Luego entre 260-400 °C ocurre la aromatización y un aumento en el número de ciclos, procesos que pueden estar asociados con el desprendimiento de gases como amoníaco y cianuro de hidrógeno. A partir de los 700 hasta los 1300 °C ocurre la eliminación del nitrógeno formando así las unidades estructurales fundamentales, las capas de carbono hexagonal (Inagaki & Kang, 2014).

2.- GRAFITIZACIÓN

En el proceso de grafitizado, tal como su nombre lo indica, el material de partida que ha sido previamente carbonizado se transforma en grafito por acción del calor. Este proceso se realiza alrededor de 3000 °C en atmósfera inerte de argón. En esta etapa se logra un alto grado de cristalinidad del grafito.

En la figura 2 se observa como varía la estructuralmente la fibra de poliacrilonitrilo durante el proceso de grafitización. Cuando el proceso alcanza la temperatura de 2000 K, los planos de grafeno se ordenan paralelamente entre sí para obtener finalmente la estructura del grafito. Con este proceso de grafitizado se logra alcanzar un 100 % de contenido de carbono (Bunsell, 1988).

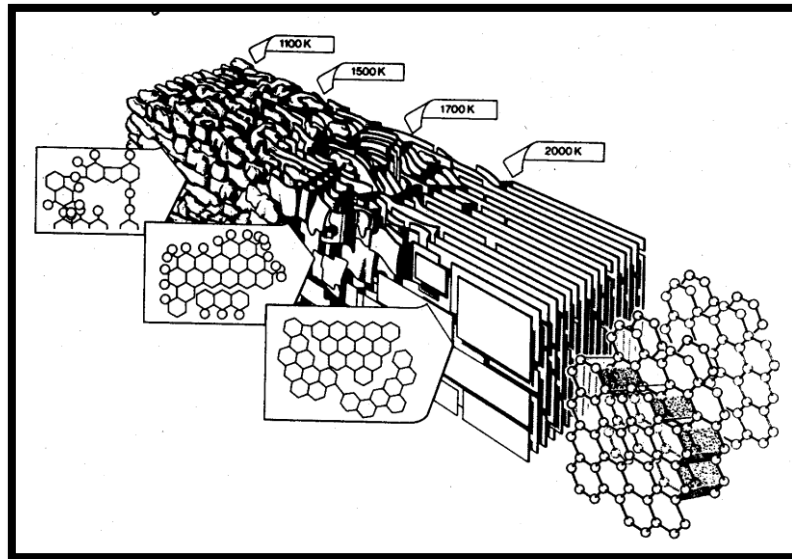


Figura 6. Proceso de grafitización de una fibra de PAN. A altas temperaturas se logra la obtención y cristalización del grafito (Bunsell, 1988).

III.1.3.- ESTRUCTURA DEL GRAFITO.

El grafito está formado por una estructura en capas. En cada capa los átomos de carbono están distribuidos formando hexágonos (Chung, 2002). A su vez, cada capa se ordena en una secuencia del tipo AB, según se muestra en la figura 7.

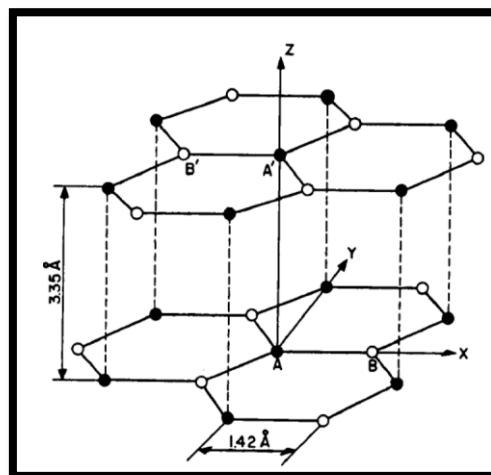


Figura 7. Estructura cristalina del grafito (Chung, 2002).

Este tipo de ordenamiento forma una celda unitaria del tipo hexagonal con dimensiones $a = 2,46 \text{ \AA}$ y $c = 6,71 \text{ \AA}$, donde existen 4 átomos por celda unitaria. En la figura estos átomos están identificados con A, A', B y B'. El grupo espacial de esta estructura es el $P6_3/mmc$. (Chung, 2002)

Los orbitales del átomo de carbono en el grafito forman 3 orbitales híbridos del tipo sp^2 tal como muestra la figura 8. Estos se encuentran formando ángulos de 120 grados entre sí.

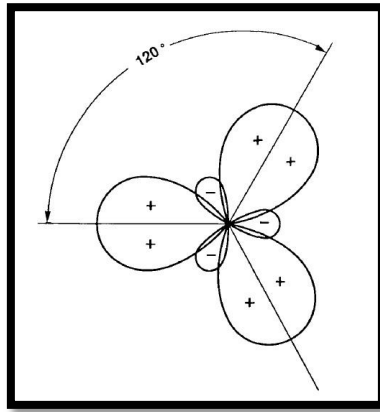


Figura 8. Ángulo formado por los orbitales híbridos sp^2 (Pierson, 2012).

La longitud del enlace carbono-carbono en la capa de grafeno es de $0,141 \text{ nm}$, tal como se observa en la figura 7 y la fuerza del mismo es de 524 kJ/mol . Por otro lado, la interacción de los enlaces tipo pi entre las capas del grafito da origen a interacciones del tipo van der Waals tal como se aprecia en la figura 9. Esta interacción tiene una energía de 7 kJ/mol y una distancia entre capas de grafeno de $0,335 \text{ nm}$, tal como se aprecia en la figura 7 (Pierson, 2012).

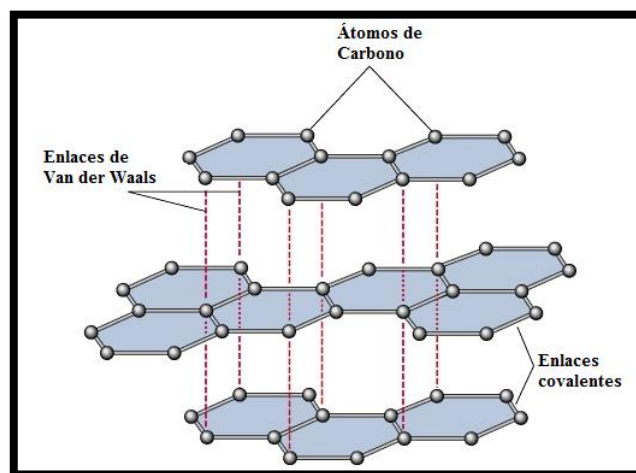


Figura 9. Interacciones de Van der Waals entre los planos del grafito (Downs, 2016).

III.1.4.- PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL FIELTRO DE GRAFITO

El fieltro de grafito posee importantes propiedades conductoras. La conductividad del grafito se puede explicar del siguiente modo. En la celda unitaria del grafito existen 4 átomos de carbono. Cada átomo de carbono tiene 4 electrones de valencia, por lo tanto hay 16 bandas de energía. De esas 16 bandas, 12 son del tipo sigma y 4 son del tipo pi. Las doce bandas tipo sigma están divididas en dos grupos de 6. Un grupo se denomina enlazante y el otro anti-enlazante. Ambos grupos están separados por una diferencia de 5 eV. Las bandas tipo pi se encuentran entre los sigma enlazantes y anti-enlazantes (Chung, 2002).

Conforme se lleva a cabo el proceso de grafitización, los cambios estructurales que sufre el material de partida traen consigo una reorganización de las bandas de energía de la misma simetría. Conforme aumenta la temperatura durante el proceso de grafitización, el reordenamiento de bandas permite el solapamiento de la banda de valencia y la banda de conducción. Este solapamiento tiene una energía de 0,03 eV, convirtiendo al grafito en un semi-metal (Chung, 2002). El reordenamiento de estas bandas, según la temperatura de tratamiento térmico, se puede observar en la figura 10.

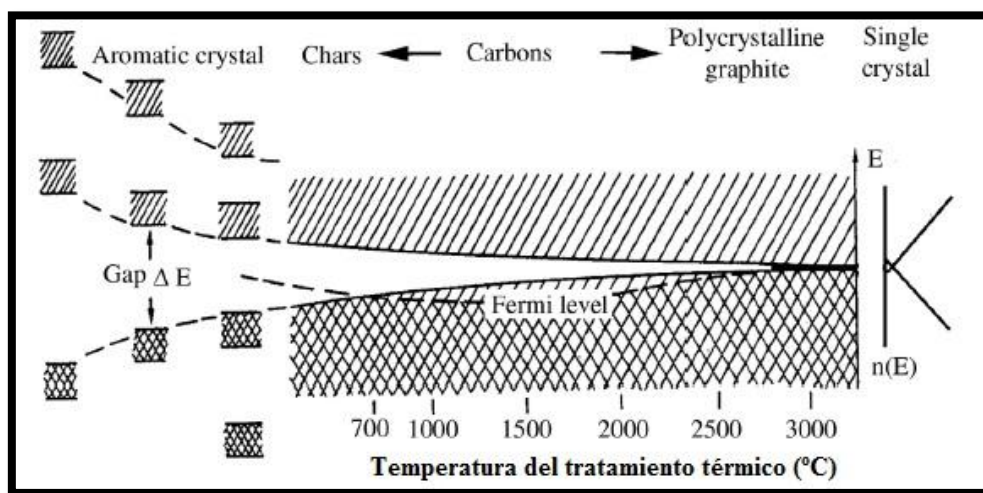


Figura 10. Reorganización de las bandas de energía conforme ocurre el proceso de grafitización (Inagaki & Kang, 2014).

Las propiedades del fieltro obtenido dependerán del material de partida utilizado (Skylas-Kazacos y col., 1993). Skylas-Kazacos y colaboradores demostraron que el fieltro de grafito proveniente de fibra de PAN tiene una mejor conductividad eléctrica y mejores propiedades electroquímicas, a diferencia del fieltro proveniente del rayón.

III.1.5.- CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES DEL FIELTRO DE GRAFITO

A nivel morfológico también se observan diferencias, tal como observamos en las figuras 11 y 12.

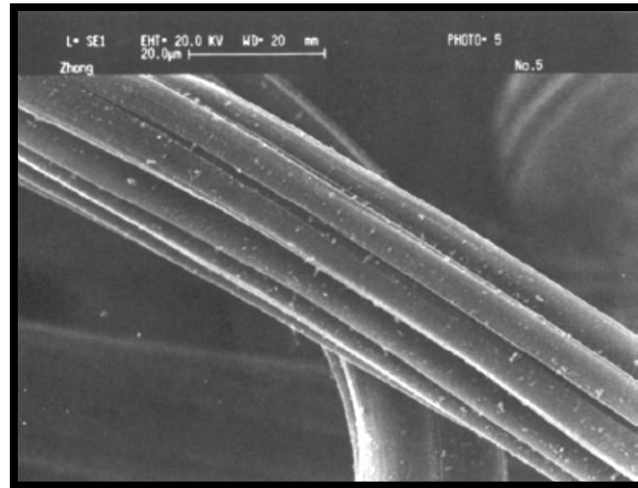


Figura 11. Imagen obtenida mediante SEM, de un fieltro de grafito basado en rayón (Skyllas-Kazacos y col., 1993).

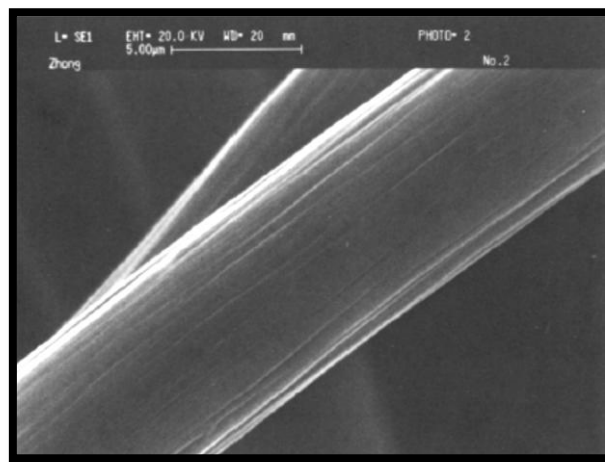


Figura 12. Imagen obtenida mediante SEM, de un fieltro de grafito basado en PAN (Skyllas-Kazacos y col., 1993).

En el mismo estudio de Skylas-Kazacos y colaboradores, se aprecia la diferencia a nivel de superficie entre un fieltro de grafito proveniente de una fibra celulósica, como el rayón y, por otro lado, el fieltro proveniente de una fibra de PAN. El fieltro proveniente del rayón posee estrías muy profundas y marcadas a diferencia del proveniente del PAN, el cual tiene una superficie suavizada sin estrías tan profundas.

III.2.- PLATA

III.2.1.- GENERALIDADES

La plata es un elemento químico metálico, maleable y dúctil, siendo algunas de sus propiedades las mostradas en la tabla 1:

Tabla 1. Propiedades físicas de la plata (Dean, 1999).

Número atómico	47
Peso atómico (g/mol)	107,8682
Densidad (g/mL)	10,49
Punto de fusión (°C)	961,78
Punto de Ebullición (°C)	2164
Resistividad (Ohm.m, 20°C)*	$1,59 \times 10^{-8}$
Conductividad (S/m, 20°C)**	$62,893 \times 10^6$

*,** : Tomado de Elert, 2015.

III.2.2.- CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LA PLATA

La conductividad eléctrica de la plata se puede explicar mediante la teoría de bandas, la cual se puede considerar una extensión de la teoría del orbital molecular (Rayner-Canham, 2000). En los metales, los orbitales moleculares formados tienen energías cercanas entre sí, lo cual permite que formen bandas de orbitales moleculares. Como no existen suficientes electrones para llenar todas las bandas, se tiene la formación de una banda denominada de valencia y otra de conducción. La banda de valencia se encuentra llena de electrones, pues es la de menor energía. Por otro lado la denominada banda de conducción no tiene electrones pero puede alojarlos cuando estos alcanzan la energía suficiente para pasar a esta banda (Kotz y col., 2005).

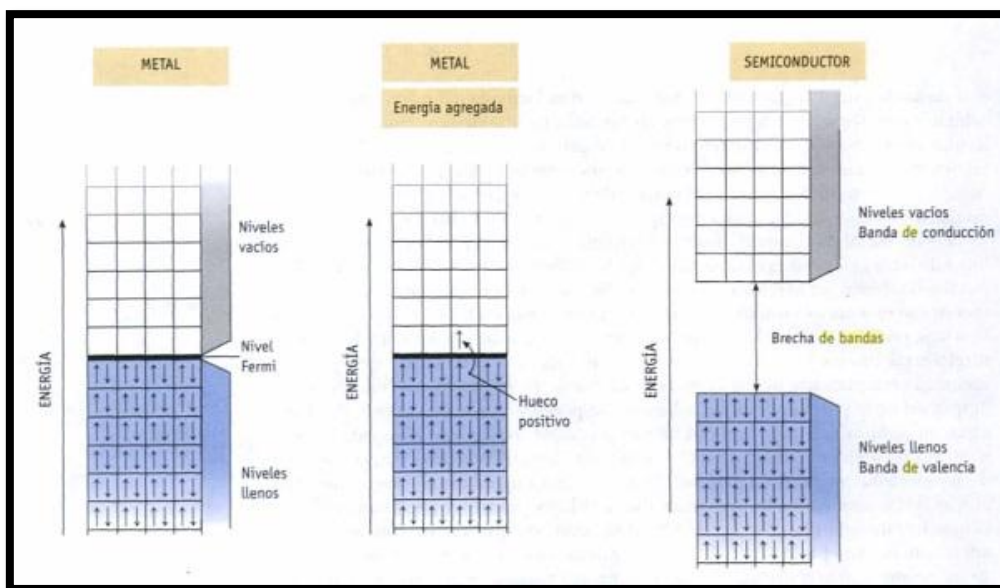


Figura 13. Diagrama sobre la teoría de bandas. En el metal la banda de valencia y de conducción se encuentran solapadas. Mientras que en un semiconductor y/o aislante esta separación es mayor (Kotz y col., 2005).

III.2.3.- TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DE PARTICULAS METÁLICAS

La modificación de superficies porosas, como el fieltro de grafito, con partículas metálicas (por ejemplo metales nobles Au, Pt, Ag), puede llevarse a cabo por rutas químicas (impregnación, coprecipitación, deposición-precipitación, microemulsión, fotoquímica, deposición de vapor químico y electroquímica), físicas (sonoquímica, microondas, ablación laser y fluidos supercríticos) y fisicoquímicas (sonoelectroquímica, pirolisis de spray a la llama (Luque y col., 2009).

III.2.3.1.- REDUCCIÓN QUÍMICA

En los métodos químicos es necesaria la acción de un agente reductor (que aportará los electrones para que ocurra la reducción) sobre una sustancia que cumplirá el papel de agente oxidante; es decir es una reacción del tipo redox que se realiza cuando ambas especies se ponen en contacto directo (Trivedi & Rao, 2005).

En la síntesis de nanopartículas es común encontrar tres componentes principales: el precursor metálico, el agente reductor y un agente estabilizante. El precursor metálico es por lo general, una sal o algún compuesto que contenga al metal en forma iónica. Así por ejemplo para la plata el precursor generalmente es el nitrato de plata (AgNO_3). El agente reductor será aquel que cederá sus electrones para reducir al ión metálico hasta su forma basal. Los agentes reductores más comunes en la síntesis de nanopartículas metálicas de plata son: borohidruro de sodio, citrato de sodio, ascorbato de sodio, glucosa e hidrógeno elemental (Al-Warthan y col.,

2010). Los agentes estabilizantes evitan la aglomeración de las nanopartículas metálicas en formación. Los más comunes son polivinilpirrolidona (PVP), polietilenglicol (PEG), ácido polimetacrílico (PMAA), ácido polimetilmetacrilato, entre otros (Al-Warthan y col., 2010) (Natsuki y col., 2015) (Swathy, 2014).

Para la preparación de nanopartículas metálicas soportadas sobre distintos materiales, se deben tener en cuenta las propiedades y características del soporte. Los materiales carbonosos presentan algunas ventajas como por ejemplo su elevada área superficial debido a su porosidad y la facilidad con la cual pueden ser funcionalizados (Luque y col., 2009). Otra ventaja es que estos materiales pueden funcionalizarse de tal forma que permitan una mejor interacción con el catalizador al cual soportará. Esta funcionalización se puede realizar mediante ozonólisis, plasma, dopado con heteroátomos, o tratamiento con ácidos o bases (Luque y col., 2009). Por ejemplo Macijauskienė y Griškoni antes de la deposición de nanopartículas de plata trataron el fieltro de grafito con hidróxido de sodio para aumentar el carácter hidrofílico de dicho material, y luego fue tratado con ácido sulfúrico para oxidar la superficie del fieltro y así aumentar los grupos funcionales oxigenados en el mismo (Macijauskienė & Griškoni, 2015).

III.3.- PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El peróxido de hidrógeno es un líquido claro e incoloro, totalmente miscible con el agua cuya fórmula química es H_2O_2 y su peso molecular es 34,0147 g/mol. Este se utiliza ampliamente en diversos sectores industriales. Por ejemplo, en síntesis de compuestos orgánicos, blanqueamiento de la pulpa del papel, tratamiento de aguas residuales y degradación de compuesto orgánicos peligrosos (Huang y col., 2002). En la tabla 2 podemos apreciar algunas propiedades físicas del peróxido de hidrógeno.

Tabla 2. Propiedades físicas del peróxido de hidrógeno (Craig W. Jones, 1999).

Propiedad	Valor
Punto de fusión (°C)	-0,43
Punto de ebullición (°C)	150,2
Densidad relativa (g/cm ³) a 25 °C	1,4425
Viscosidad (mPa.s) a 20 °C	1,249
Índice de refracción (n_D^{20})	1,4084

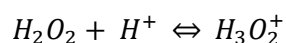
En la Tabla 3, podemos observar el potencial de oxidación de una serie de agentes oxidantes, entre ellos el peróxido de hidrógeno.

Tabla 3. Potenciales de oxidación de un grupo de oxidantes. Potenciales medido vs SHE. (Craig W. Jones, 1999)

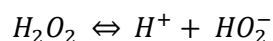
Oxidante	E°/V
F₂	3,00
HO·	2,8
O₂ (singlete)	2,42
O₃	2,01
H₂SO₅	1,81
H₂O₂	1,76
KMnO₄	1,7
HO₂⁻	1,7
HOCl	1,49
Cl₂	1,27
ClO₂	1,27
O₂	1,2

De la tabla 3 se aprecia que el radical hidroxilo es el segundo oxidante más fuerte, superado por el flúor gaseoso. En los procesos de oxidación avanzada se busca generar el radical hidroxilo el cual debido a su alta reactividad degrada la materia orgánica. El peróxido de hidrógeno tiene un poder oxidante intermedio, pero durante su descomposición puede generar radicales hidroxilo, los cuales son utilizados en los procesos avanzados de oxidación.

El peróxido de hidrógeno, no disociado, también es 10^4 veces más nucleofílico que el agua. En condiciones fuertemente ácidas el peróxido se puede protonar según (Craig W. Jones, 1999):



Mientras que en medio básico puede descomponerse según:



III.3.1 PROCESO DE SÍNTESIS

Algunos métodos que se emplean en la producción del peróxido de hidrógeno son: el proceso de la antraquinona, la síntesis directa y la síntesis electroquímica. A continuación se describe cada uno de ellos.

III.3.1.1.- EL PROCESO DE LA ANTRAQUINONA

Este proceso consiste en la reacción de una alquilantraquinona, la cual luego se hidrogena catalíticamente para después hacerla reaccionar con oxígeno y obtener el peróxido de hidrógeno deseado. El proceso se muestra en la figura 14:

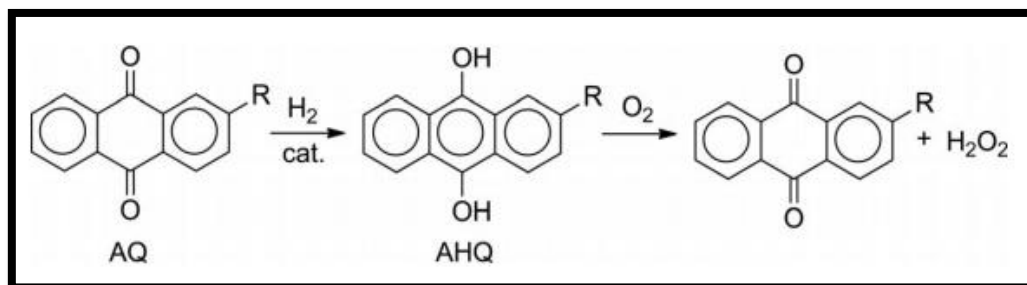
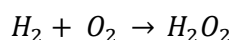


Figura 14. Proceso de obtención del peróxido de hidrógeno mediante la antraquinona. AQ = antraquinona; AHQ = antrahidroquinona; R = resto alquílico (Nishimi y col., 2011)

III.3.1.2.- SÍNTESIS DIRECTA

La síntesis directa del peróxido de hidrógeno consiste en hacer reaccionar hidrógeno y oxígeno tal como se muestra en la siguiente reacción química:



El problema de este proceso es que las mezclas de hidrógeno y oxígeno son muy explosivas, además que se pueden presentar otras reacciones durante el proceso. La necesidad de un catalizador también es un hecho que no se debe olvidar. Un catalizador preferido para este proceso es el paladio (Blanco Brieva, 2007).

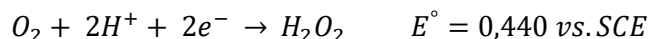
III.3.1.3.- SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA

La síntesis electroquímica del peróxido de hidrógeno ofrece grandes ventajas respecto a las dos primeras opciones mostradas. Algunas de ellas son:

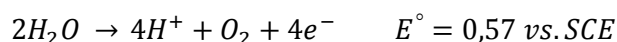
- La generación *in situ* del peróxido de hidrógeno, muy importante en tratamiento de efluentes.
- Se evita el riesgo de transportar el peróxido de hidrógeno y su almacenamiento
- Se evita el almacenamiento y manipulación de gases como el hidrógeno y el oxígeno.
- Se evita la descomposición por largos periodos de almacenamiento.

El proceso por electrosíntesis consiste en la reducción del oxígeno sobre el cátodo, en medio ácido. La reacción es la siguiente:

En el cátodo



En el ánodo:



La elección del material del cátodo es muy importante, pues de esto va a depender la capacidad de generación del peróxido de hidrógeno. Además que se deben de preferir materiales que sean estables y que, por lo tanto, no se deterioren durante la electrólisis (Nidheesh & Gandhimathi, 2012). Un material ampliamente usado como ánodo es el platino, debido a su alta estabilidad química frente a altos potenciales y medio corrosivo. Además se hacen uso de otros metales nobles y otros materiales como carbono, grafito, etc.

III.3.2 FACTORES QUE AFECTAN LA ELECTROSÍNTESIS DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

La producción de peróxido de hidrógeno va a depender de las características del cátodo, la configuración de la celda y los parámetros de operación (Nidheesh y col., 2013)

III.3.2.1.- EL FIELTRO DE GRAFITO (FG) COMO CÁTODO

Entre los materiales empleados como cátodo, la literatura reporta la preferencia de materiales hechos a base de carbono, grafito y otros modificados (Nidheesh & Gandhimathi, 2012). La preferencia de estos últimos materiales radica en su bajo costo y buena conductividad eléctrica.

El fieltro de grafito es el material que se obtiene a partir de la carbonización y grafitización de fibras poliméricas como el rayón (fibras de celulosa) y poliacrilonitrilo. Las propiedades del fieltro obtenido dependerán del material de partida. Por ejemplo, en un estudio realizado por Skyllas-Kazacos y colaboradores en 1993, se compararon las propiedades físicas, químicas y electroquímicas de dos muestras de fieltro de grafito: una proveniente del rayón (fibras de celulosa) y la otra del poliacrilonitrilo (PAN de sus siglas en inglés). En dicho estudio encontraron que el fieltro de grafito proveniente a partir del PAN tiene mejores propiedades conductoras, y que el fieltro de grafito proveniente del rayón es propenso a sufrir oxidación (Skyllas-Kazacos y col., 1993).

El fieltro de grafito es un material hidrófobo. Por lo tanto, no tiene un buen grado de humectación. Esto ha obligado a realizar pre-tratamientos de tal forma que se incremente el carácter hidrofílico. Para ello se han reportado tratamientos con hidróxido de sodio o hidróxido de potasio en caliente durante 1 hora aproximadamente (Macijauskienė & Griškoni, 2015).

Se han descrito varias modificaciones del FG. Por el ejemplo, el tratamiento con hidracina realizado por Zhou y colaboradores logró un incremento en 2,6 veces la producción de peróxido de hidrógeno, respecto a un fieltro sin modificar (Zhou y col., 2013). Luego tenemos la modificación electroquímica, en medio sulfúrico, realizada por Miao y colaboradores (Miao y col., 2014). En este estudio, se utilizó la técnica de polarización anódica para oxidar la superficie del fieltro. Esto incrementa la presencia de grupos funcionales oxigenados, los cuales luego permiten la adsorción del oxígeno y su posterior reducción. Los fieltros fueron cíclicamente polarizados entre 0,0 V hasta 2,0 V a una velocidad de 10 mV/s. El esquema de este proceso se muestra en la figura 15.

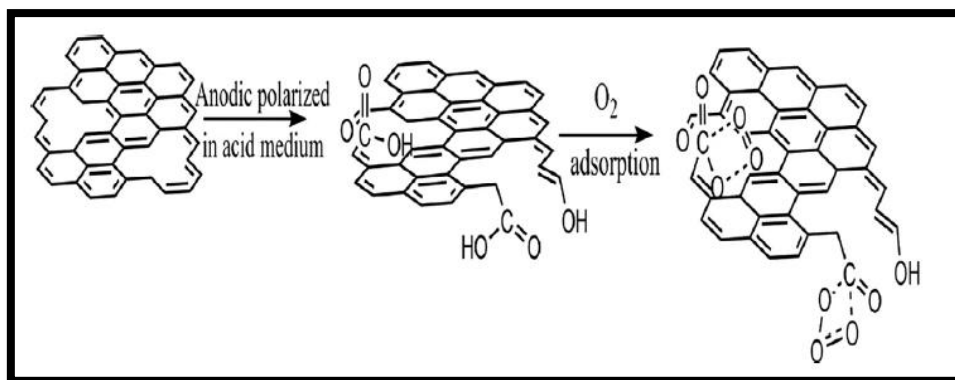


Figura 15. Polarización anódica del fieltro de grafito en medio sulfúrico, realizada por Miao y colaboradores. La superficie luego de la oxidación incrementa la presencia de grupos funcionales oxigenados favoreciendo la adsorción del oxígeno (Miao y col., 2014)

Un proceso similar fue seguido por Li y colaboradores (Li y col., 2007). Aquí se procedió a oxidar el fieltro en medio de ácido sulfúrico 1M aplicando entre 5-15 V. Después, los fieltros fueron lavados y secados durante 5 h a 120 °C. Luego analizaron los fieltros por FT-IR obteniendo espectros según el grado de oxidación realizado. Esto se observa en la figura 15. En este caso existe un incremento de los grupos -COOH . Esto se puede evidenciar en el incremento de la señal en 3421 cm^{-1} y 1654 cm^{-1} .

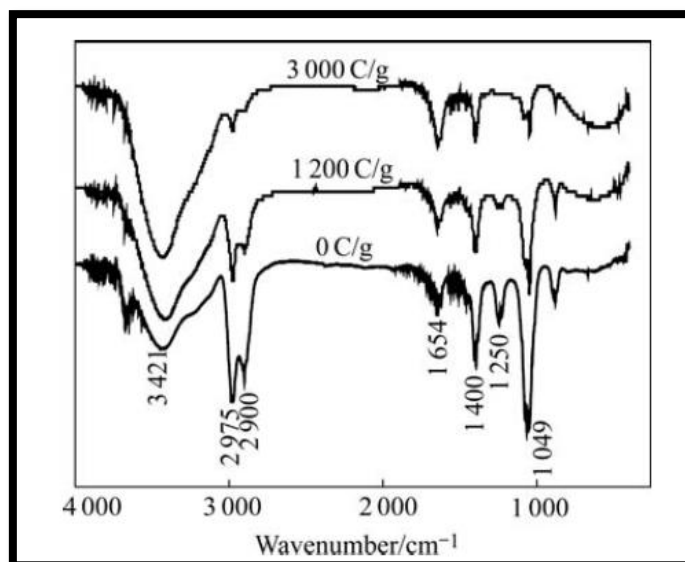
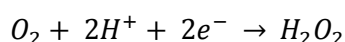


Figura 16. Espectros de FT-IR obtenidos por Li, a distintos grados de oxidación del fieltro: 0 C/g; 1200 C/g y 3000 C/g. (C/g = Coulombs/gramo) (Li y col., 2007).

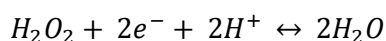
III.3.2.2.- EFECTO DEL PH

El pH en este tipo de procesos tiene una función crucial. Muchos estudios han reportado una mayor eficiencia en la producción de peróxido de hidrógeno a un pH cercano a 3 (Nidheesh & Gandhimathi, 2012).

La reacción que ocurre en el cátodo necesita del medio ácido, pues este proporciona los hidrogeniones necesarios para la reducción del oxígeno.



A pH altos, principalmente pH >5, el proceso de generación comienza a perder eficiencia, pues el peróxido de hidrógeno formado es inestable a esas condiciones. Por otro lado a pH < 3, es posible la reducción del peróxido según la siguiente reacción:

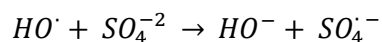


III.3.2.3.- EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO SOPORTE

El electrolito soporte es la sustancia que mejora la conductividad de la solución e incrementa la velocidad de transferencia electrónica.

Zhou y colaboradores demostraron que una alta concentración de sulfato de sodio favorece una alta densidad de corriente, incrementando la velocidad y la producción de peróxido de hidrógeno (Zhou y col., 2007). En ese mismo estudio, reportaron que concentraciones

superiores a 0,2 M de sulfato de sodio pueden provocar una disminución en la eficiencia en los procesos electro-Fenton debido a la reacción del ion sulfato con el radical hidroxilo tal como muestra la siguiente ecuación:



En un trabajo realizado por Özcan y colaboradores, observaron que en una solución de cloruro de potasio la producción de peróxido de hidrógeno es más baja que cuando se emplea nitrato de sodio o sulfato de sodio (Özcan y col., 2008).

III.3.3.- CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE CORRIENTE

La eficiencia de corriente o *current efficiency* (CE de sus siglas en inglés) representa la cantidad de corriente utilizada respecto al total utilizada para la producción del peróxido de hidrógeno. Este parámetro viene dado por la siguiente ecuación (Yu y col., 2015):

$$CE = \frac{nFC_{H_2O_2}V}{\int_0^t Idt} \times 100\%$$

Donde:

n = número de electrones transferidos en para la reducción del oxígeno

F = Constante de Faraday = 96486 C/mol

$C_{H_2O_2}$ = concentración del peróxido de hidrógeno (mol/L)

V = volumen de total de la solución (L)

I = corriente aplicada (A)

t = tiempo (s)

III.4.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

III.4.1.- CARACTERIZACIÓN FÍSICA

1) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Es una técnica de caracterización física, la cual permite estudiar el aspecto superficial de los objetos analizados. El principio de este método consiste en hacer un barrido de la superficie de la muestra con un haz de electrones de alta energía. Aproximadamente en el rango de los 10-20

kV. Estos electrones provocan la emisión de rayos X por parte de la muestra y de electrones retrodispersados y secundarios, entre otros. Estas señales son detectadas y digitalizadas, y con ella se obtiene una imagen de la superficie estudiada. Un esquema del equipo de SEM se muestra en la figura 17.

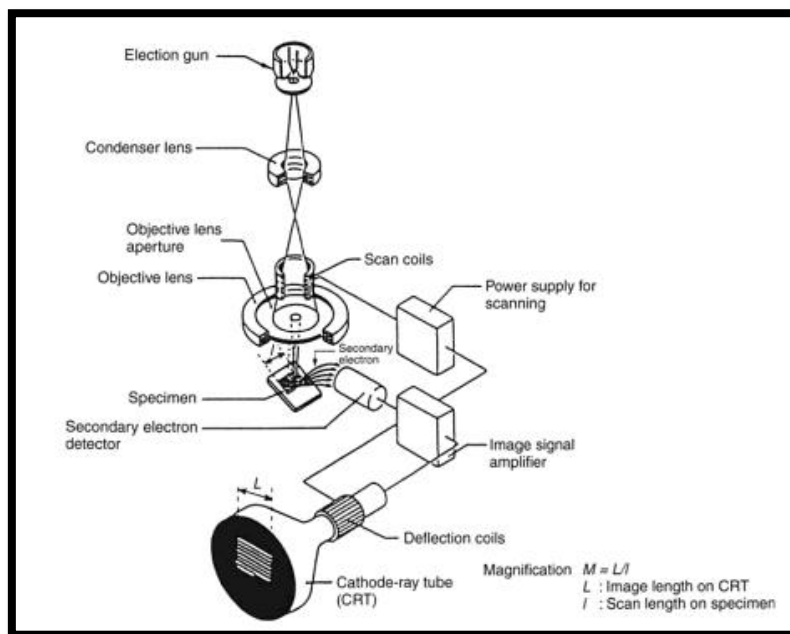


Figura 17. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Shindo & Oikawa, 2002).

III.4.2.- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

1) Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica que permite el estudio de procesos de oxidación y reducción ya sean reversibles o irreversibles, y permite obtener información para elucidar el mecanismo de reacción.

La técnica se basa en realizar un barrido de potencial desde un potencial inicial (E_i) hasta un potencial límite ($E_{\lambda 1}$), también denominado potencial de cambio. Una vez alcanzado este potencial, se realiza el barrido en reversa hasta llegar al potencial inicial o a un segundo potencial ($E_{\lambda 2}$). Este proceso se puede observar en la figura 17.

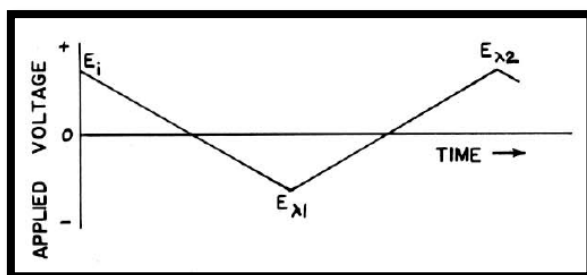


Figura 18. Barrido de potencial realizado en un experimento de voltametría cíclica. E_i = potencial inicial, $E_{\lambda 1}$ y $E_{\lambda 2}$ = potencial de cambio. Dirección de $E_i \rightarrow E_{\lambda 1}$ se denomina barrido directo, mientras que el barrido de $E_{\lambda 1} \rightarrow E_{\lambda 2}$ se denomina barrido inverso (Mabbott, 1983).

Al realizar este barrido de potencial se registra la variación de la corriente en función del potencial aplicado, lo que permite obtener el voltamperograma de la figura 18. En este voltamperograma se logra identificar los siguientes puntos:

E_{pc} = pico de potencial catódico

E_{pa} = pico de potencial anódico

i_{pc} = pico de corriente catódica

i_{pa} = pico de corriente anódica

El número de electrones transferidos en la semi-reacción (n) se puede calcular como:

$$E_{pa} - E_{pc} = 0,0592/n$$

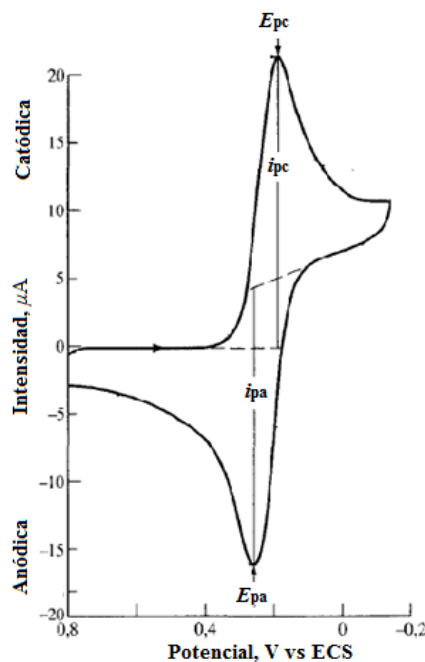
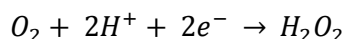
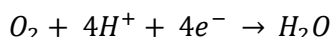


Figura 19. Voltamperograma cíclico obtenido para una solución de 6 mM de $K_3Fe(CN)_6$ y 1,0 M de KNO_3 . (Skoog, Holler, & Nieman, 2001)

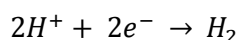
El proceso de reducción del oxígeno involucra la transferencia de 2 electrones, según:



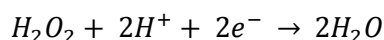
El potencial aplicado en el fieltro de grafito tratado, en el cual ocurre la reducción del oxígeno para formar el peróxido, es de interés para nosotros. Por ello la importancia de esta técnica. Así mismo dará luz sobre otras posibles reacciones sobre el cátodo como, por ejemplo, la reducción directa del oxígeno para formar agua:



También la reducción del hidrogenión hasta hidrógeno gaseoso:



O también la reducción del mismo peróxido de hidrógeno hasta formar agua según:



III.5.- DEGRADACIÓN DE PARA-NITROFENOL

Los nitrofenoles son compuestos orgánicos biorefractarios, es decir, que pueden permanecer en el medio ambiente por largo tiempo, debido a que no se degradan con facilidad. Asimismo, son muy tóxicos y son ampliamente utilizados para la fabricación de pesticidas, colorantes y en la industria farmacéutica (Wang, 2000). Se elige al 4-nitrofenol debido a la facilidad con la cual se puede seguir su descomposición por espectrofotometría UV-Vis. La estructura molecular del 4-nitrofenol se muestra a continuación, en la siguiente imagen:

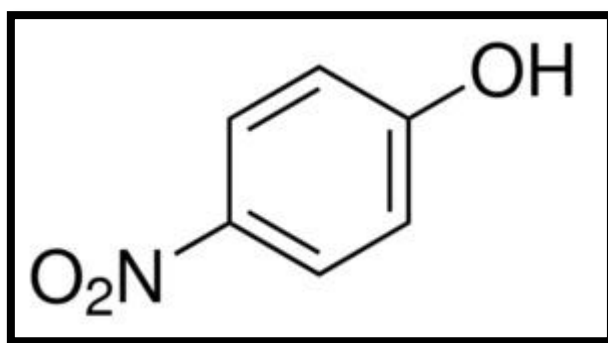


Figura 20. Estructura molecular del 4-nitrofenol o para-nitrofenol

IV.- HIPÓTESIS

Se propone que es posible la obtención de micropartículas de plata por métodos no electroquímicos, sobre la superficie del fieltro de grafito, lo que podría mejorar la actividad electroquímica del fieltro para la electrogeneración del peróxido de hidrógeno por reducción de oxígeno.

V.- METODOLOGÍA

V.1.- REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS

V.1.1.- REACTIVOS

- Ácido sulfúrico (Merck, 98,90%)
- Ácido nítrico (Merck, 65%)
- Hidróxido de sodio (Merck, pellets, 99,90%)
- Sulfato de sodio (Merck, 99,90%)
- Metanol (JT Baker, 99,90%)
- Hidróxido de amonio (Merck, 28%)
- Permanganato de potasio (Merck, 99,80%)
- Oxalato de sodio (Riedel-De Haen, 99,50%)
- Nitrato de plata (Merck, 99,50%)
- Glucosa (JT Baker, 99,90%)
- Para-nitrofenol (Mallinckrodt, 99,50%)
- Tiras indicadoras de pH (escala 0-14, Merck)

Todos los reactivos fueron grado analítico, y se utilizaron y/o mantuvieron en condiciones adecuadas para su uso.

V.1.2.- MATERIALES

- Filtro de grafito
- Electrodo de calomelanos saturado (SCE de sus siglas en inglés)
- Electrodo de carbón vítreo
- Vasos de precipitados de 100 mL
- Vasos de precipitados de 50 mL
- Bureta de 25 mL
- Fiolas de 25, 50, 100, 250 y 500 mL
- Pinzas para buretas
- Matraces Erlenmeyer de 100 mL

V.1.3.- EQUIPOS

- Potenciostato, marca CH Instruments, modelo 1242B
- Agitador magnético, marca Thermo Scientific, modelo Nuova SP18420
- Multímetro digital
- Estufa
- Espectrofotómetro FT-IR modelo Perkin Elmer 100 FT-IR Spectrometer
- Microscopio Electrónico - Quanta 650 - FEI, con detector (EDS) EDAX Team
- Equipo UV/Vis Agilent 8453, con celdas de cuarzo de 1cm de paso.
- Sonicator Laboratory Equipment Manufacturer modelo DCG-200H.

V.2.- MODIFICACIÓN DE LOS FIELTROS

V.2.1.- PRE-TRATAMIENTO Y TRATAMIENTO DEL FIELTRO

La modificación de los fieltros se realizó, según el siguiente diagrama de flujo:

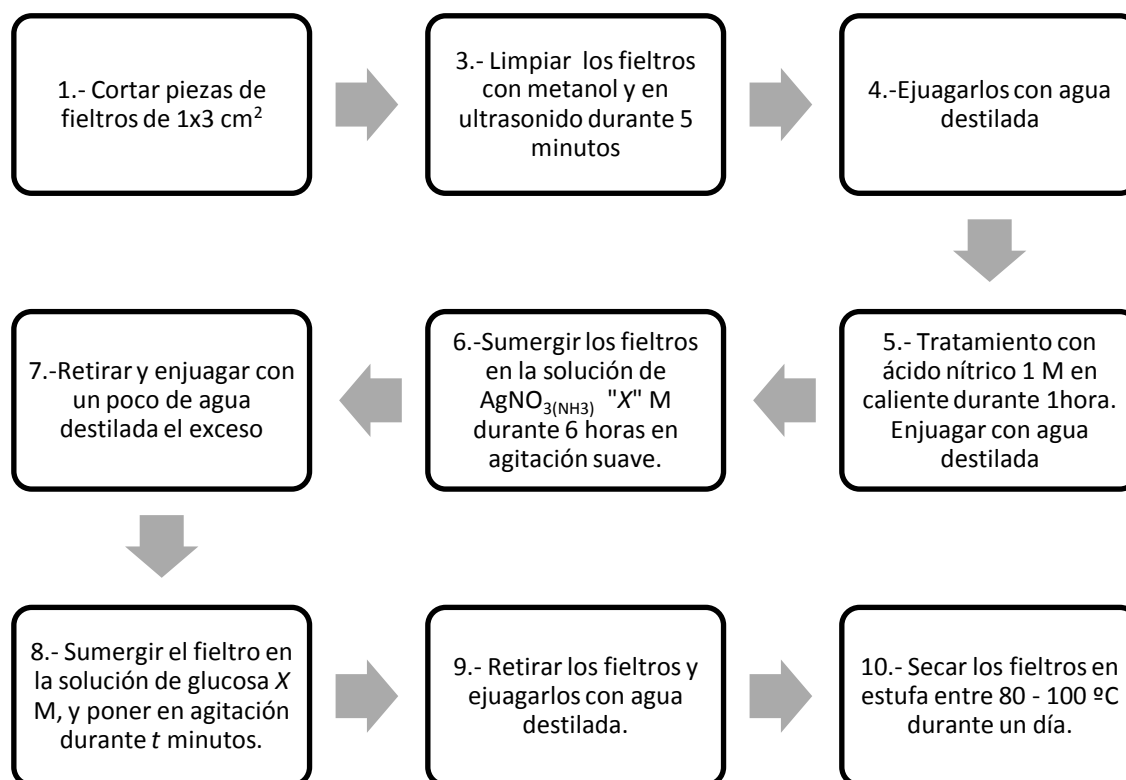
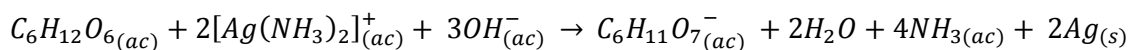
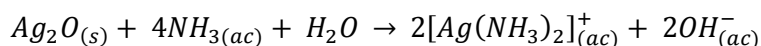
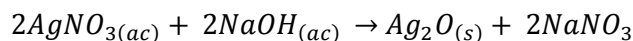


Figura 21. Diagrama de flujo para la modificación de los fieltros de grafito.

Donde X es la concentración molar de nitrato de plata (0,2; 0,1 y 0,03 M); mientras que “t” es el tiempo (10, 20, 30, 60, 90 minutos).

Las reacciones involucradas durante la modificación son (Macijauskienė & Griškoni, 2015):



Para esta etapa se optó por un diseño factorial del experimento. Este método se puede aplicar cuando hay dos o más factores a controlar. Y en donde cada factor puede tener distintos niveles. Luego, el número total de experimentos se obtiene por la multiplicación de estos niveles. Por ejemplo, en nuestro caso, los factores a controlar fueron la concentración de nitrato de plata y el tiempo de permanencia en la solución reductora. El primer factor tuvo 3 niveles (concentraciones de 0,03; 0,1 y 0,2 M de $AgNO_3$), mientras que el segundo fue de 5 niveles (10, 20, 30, 60 y 90 minutos de tiempo de reducción). Por lo tanto se realizaron 15 experimentos tal como muestra el siguiente cuadro, el cual fue generado mediante el asistente de diseño de experimento del programa STATGRAPHICS.

Tabla 4. Número de experimentos llevados a cabo en la modificación de los fieltros.

Nº de muestra	Denominación	Concentración Nitrato de Plata (M)	Tiempo (minutos)
1	AT1	0,2	10
2	AT2	0,2	20
3	AT3	0,2	30
4	AT4	0,2	60
5	AT5	0,2	90
6	BT1	0,1	10
7	BT2	0,1	20
8	BT3	0,1	30
9	BT4	0,1	60
10	BT5	0,1	90
11	CT1	0,03	10
12	CT2	0,03	20
13	CT3	0,03	30
14	CT4	0,03	60
15	CT5	0,03	90

V.3.- CARACTERIZACIÓN

V.3.1.- CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

La caracterización de la superficie de los 15 fieltros de grafito se realizó mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM de sus siglas en inglés) y un análisis elemental de superficie mediante la espectroscopía de energía dispersada de rayos X (EDX de sus siglas en inglés). El voltaje de aceleración utilizado fue de 20 kV.

Los fieltros a analizar debieron ser cortados de un tamaño adecuado para que pudieran ser colocados en los portamuestras. A su vez, se utilizó una cinta adhesiva de doble cara para fijarlos sobre los mismos. Luego, a través del software, se realiza el manejo del equipo donde se puede ir seleccionando la muestra a analizar.

V.3.1.1.- DETERMINACIÓN DEL DIÁMETRO DE PARTÍCULA

Las imágenes obtenidas luego fueron procesadas y analizadas mediante el software libre ImageJ (versión 1.49v). Mediante este software se pudo determinar los diámetros de las partículas depositadas. Primero, se realizó una calibración de la cantidad de píxeles con la escala que vino dada en cada imagen obtenida del SEM. Después de calibrada la imagen se pudo seleccionar una zona en la misma y se evaluaron las áreas de las partículas obtenidas. Las medidas de las áreas obtenidas mediante este software permitieron calcular los diámetros de las partículas a partir de la fórmula del área de una circunferencia.

Una vez obtenidos los diámetros de las partículas, se ingresaron en el programa de análisis estadístico Origin (versión 8.6.0), para obtener un perfil de su distribución y diámetro promedio. Los diámetros obtenidos son los que se muestran en la tabla 7.

V.3.1.2.- COMPARACIÓN DE DIÁMETRO DE PARTÍCULA DEBIDO AL TIEMPO DE REDUCCIÓN

Para establecer si hubo diferencias entre los diámetros de partícula debido al tiempo de permanencia en la solución reductora, se realizó la prueba de ANOVA (del inglés Analysis of Variance). Esta es una técnica estadística que se utiliza para separar y estimar las distintas causas de variación; como por ejemplo si la variación de un parámetro controlado en un experimento provoca alguna variación significativa en las medias de los resultados obtenidos (Miller & Miller, 1988).

Para este análisis se utilizó el programa estadístico STATGRAPHICS Centurion XVI (versión 16.1.18). En este se ingresaron los datos obtenidos en la sección V.3.1.1; y se realizó el análisis de comparación de varias muestras para los grupos de datos en cada serie, obteniendo la

tabla 8 para la serie de fieltro AT, la tabla 9 para la serie de fieltro BT y la tabla 10 para la serie de fieltros CT.

V.3.1.2.- DIFERENCIA DE DIÁMETROS DE PARTÍCULA DEBIDO A LA CONCENTRACIÓN DE NITRATO DE PLATA

Para determinar si hubo diferencia significativa entre los fieltros tratados con distintas concentraciones de nitrato de plata, se decidió realizar una prueba ANOVA. Para esto, se promediaron los resultados obtenidos en cada serie. Por ejemplo para obtener el valor promedio para la serie AT mostrado en la tabla 11 se promediaron los resultados de los fieltros AT1, AT2, AT3, AT4 y AT5 que se tienen en la tabla 7. Los promedios obtenidos para la serie AT, BT y CT fueron ingresados al programa STATGRAPHICS con el cual se realizó el análisis respectivo. El resultado de este análisis se muestra en la tabla 12.

V.3.2.- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Se realizaron medidas de voltametría cíclica a los 15 fieltros, empleando estos como electrodos de trabajo. Como contra-electrodo se utilizó un electrodo de carbón vítreo, mientras que como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomelanos saturado (SCE, de sus siglas en inglés). Todas las medidas se realizaron a condiciones atmosféricas normales para poder observar la posibilidad de reducción del oxígeno disuelto hasta la formación de peróxido. Otros parámetros, utilizados se indican en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros de operación en la voltametría cíclica

PARÁMETRO	VALOR
Potencial Inicial (V)	-0,9
Potencial alto (V)	+0,9
Potencial bajo (V)	-0,9
Velocidad de barrido (V/s)	0,01

Las medidas voltamperométricas fueron realizadas en un vaso de 50 mL en el cual se colocaron los tres electrodos.

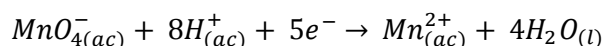
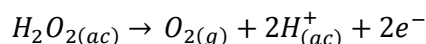
V.4.- GENERACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

La generación de peróxido se realizó mediante un diseño experimental factorial. Se escogieron los fieltros que mostraron la mayor corriente reductora en la voltametría cíclica. Esto resultó en la elección de los fieltros que permanecieron 90 minutos en la solución reductora. Es decir, los fieltros número AT5, BT5 y CT5. Se estableció el siguiente diseño experimental, donde se consideró la concentración de peróxido de hidrógeno luego de una hora de electrólisis

como respuesta: las variables controlables fueron el pH y la concentración de sulfato de sodio. Cada una a tres niveles.

Para esta etapa se utilizaron dos vasos de precipitados de 100 mL como semi-celdas. Como cátodo se empleó el fieltro y junto a este se hacía burbujear aire; para tal fin se adaptó una bomba de aire con un flujo de ~170 L/hora. Esto con la finalidad de mantener una concentración de oxígeno constante. Como ánodo se utilizó una varilla de acero inoxidable. Ambas semi-celdas estaban conectadas por un puente salino elaborado con una disolución de nitrato de potasio 3 M en agar. Ambas semi-celdas se colocaron sobre un agitador magnético, a 500 rpm.

La cuantificación de peróxido de hidrógeno se realizó mediante permanganimetría. Se acidificó 5 mL de muestra con 10 mL de ácido sulfúrico 3 M, luego se añadió 20 mL de agua desionizada, todo esto en un matraz erlenmeyer. Luego se procedió a la valoración con permanganato de potasio 0,002 M. La valoración se detuvo cuando un ligero color rosa permaneció por, al menos, 30 segundos. Las reacciones involucradas son las siguientes:



V.5.- APLICACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE PARA-NITROFENOL

Basados en las referencias Zhou y colaboradores (Zhou, y col., 2014) y Wang (Wang, 2000), se eligieron las condiciones de trabajo mostradas en la tabla 6 para la degradación, utilizando el fieltro AT5, el cual fue el que exhibió la mejor producción de peróxido de hidrógeno.

Tabla 6. Parámetros aplicados en la degradación del para-nitrofenol

Parámetro	Valor
Concentración Inicial de 4-nitrofenol	25 mg/L
pH	3
Potencial aplicado (vs ECS)	-1,0 V
Tiempo de degradación	2 horas
Concentración de sulfato de sodio	0,05 M
Concentración de Fe (II)	0,2 mM

VI.- RESULTADOS

VI.1.- PRETRATAMIENTO DEL FIELTRO CON ÁCIDO NÍTRICO

El pre-tratamiento con ácido nítrico concentrado fue seguido por espectrofotometría IR. Los resultados se muestran en la figura 22.

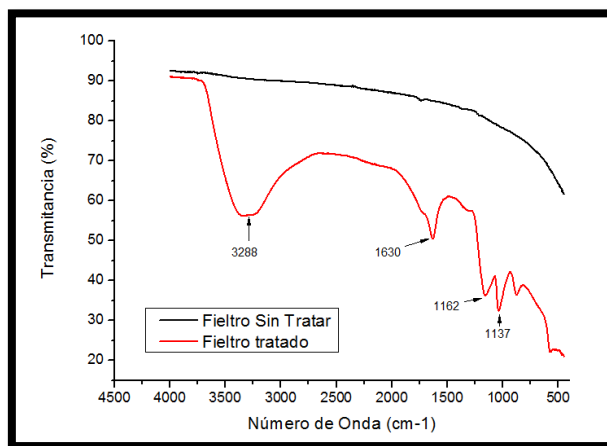


Figura 22. Espectro IR, obtenido por la técnica de ATR; de los fieltros sin modificar y luego de la modificación con ácido nítrico 1M, durante una hora.

VI.2.- CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE LOS FIELTROS MODIFICADOS

VI.2.1.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DEL FIELTRO DE GRAFITO SIN MODIFICAR

La figura 23 muestra la micrografía SEM de una muestra de fieltro de grafito sin modificar. Esta muestra solo fue lavada con metanol y en ultrasonido durante 5 minutos.

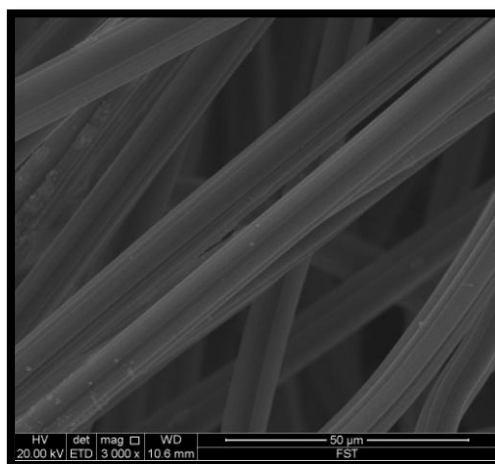


Figura 23. Micrografía SEM del fieltro de grafito sin modificar

VI.2.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS FIELTROS MODIFICADOS CON NITRATO DE PLATA 0,2 M

La figura 24 corresponde a las micrografías SEM de los fieltros de grafito modificados con nitrato de plata 0,2 M. Los fieltros AT1, AT2, AT3, AT4 y AT5 corresponden a los fieltros que permanecieron 10, 20, 30, 60 y 90 minutos respectivamente, en la solución reductora de glucosa 0,2 M. Todas las imágenes tienen una escala de 50 μm excepto la AT5 que tiene una escala de 200 μm .

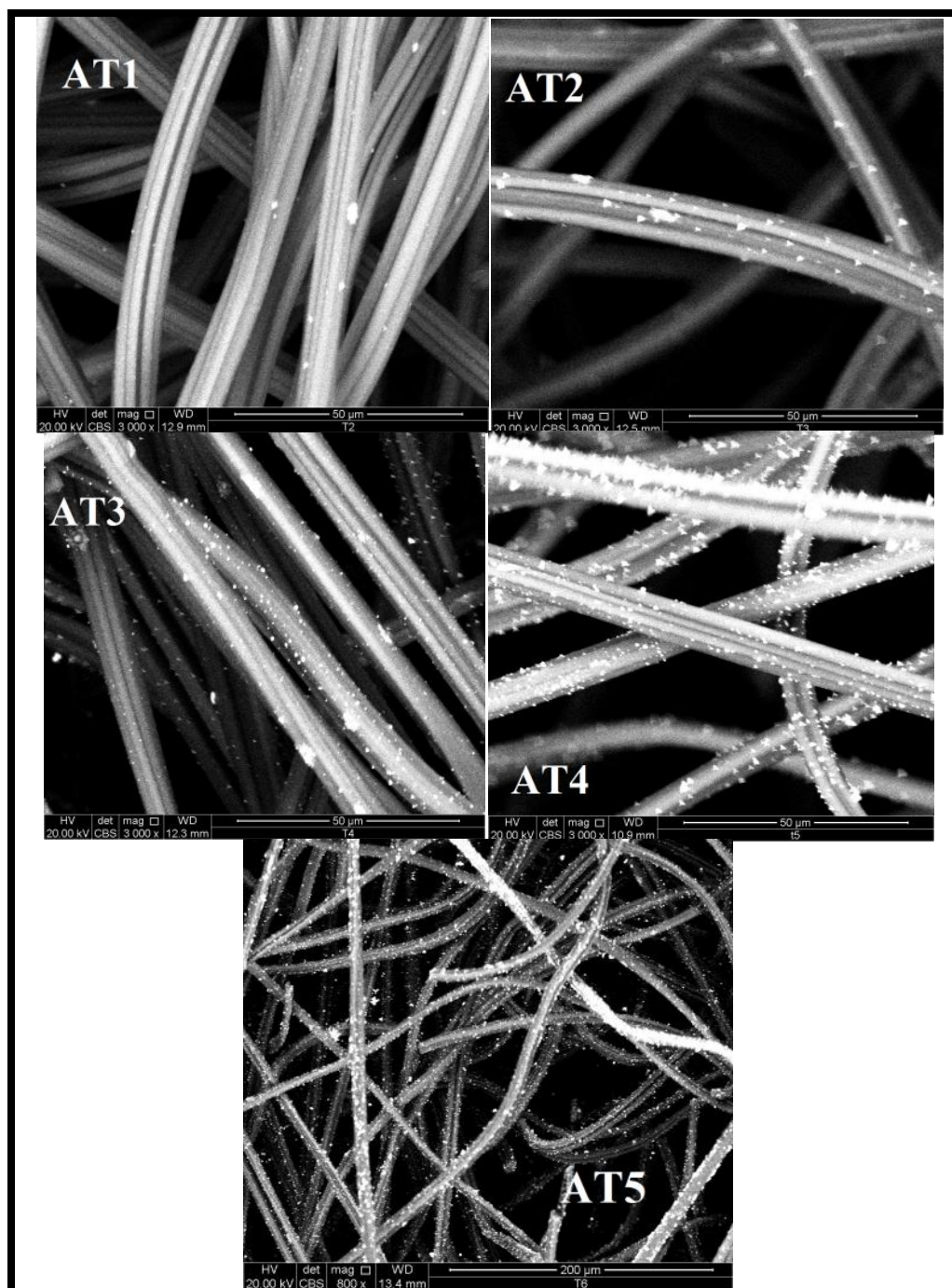


Figura 24. Micrografías SEM de los fieltros de la serie AT.

La figura 25 muestra la distribución de los diámetros de partículas obtenidos mediante el tratamiento con nitrato de plata 0,2 M. Estas fueron obtenidas a partir de la figura 25.

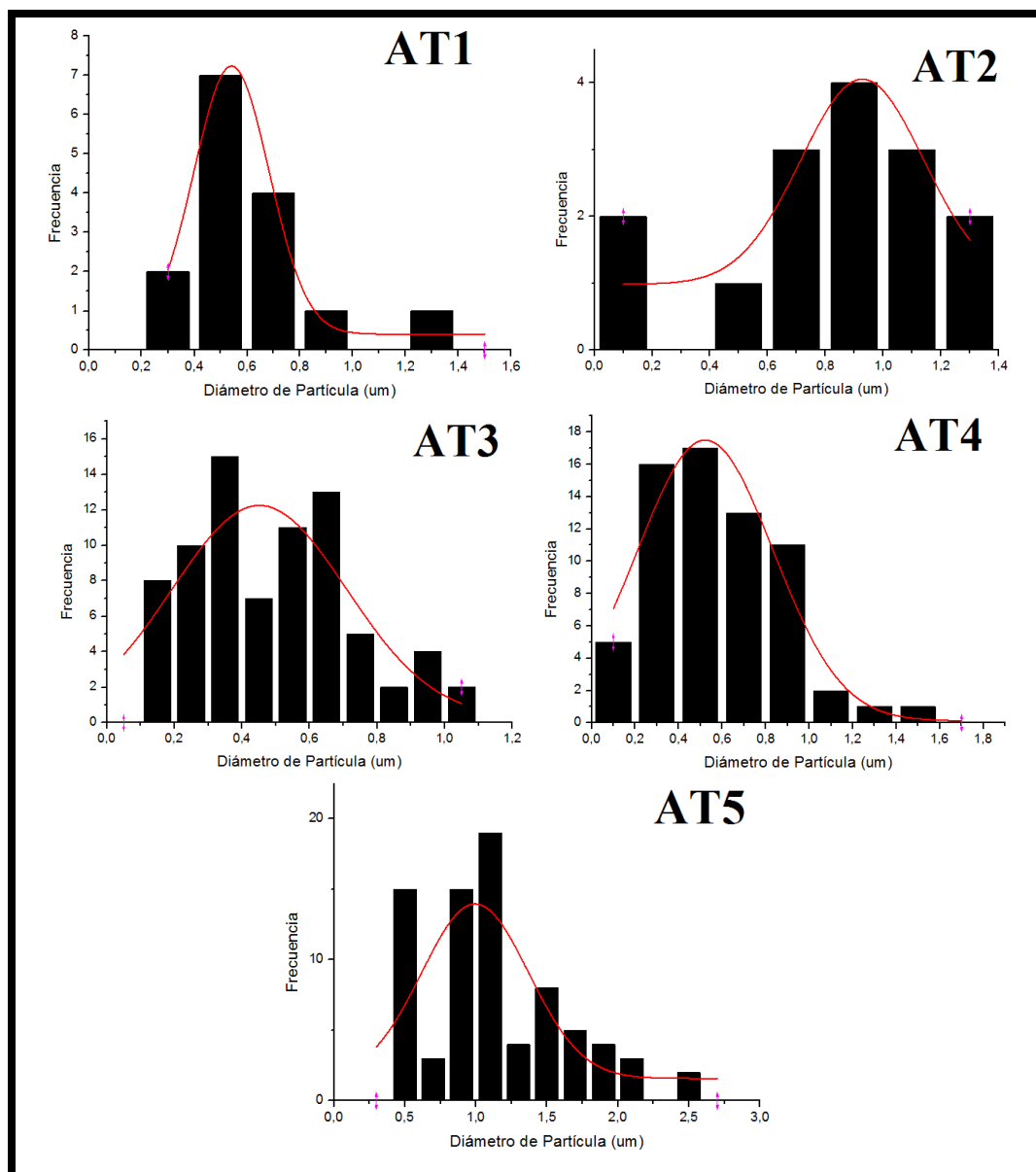


Figura 25. Distribución del diámetro de partículas obtenido de los fieltros de la serie AT.

VI.2.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS FIELTROS MODIFICADOS CON NITRATO DE PLATA 0,1 M

La figura 26 muestra las micrografías SEM de los fieltros de la serie BT. Los fieltros BT1, BT2, BT3, BT4 y BT5 permanecieron 10, 20, 30, 60 y 90 minutos respectivamente en la solución reductora de glucosa 0,1 M. Las imágenes tienen un aumento de 3000X y una escala de 50 μm .

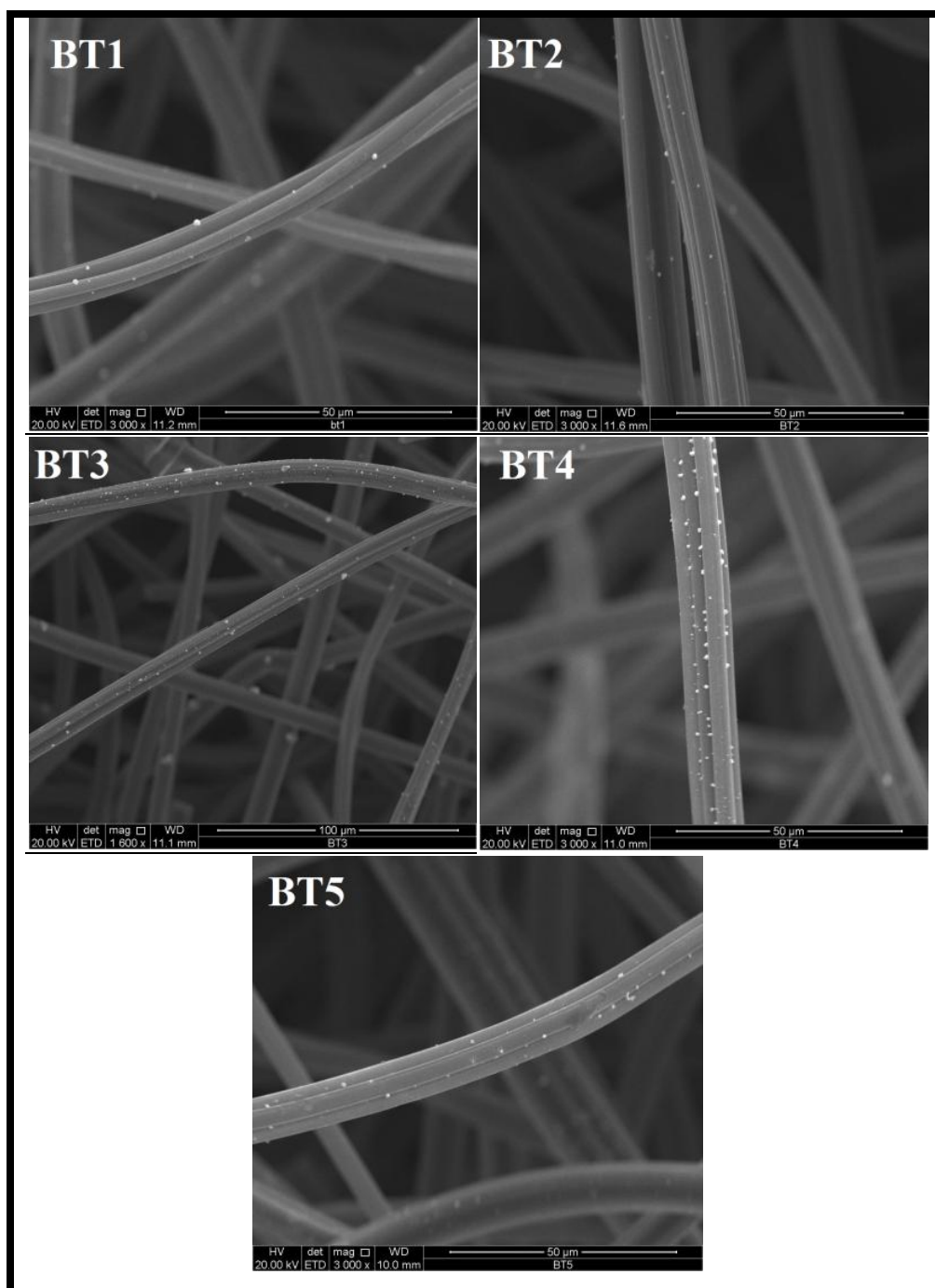


Figura 26. Micrografías SEM de los fieltros de la serie BT.

La figura 27 muestra las distribuciones de los diámetros de partícula obtenidos para la serie de fieltros BT.

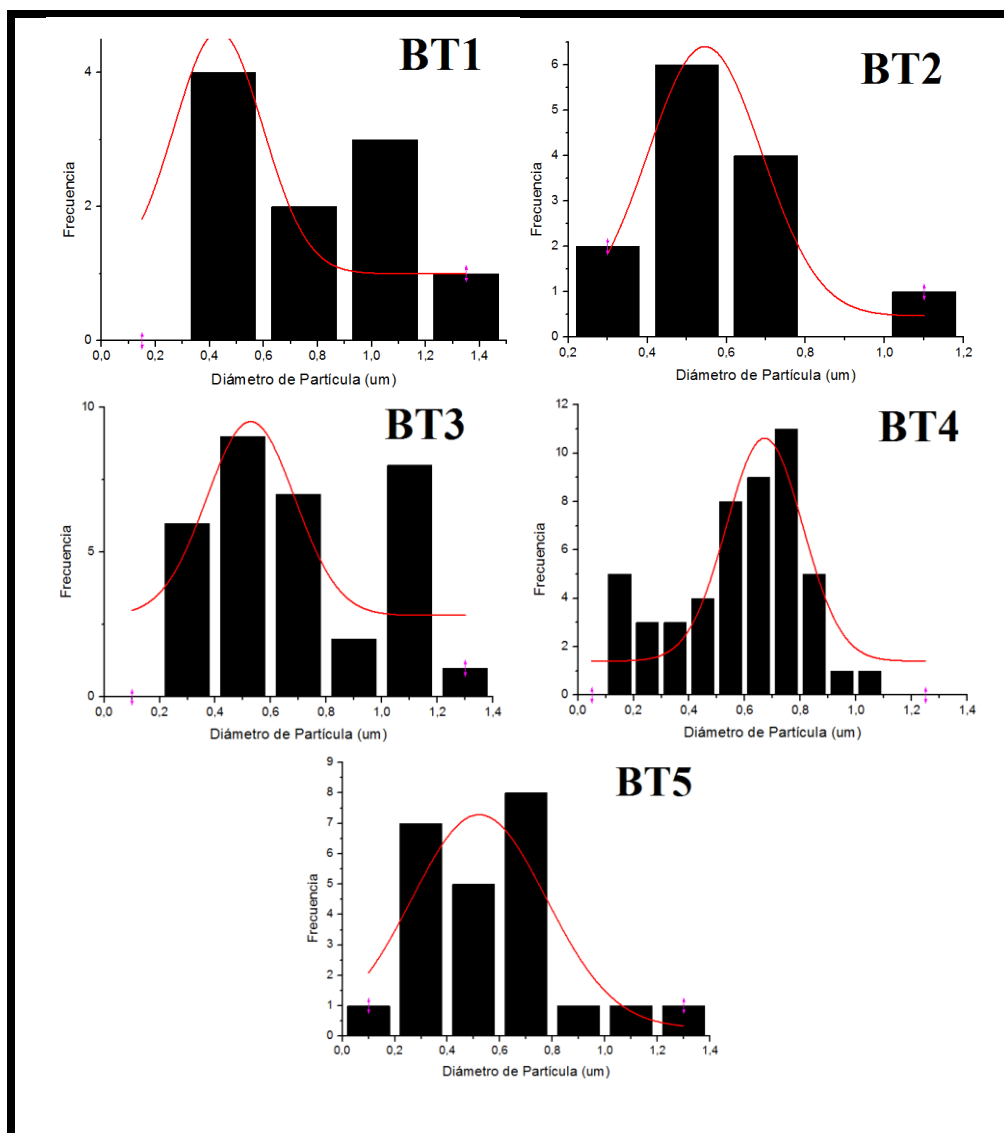


Figura 27. Distribución del diámetro de partículas de los fieltros de la serie BT.

VI.2.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS FIELTROS MODIFICADOS CON NITRATO DE PLATA 0,03 M

La figura 28 muestra las micrografías SEM de los fieltros de la serie CT. Al igual que los casos anteriores los fieltros CT1, CT2, CT3, CT4 y CT5 permanecieron 10, 20, 30, 60 y 90 minutos en la solución reductora de glucosa 0,03 M. las imágenes corresponden a un aumento de 3000X

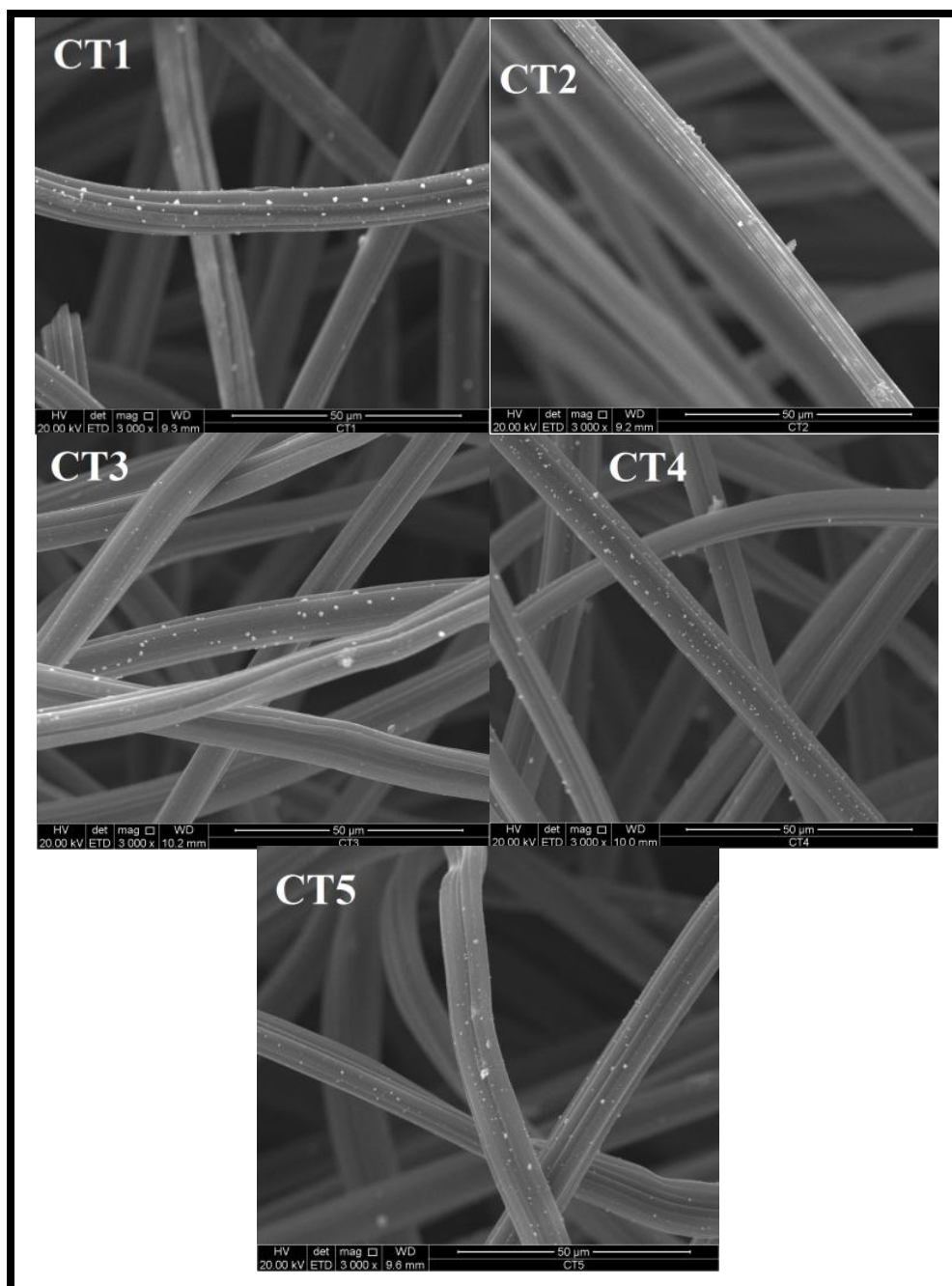


Figura 28. Micrografías SEM de los fieltros de la serie BT

La figura 29 corresponde a las distribuciones de los diámetros de partículas obtenidos para la serie de fieltros BT. Se observa una distribución bimodal de los fieltros CT2 y CT3

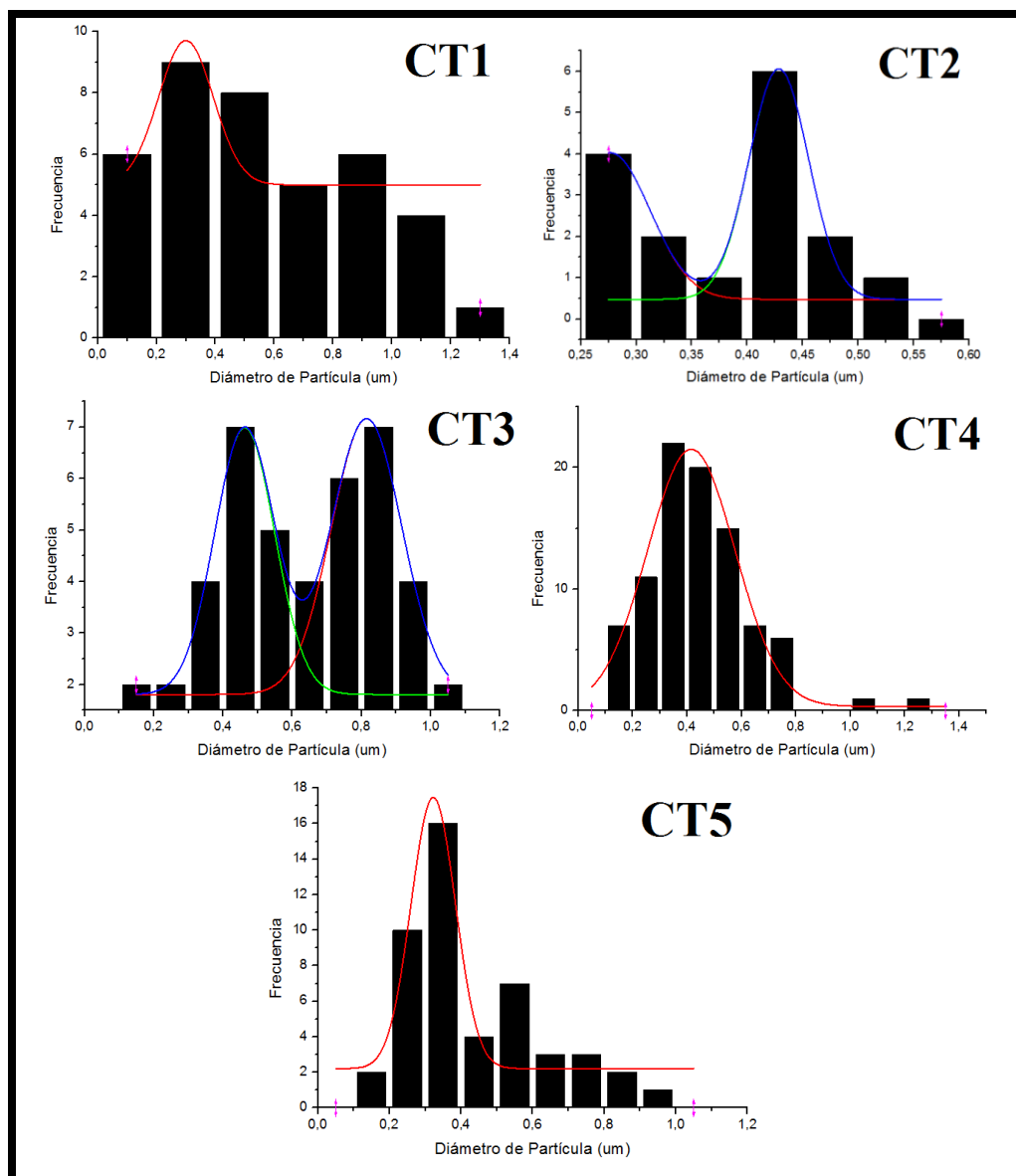


Figura 29. Distribuciones de los diámetros de partículas de la serie de fieltros CT.

En la tabla 7 se muestran los promedios de los diámetros de partícula para cada fieltro. Estos fueron calculados a partir de los perfiles de distribución mostrados en la figura 28.

Tabla 7. Resumen de diámetros de partículas obtenidos mediante la microscopía electrónica de barrido.

Fieltro	Diámetro promedio (μm)	Desviación Estándar (μm)
AT1	0,54	0,01
AT2	0,93	0,07
AT3	0,45	0,05
AT4	0,52	0,03
AT5	0,99	0,12
BT1	0,43	0,26
BT2	0,55	0,03
BT3	0,53	0,11
BT4	0,67	0,03
BT5	0,52	0,09
CT1	0,30	0,19
CT2	0,38	0,07
CT3	0,64	0,01
CT4	0,42	0,01
CT5	0,32	0,01

VII.2.5.- COMPARACIÓN DE DIÁMETRO DE PARTÍCULA DEBIDO AL TIEMPO DE REDUCCIÓN

La tabla 8 muestra el resultado del análisis por ANOVA de los diámetros de partículas promedios obtenidos de la tabla 7. El valor P obtenido por este análisis nos indica que si hay diferencias significativas entre los diámetros de las partículas de los fieltros AT1, AT2, AT3, AT4 y AT5.

Tabla 8. Comparación de diámetros de partículas, por ANOVA, para la serie de fieltro AT

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	18,4178	4	4,60445	35,88	0,0000
Intra grupos	31,5708	246	0,128336		
Total (Corr.)	49,9886	250			

La figura 30, nos muestra un análisis de correlación entre el diámetro de las partículas obtenidos para la serie de fieltros AT respecto al tiempo de permanencia en la solución reductora de glucosa. En este caso debido al valor de coeficiente correlación de 0,3580, se puede decir que no existe una fuerte correlación lineal entre ambos parámetros.

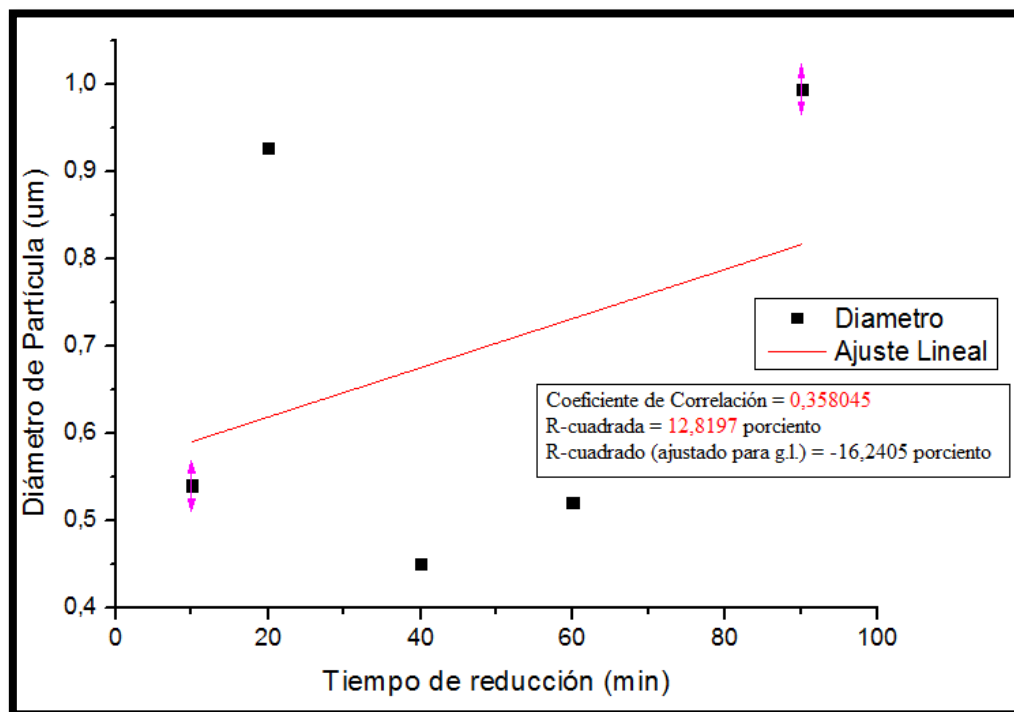


Figura 30. Correlación entre el tiempo de reducción y el diámetro de las partículas obtenidas para la serie de fieltros AT

La tabla 9 muestra el análisis por ANOVA de los diámetros de partícula obtenidos en la serie de fieltros BT. El valor P de 0,2028 indica que no existen diferencias significativas entre los diámetros de las partículas obtenidos para esta serie de fieltros.

Tabla 9. Comparación de diámetros de partículas, por ANOVA, para la serie de fieltro BT

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,456223	4	0,114056	1,51	0,2028
Intra grupos	9,43221	125	0,0754577		
Total (Corr.)	9,88844	129			

La figura 31 corresponde a un análisis de correlación lineal entre los diámetros de las partículas de plata obtenidos en la serie de fieltros BT y el tiempo de permanencia en la solución reductora. El coeficiente de correlación de 0,4347 nos indica que no hay una fuerte correlación entre estos parámetros aunque es mayor que el obtenido para la serie AT (figura 30).

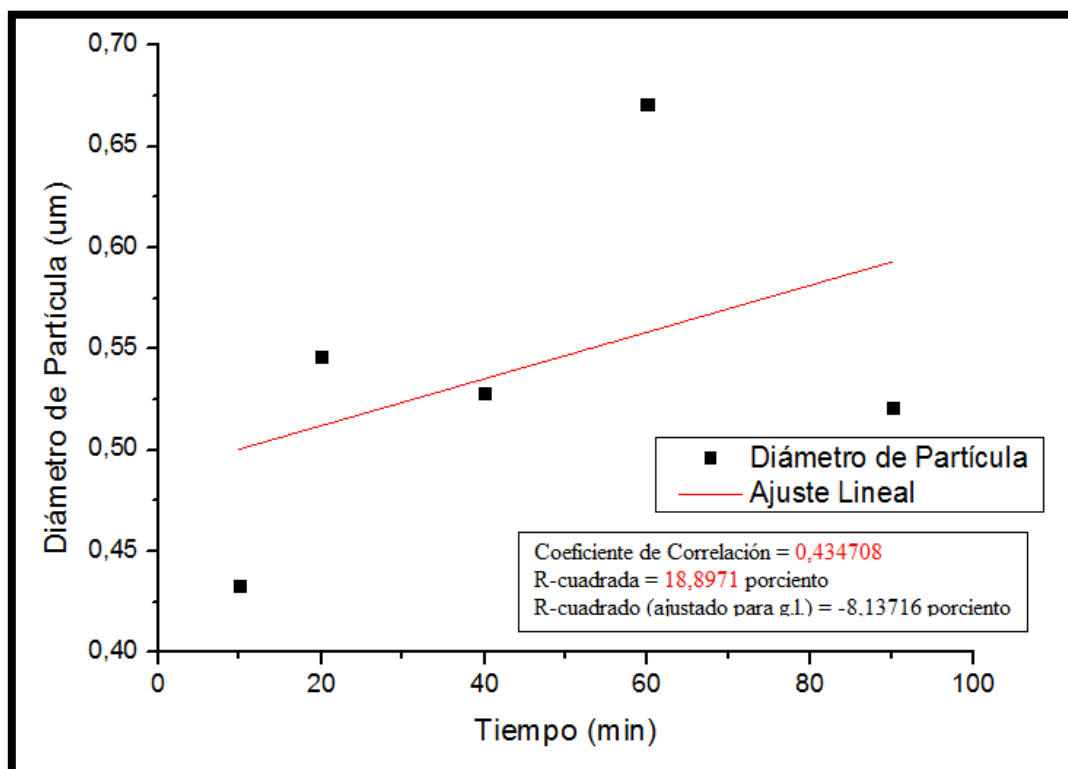


Figura 31. Correlación entre el tiempo de reducción y el diámetro de las partículas obtenidas para la serie de fieltros BT.

La tabla 10 corresponde al análisis por ANOVA realizado a los diámetros de partículas de la serie de fieltros CT. En este caso el valor P indica que existe una diferencia significativa entre los diámetros de los fieltros CT1, CT2, CT3, Ct4 y CT5.

Tabla 10. Comparación de diámetros de partículas, por ANOVA, para la serie de fieltro CT.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1,48883	4	0,372208	7,24	0,0000
Intra grupos	11,8815	231	0,051435		
Total (Corr.)	13,3703	235			

La figura 32 corresponde a un análisis de correlación realizado para la serie de fieltros CT. El valor del coeficiente de correlación de -0,09345 indica una muy baja correlación entre el diámetro de partícula y el tiempo de permanecía en la solución reductora.

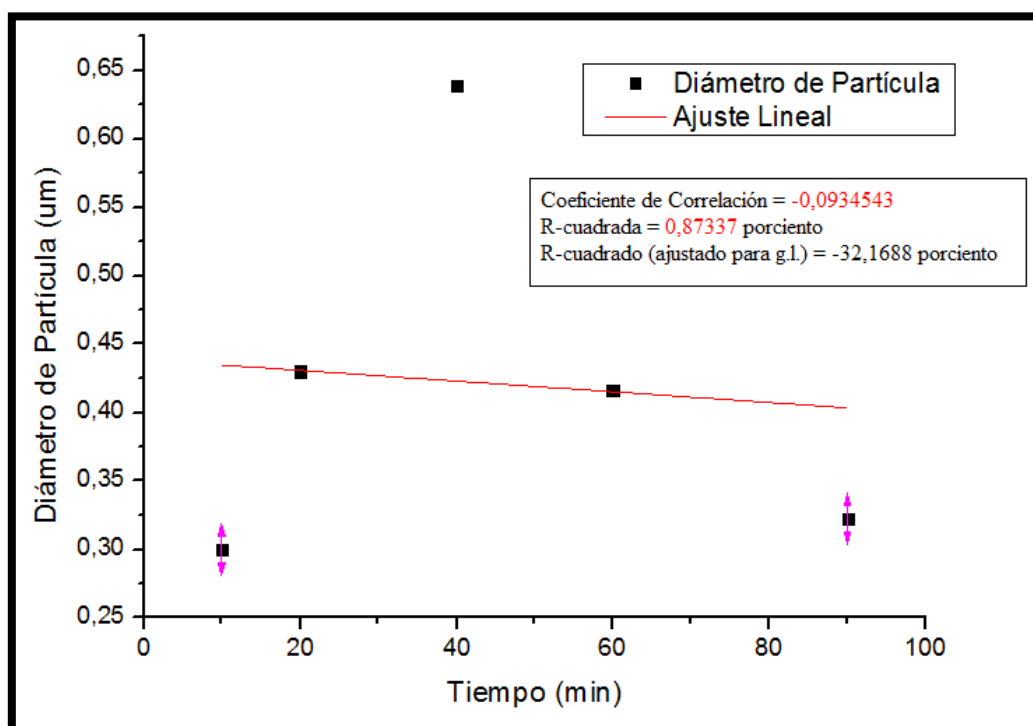


Figura 32. Correlación entre el tiempo de reducción y el diámetro de las partículas obtenidas para la serie de fieltros CT.

VI.2.6.- DIFERENCIA DE DIÁMETROS DE PARTÍCULA DEBIDO A LA CONCENTRACIÓN DE NITRATO DE PLATA

La figura 33 corresponde a la distribución del diámetro de partícula para cada serie de filtros, realizando un ajuste (línea roja) a una distribución del tipo gaussiana.

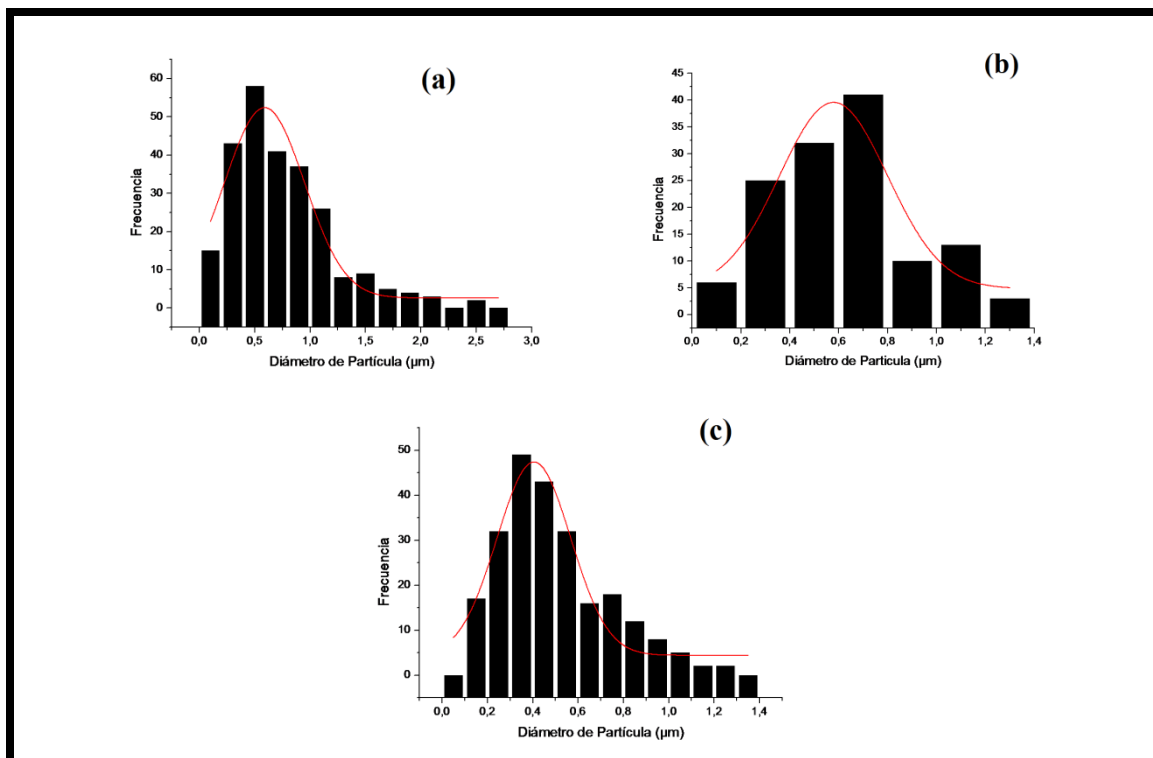


Figura 33. Distribución del diámetro de partículas general en cada serie de filtros (a) serie de filtros AT (b) serie de filtros BT y (c) serie de filtros CT.

La tabla 11 fue obtenida a partir de los promedios y desviaciones estándar después de realizar la curva de distribución de los diámetros de partículas que se observan en la figura 32.

Tabla 11. Comparación entre los promedios de diámetros entre cada serie de filtros.

Serie de Filtros	Promedio (µm)	Desviación Estándar (µm)
AT	0,59	0,03
BT	0,58	0,05
CT	0,41	0,02

La tabla 12 muestra el análisis por ANOVA realizado para comparar los promedios mostrados en la tabla 11. Este análisis de acuerdo al valor-P indica que si existe diferencia significativa, a un 95 % de confianza, entre los promedios de los diámetros de partícula de los filtros AT, BT y CT.

Tabla 12. Comparación entre los promedios de diámetros, por ANOVA; entre cada serie de fieltros

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	4,72677	2	2,36339	2279,25	0,0000
Intra grupos	0,636664	614	0,00103691		
Total (Corr.)	5,36344	616			

VI.3.- CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

VI.3.1.- VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE LOS FIELTROS SIN MODIFICACIÓN

La figura 34 muestra un comparativo entre los voltamperogramas obtenidos para un fieltro sin modificar a 3 valores de pH. Cerca de los -500 mV el pico correspondiente a la reducción del oxígeno hasta peróxido.

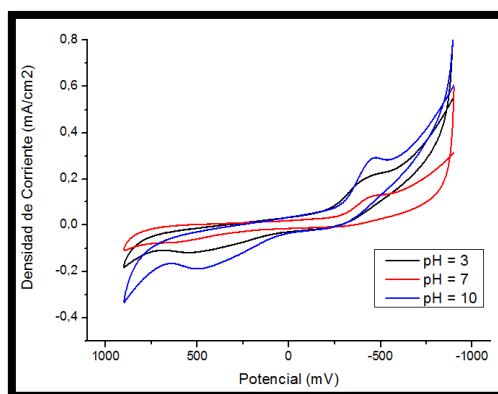


Figura 34. Curva voltamperométrica del fieltro de grafito sin modificar a 3 valores distintos de pH. Condiciones 0,05 M Na₂SO₄, velocidad de barrido 10 mV/s y temperatura ambiente.

Tabla 13. Densidad de corriente obtenida en la región de reducción del oxígeno (-469 mV vs SCE) en los tres valores de pH (3, 7 y 10)

pH	Densidad de Corriente (mA/cm ²)
3	0,2084
7	0,1222
10	0,2779

VI.3.2.- VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE LOS FIELTROS MODIFICADOS CON 0,2 M AgNO_3

La figura 35 muestra los voltamperogramas de la serie de fieltros AT a pH 3, 7 y 10. En ellos se observan dos picos entre 0 y 500 mV correspondiente a la oxidación y reducción de la plata. Alrededor de -500 mV se observa el pico de reducción del oxígeno hasta peróxido.

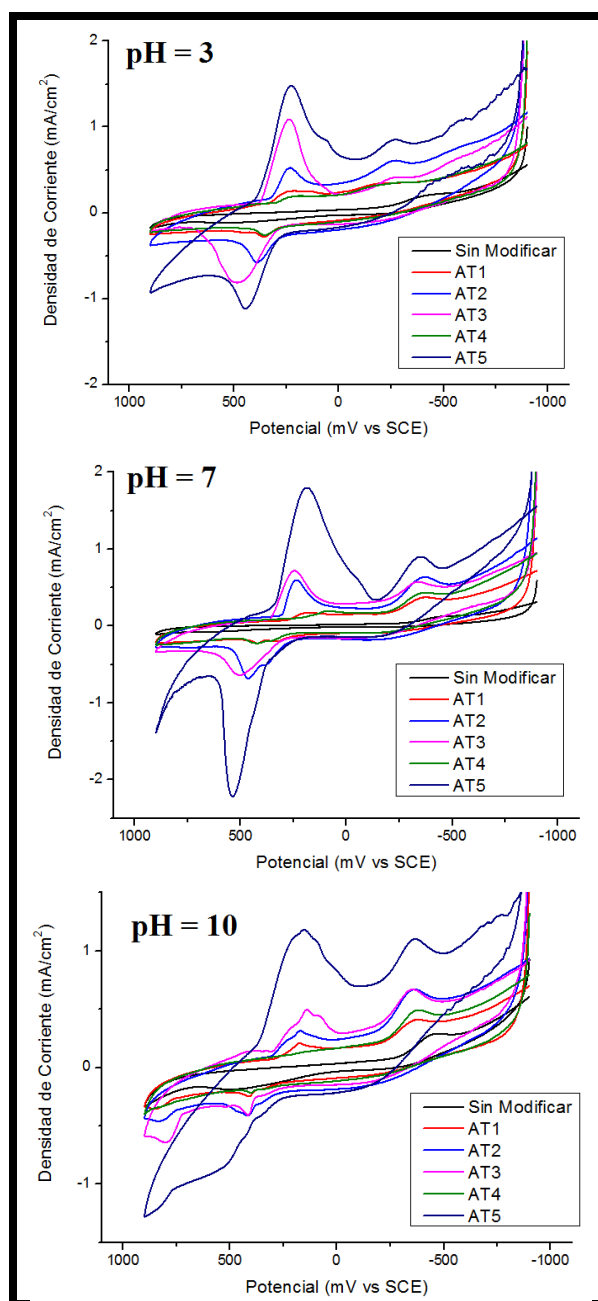


Figura 35. Curva voltamperométrica de los fieltros AT1-AT5 a pH 3,7 y 10. Condiciones 0,05 M Na_2SO_4 , velocidad de barrido 10 mV/s, contra-electrodo de carbón vítreo, temperatura ambiente.

La tabla 14 muestra las densidades de corrientes medidas a partir de los voltamperogramas de la figura 34, correspondientes a la zona de reducción del oxígeno (entre -400 y -500 mV) Se consideró tomar la altura partiendo desde el eje del potencial hasta la altura máxima de pico, dentro del rango de voltaje mencionado.

Tabla 14. Resumen de densidades de corriente obtenidas en la serie de fieltros AT1-AT5, a pH 3, 7 y 10, entre -400 y 500 mV.

Filtro	Densidad de corriente (mA/cm ²)		
	pH = 3	pH = 7	pH = 10
Sin Modificar	0,2084	0,1222	0,2779
AT1	0,4395	0,4703	0,5179
AT2	0,5245	0,5477	0,576
AT3	0,4383	0,6102	0,7119
AT4	0,4407	0,5414	0,6132
AT5	0,8371	0,8761	1,074

La figura 36 fue hecha tomando los datos de la tabla 14. De ella se observa que el fieltro AT5 tiene la mayor densidad de corriente a pH 10.

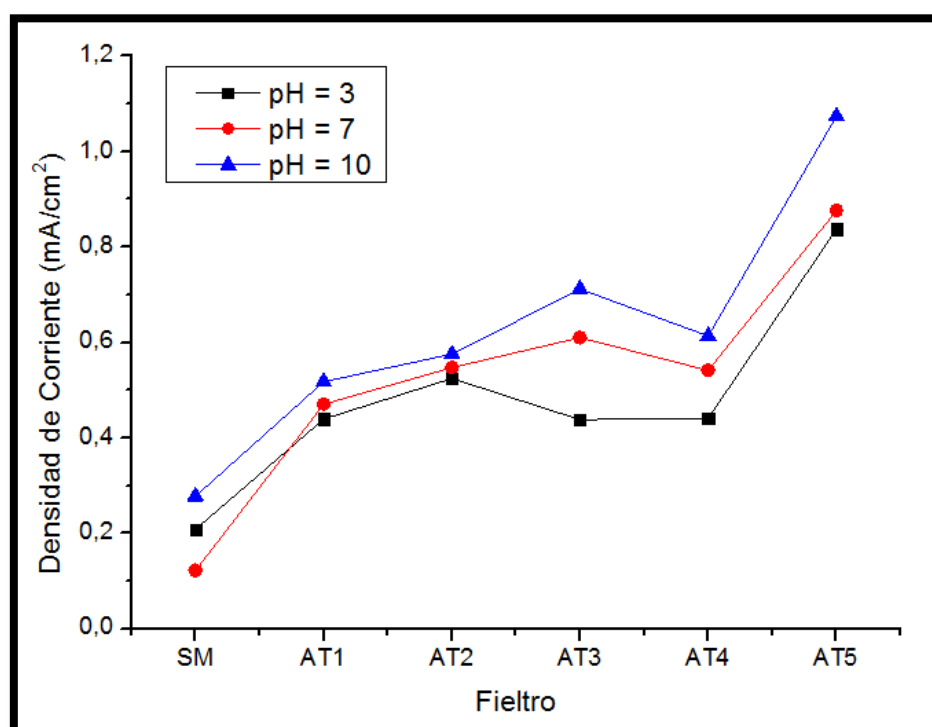


Figura 36. Variación de la densidad de corriente en los fieltros de la serie AT.

VI.3.3.- VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE LOS FIELTROS MODIFICADOS CON 0,1 M AgNO_3

La figura 37 muestra los voltamperogramas de la serie de fieltros BT a pH 3, 7 y 10. En ellos se observan dos picos entre 0 y 500 mV correspondiente a la oxidación y reducción de la plata. Estos a pH 7 y 10 no se encuentran muy bien definidos. Alrededor de -500 mV se observa el pico de reducción del oxígeno hasta peróxido.

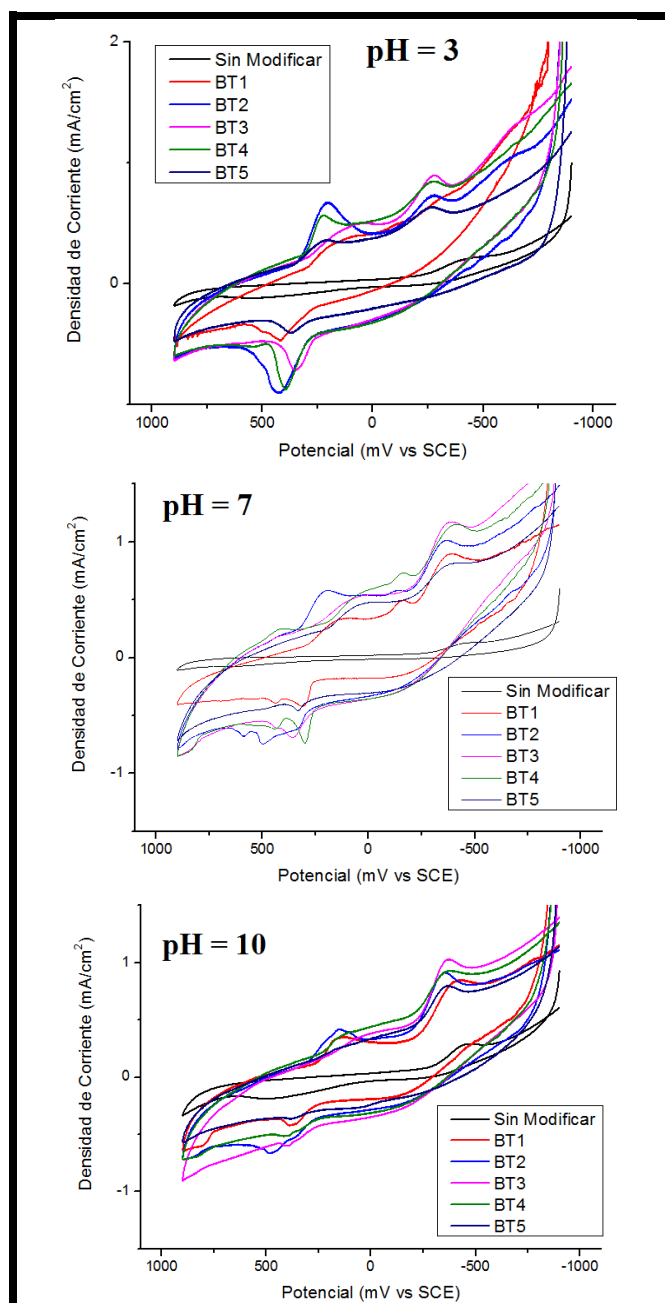


Figura 37. Curva voltamperométrica de los fieltros BT1-BT5 a pH 3, 7 y 10. Condiciones 0,05 M Na_2SO_4 , velocidad de barrido 10 mV/s, contra-electrodo de carbón vítreo, temperatura ambiente.

La tabla 15 datos muestra las densidades de corriente obtenidas a partir de los voltamperogramas de la figura 36, en la zona de reducción del oxígeno (-400 hasta -500 mV). La medida de la densidad de corriente se hizo partiendo desde el eje de potencial.

Tabla 15. Resumen de densidades de corriente obtenidas en la serie de fieltros BT1-BT5, a pH 3, 7 y 10.

Filtro	Densidad de corriente (mA/cm ²)		
	pH = 3	pH = 7	pH = 10
Sin Modificar	0,2084	0,1222	0,2779
BT1	0,4642	0,5960	0,5634
BT2	0,5972	0,8264	0,9124
BT3	0,9531	1,244	1,093
BT4	0,8471	1,437	1,159
BT5	0,5380	0,6907	0,676

La figura 38 se elaboró como los datos de la tabla 15. De esta se aprecia que el fieltro BT4 tiene la mayor de densidad de corriente cuando el pH es 7.

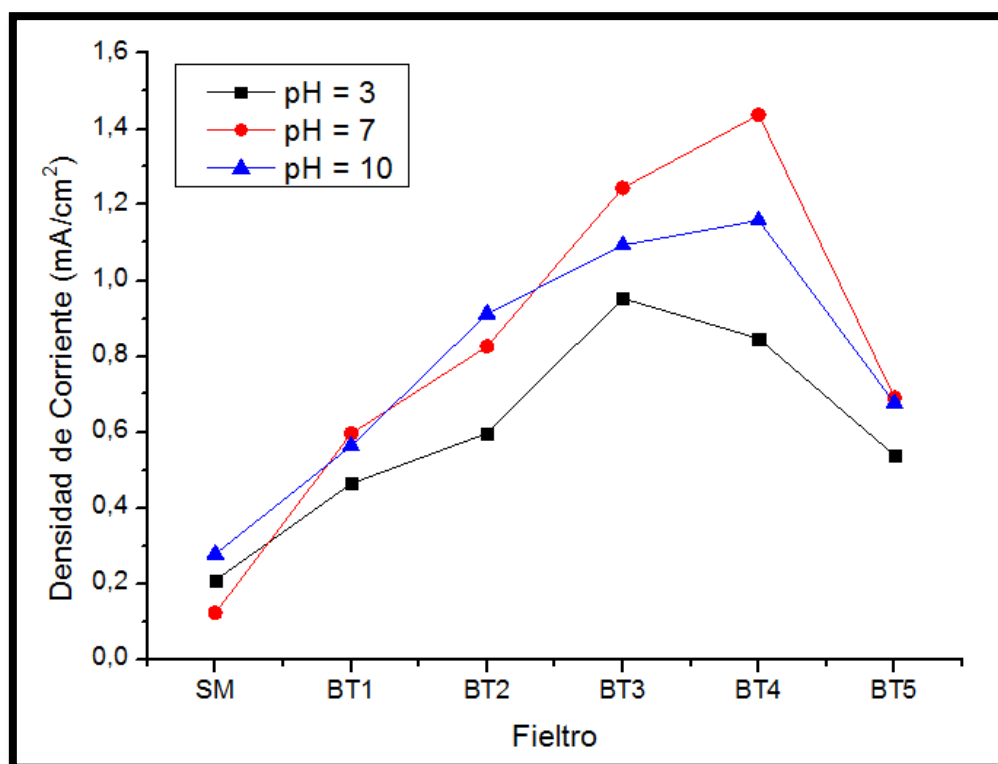


Figura 38. Variación de la densidad de corriente en los fieltros modificados de la serie BT.

VI.3.4.- VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE LOS FIELTROS MODIFICADOS CON 0,03 M AgNO_3

En la figura 39 se muestran los voltamperogramas realizados con los fieltros de la serie CT. Estos fueron realizados a pH 3, 7 y 10. En estos se observan picos mejor definidos para la zona de reducción y oxidación de la plata (entre 0 y 500 mV). A pH 7 y 10 se observa una mayor intensidad de la densidad de corriente para la reducción del oxígeno hasta nitrógeno.

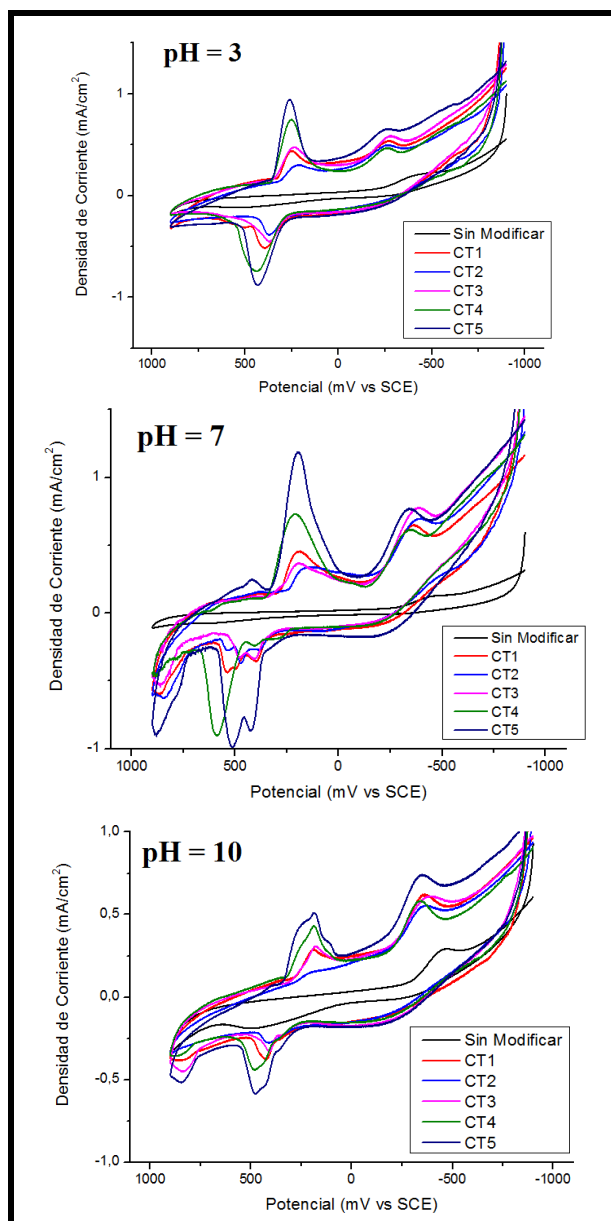


Figura 39. Curva voltamperométrica de los fieltros CT1-CT5 a pH 3, 7 y 10. Condiciones 0,05 M Na_2SO_4 , velocidad de barrido 10 mV/s, contra-electrodo de carbón vítreo, temperatura ambiente.

La tabla 16 muestra las densidades de corriente medidas a partir de la figura 38, para los picos que se encuentran comprendidos entre -400 y -500 mV. Esta zona corresponde a la reducción del oxígeno.

Tabla 16. Resumen de densidades de corriente obtenidas en la serie de fieltros CT1-CT5, a pH 3, 7 y 10.

Filtro	Densidad de corriente (mA/cm ²)		
	pH = 3	pH = 7	pH = 10
Sin Modificar	0,2084	0,1222	0,2779
CT1	0,5639	0,6794	0,6502
CT2	0,522	0,7326	0,5824
CT3	0,4918	0,6512	0,512
CT4	0,5835	0,7662	0,7283
CT5	0,7299	0,8624	0,8302

La figura 40 fue elaborada con los datos de la tabla 16. De esta se aprecia que el fieltro CT5 tiene una mayor densidad de corriente a pH 7 y 10.

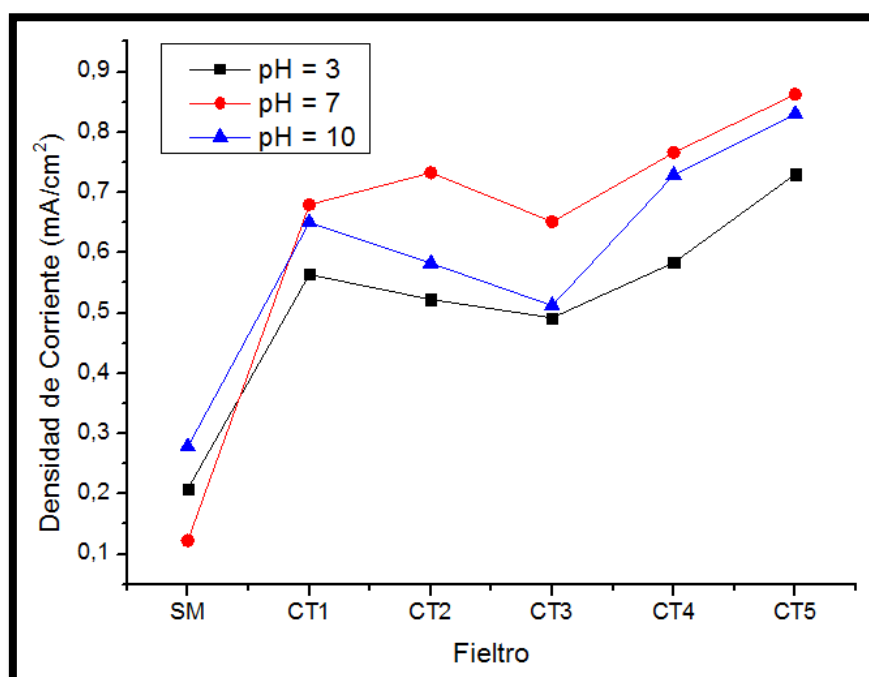


Figura 40. Variación de la densidad de corriente en los fieltros modificados de la serie CT.

VI.4.- GENERACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

La tabla 17 muestra las concentraciones de peróxido de hidrógeno alcanzadas luego de una hora de electrólisis a potencial constante (- 0,9 V vs SCE). Los valores más altos los tiene el fieltro sin tratar a pH 7 y 10. Mientras que de los fieltros modificados, el AT5 muestra la mayor concentración producción de peróxido a pH 3 y 0,025 M de sulfato de sodio.

Tabla 17. Concentración de peróxido de hidrógeno luego de una hora de electrólisis, a distintos valores de pH y concentraciones de electrolito soporte.

Concentración de sulfato de sodio (M)	pH	Peróxido de hidrógeno (mM)			
		Sin tratar	AT5	BT5	CT5
0,025	3	0,884	1,081	0,865	0,982
	7	0,982	0,491	0,491	0,688
	10	0,491	0,639	0,933	0,786
0,05	3	0,589	0,295	0,442	0,442
	7	0,688	0,295	0,295	0,295
	10	0,737	0,393	0,393	0,344
0,1	3	1,498	0,517	0,982	0,982
	7	2,067	0,672	0,786	0,775
	10	2,067	0,982	0,835	0,620

La figura 41 muestra los datos de la tabla 17 en forma de gráfico de barras de tal manera que se puede tener una mejor visualización de la cantidad de peróxido producido con los fieltros sin modificar (SM), AT5, BT5 y CT5. Cuando se emplea una concentración de 0,05 M y 0,1 M de sulfato de sodio como electrolito soporte se observa una mayor producción de peróxido en el el fieltro sin modificar en los tres valores de pH de trabajo. Mientras que al utilizar 0,025 M y a pH 3, la producción de peróxido es mayor o igual comparada con el fieltro sin modificar (SM) a esas condiciones.

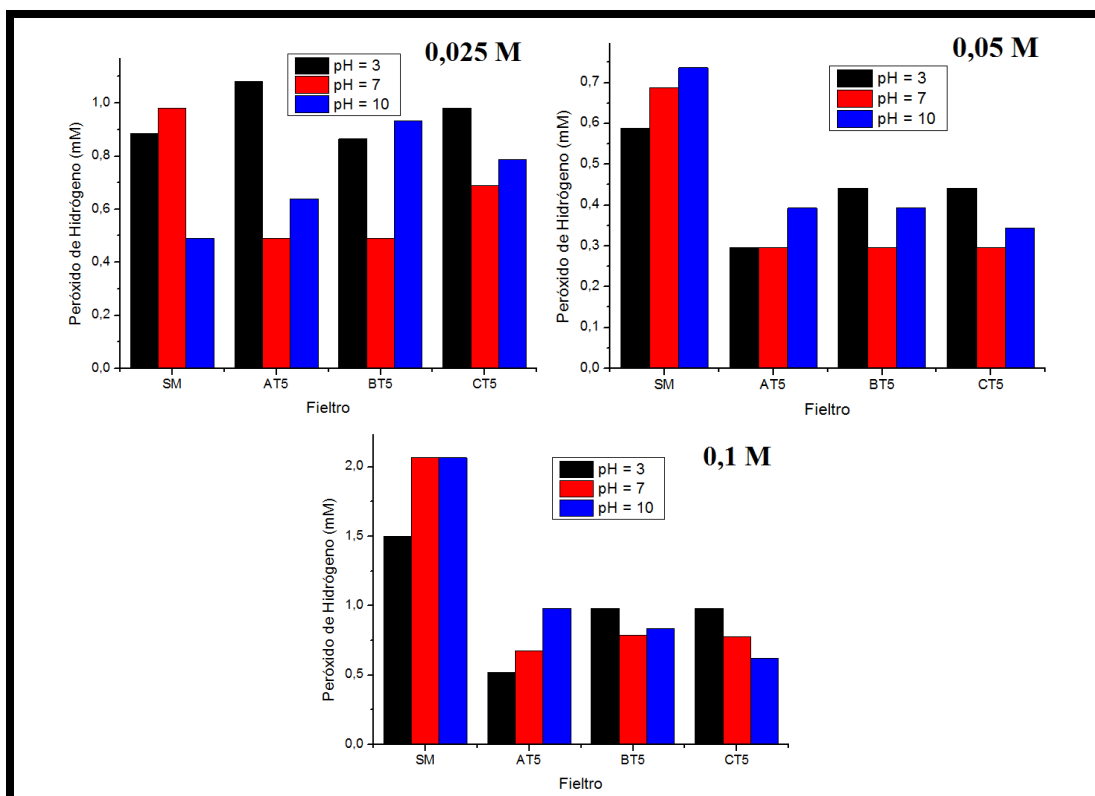


Figura 41. Comparación de la concentración de peróxido de hidrógeno. Se utilizó 0,025; 0,05 y 0,1 M de sulfato de sodio como electrólito soporte, durante una hora de electrólisis.

La tabla 18 muestra los valores de la eficiencia de corriente para la producción de peróxido de hidrógeno. Estos fueron calculados según la fórmula mostrada en la sección III.3.3 y reemplazando con los datos de la tabla 17. La integración de la corriente se obtuvo directamente del potenciostato a través de su programa, $V = 90$ mL y $n = 2$ electrones.

Tabla 18. Eficiencia de corriente (%) para los distintos filtros, luego de una hora de electrólisis, a distintos valores de pH y electrólito soporte.

Concentración de sulfato de sodio (M)	pH	Eficiencia de corriente (%)			
		Sin Tratar	AT5	BT5	CT5
0,025	3	36,64	47,68	37,47	45,32
	7	43,20	21,87	21,87	33,40
	10	20,90	29,19	41,23	36,50
0,05	3	44,90	22,27	34,28	33,40
	7	54,55	24,71	23,00	21,86
	10	55,92	29,24	31,41	26,52
0,1	3	53,23	18,79	34,67	35,44
	7	74,49	24,70	27,69	28,60
	10	76,35	34,65	30,78	23,82

VI.5.- DEGRADACIÓN DE 4-NITROFENOL

La figura 42 muestra el seguimiento por espectrofotometría UV, de la degradación del 4-nitrofenol durante 120 minutos empleando un fieltro sin modificar. La absorbancia del nitrofenol, cae rápidamente a los 20 minutos pero luego hay un incremento debido a posibles subproductos de la reacción.

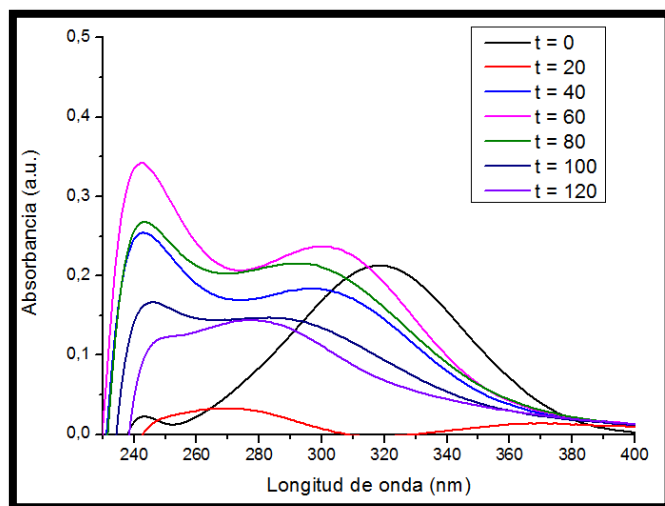


Figura 42. Seguimiento de la degradación del para-nitrofenol por UV-vis, utilizando un fieltro sin modificar, durante 120 minutos de tratamiento.

La figura 43 muestra la degradación del 4-nitrofenol empleando un fieltro modificado (AT5). Se observa un decaimiento en la absorbancia a 320 nm durante los primeros 20 minutos. Luego al igual que en la figura 41 ocurre la aparición de otros picos, probablemente por la formación de subproductos.

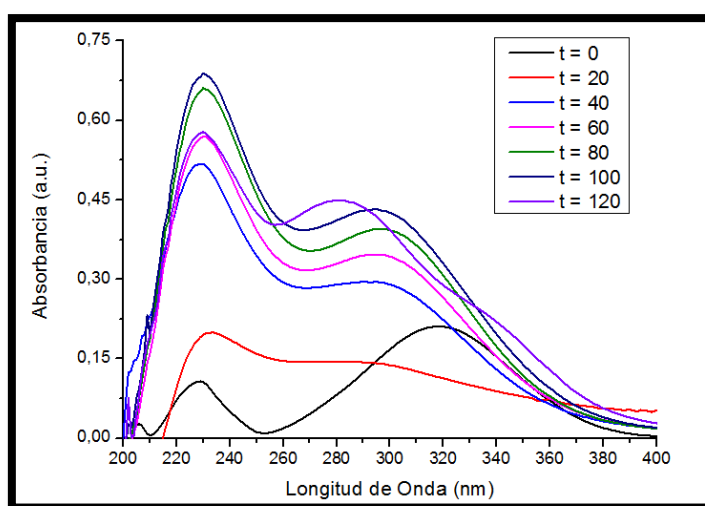


Figura 43. Degradación de una solución de 25 mg/L de para-nitrofenol utilizando el fieltro AT5. Tiempo de electrólisis 120 minutos.

En la tabla 19 se la densidad de corriente obtenida durante el proceso de degradación, considerando que se trabajo a potencial constante. También se muestra la carga total empleada durante los 120 minutos que duró el proceso y la cantidad de electrones trasferidos en el mismo.

Tabla 19. Parámetros densidad de corriente, carga y moles de electrones transferidos.

Parámetro	FIELTRO	
	Sin Tratar	AT5
Densidad de corriente (mA/cm²)	1,08	1,15
Carga total (C)	57,27	61,10
Electrones transferidos (mM)	0,5943	0,634

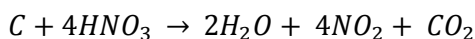
VII.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

VII.1.- PRE-TRATAMIENTO DEL FIELTRO CON ÁCIDO NÍTRICO

En el espectro de IR (figura 22), obtenido por la técnica de ATR, de los fieltros tratados con ácido nítrico 1 M durante una hora, podemos apreciar algunas señales características de funciones oxigenadas.

Por ejemplo, el pico en 3288 cm^{-1} se puede atribuir a la vibración del -OH . La señal a 1630 cm^{-1} puede pertenecer al grupo carbonilo C=O (Li, Huang, Liu, Tan, & Chen, 2007) (Sellitti, 1990) el cual puede provenir de un enol o de grupos carboxílicos formados (Sellitti, 1990). Las señales en 1162 y 1137 cm^{-1} pueden ser atribuidas a la vibración del enlace C-O (Sellitti, 1990).

El grafito puede ser atacado por el ácido nítrico concentrado, según la siguiente reacción (Pierson, 2012):



Así mismo pueden formarse óxido de grafito, ácido melítico y ácido cianhídrico. Sellitti también indicó que un tratamiento de fibras de grafito con ácido nítrico al 72% durante 30 horas puede generar los grupos funcionales mostrados en la figura 44:

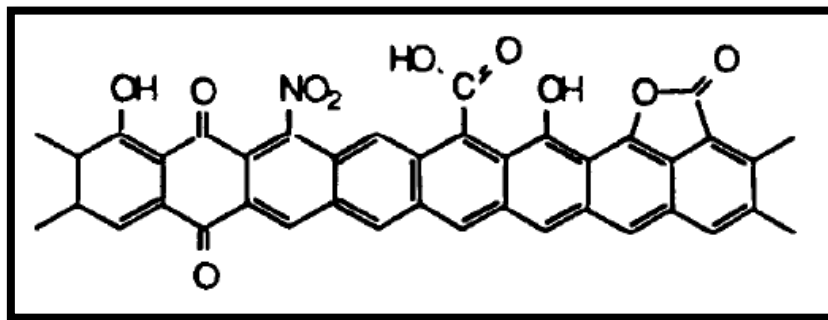


Figura 44. Grupos funcionales obtenidos durante la oxidación de las fibras de grafito luego de la oxidación con ácido nítrico (Sellitti, 1990).

Por lo tanto, se puede afirmar que la oxidación del fieltro de grafito durante una hora de tratamiento con ácido nítrico 1 M es posible.

VII.2.- CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE LOS FIELTROS

VII.2.1.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DEL FIELTRO DE GRAFITO SIN MODIFICAR

En la figura 23 se aprecia la micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido. La superficie observada muestra las fibras de grafito que constituyen el fieltro.

Si comparamos esta figura con la figura 11, podemos apreciar que ambas tienen estrías muy pronunciadas. Esto nos puede dar una idea sobre el material que se utilizó como precursor para obtener este fieltro con este tipo de fibras. De acuerdo al trabajo de Skyllas-Kazacos, la morfología es característica de aquellas fibras que utilizaron rayón como precursor (Skyllas-Kazacos y col., 1993).

VII.2.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS FIELTROS MODIFICADOS CON NITRATO DE PLATA.

VI.2.2.1.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS FIELTROS MODIFICADOS CON NITRATO DE PLATA 0,2 M

De la figura 24, se observó un incremento en la cantidad de partículas de plata depositadas conforme aumenta el tiempo de permanencia en la solución reductora de glucosa 0,2 M. Por ejemplo, en el fieltro AT1, el cual solo estuvo durante 10 minutos en la solución reductora de glucosa, se observó que una menor cantidad de partículas fue depositada donde, además el diámetro promedio, obtenido a partir de la curva de distribución (figura 25), fue de 0,54 μm (ver tabla 7).

De esta misma figura, se pudo calcular que en el fieltro AT2 el diámetro promedio de las partículas fue de 0,93 μm (ver tabla 7). Esto debido a que permaneció 20 minutos en la solución reductora. También se observó que para el fieltro AT3, el cual permaneció 30 minutos en la solución reductora, si bien se observó un incremento en la cantidad de partículas depositadas, no ocurrió un incremento en el promedio del diámetro de partículas. Contrario a lo esperado, este disminuyó hasta un valor de 0,45 μm (ver tabla 7).

Para el caso del fieltro AT4, se observó que la cantidad de partículas depositadas aumento, mientras que el diámetro promedio (0,52 μm) también aumento, comparado con el fieltro anterior. Por último para el fieltro AT5, se observó la mayor cantidad de partículas depositadas, siendo el diámetro promedio 0,99 μm , el cual es mucho mayor comparado con el de los anteriores fieltros.

VI.2.2.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS FIELTROS MODIFICADOS CON NITRATO DE PLATA 0,1 M

De la figura 26, se observó en el fieltro BT1 una menor cantidad de partículas depositadas, similar al fieltro AT1. El diámetro promedio obtenido a partir de la curva de distribución (figura 27), fue de 0,43 μm . La menor cantidad de partículas depositadas puede deberse también al menor tiempo que pasó el fieltro en la solución reductora (10 minutos).

En esta misma figura, para el caso del fieltro BT2, no se observó un incremento en la cantidad de partículas depositadas tal como ocurrió entre los fieltros AT1 y AT2; pero si se observó que el diámetro promedio (0,55 μm) de las partículas obtenidas fue mayor respecto al de fieltro BT1.

Para el caso del fieltro BT3 (figura 26), tampoco se observó un incremento en la cantidad de partículas depositadas. Siendo además el diámetro promedio (0,53 μm , ver tabla 7) muy similar al del fieltro anterior aunque algo menor. Por otro lado, en el fieltro BT4 se observó un ligero incremento en la cantidad de partículas depositadas. Así mismo, se observó un aumento en el diámetro promedio (0,67 μm)

Para el último fieltro de esta serie, el BT5; la cantidad de partículas depositadas fue muy baja, similar a las observadas para los fieltros BT3 y BT2. En este caso, el diámetro promedio fue de 0,52 μm .

En esta serie de fieltros BT, los diámetros promedios de partículas obtenidos a partir de las curvas de distribución, fueron muy similares entre sí.

VI.2.2.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS FIELTROS MODIFICADOS CON NITRATO DE PLATA 0,03 M

De la figura 28, para el caso del fieltro CT1, se obtuvo que el diámetro de partícula promedio fue 0,30 μm . Además la cantidad de partículas depositadas fue parecida a las de la serie BT.

Para el caso del fieltro CT2, no se observó un incremento en la cantidad de partículas, pero si un aumento en el diámetro promedio de las mismas (0,43 μm) comparado con el fieltro anterior. Se observó de la figura 29 que las partículas de en este fieltro siguen una distribución bimodal (entre 0,27 y 0,43 μm aproximadamente). En el fieltro CT3 se observó un ligero aumento en la cantidad de partículas pero no homogeneidad en la distribución sobre la superficie del fieltro, tal como se observa en la figura 28. En este caso se observó, al igual que en el fieltro CT2) una distribución bimodal, es decir el diámetro de partícula estuvo alrededor de dos valores (0,45 μm y 0,8 μm aproximadamente). El valor que figura en la tabla 7, es un valor promedio tomado de las medias obtenidas por esta distribución.

En la misma figura 28, para el fieltro CT4 se observó un incremento en la cantidad de partículas depositadas, respecto al fieltro CT3. El diámetro promedio de las mismas fue de 0,42 μm .

Por último, en el fieltro CT5 (figura 28) no se observó un aumento en la cantidad de partículas depositadas, respecto al fieltro anterior. Mientras que el diámetro promedio fue de 0,32 μm , obtenido también a partir de la curva de distribución mostrada en la misma figura.

En esta serie de filtros CT, se observa que los diámetros promedios son similares entre sí, a excepción del fieltro CT2 y CT3, en los cuales existe una distribución bimodal. Además se puede observar de la tabla 7, que los diámetros promedios fueron menores a los obtenidos en la serie de fieltro BT y también menores respecto a los de la serie AT.

VII.2.3.- COMPARACIÓN DE DIÁMETRO DE PARTÍCULA DEBIDO AL TIEMPO DE REDUCCIÓN

De la tabla 7, al realizar el análisis de los datos pertenecientes a la serie AT, se pudo obtener la tabla 8. Esta última tabla muestra el resultado del análisis por ANOVA de los diámetros promedios de la serie AT, para determinar si hay diferencias significativas entre ellos. El valor P (0,000) es menor a 0,05; esto significa que los diámetros de partículas de la serie AT son significativamente diferentes entre sí.

La figura 30 nos muestra una gráfica de correlación entre el tiempo de reducción (es decir el tiempo que permanece el fieltro en la solución reductora) y el diámetro de partícula. De esta figura se puede apreciar que no existe una correlación lineal significativa entre tiempo y tamaño (coeficiente de correlación igual a 0,3580)

La tabla 9 nos muestra una tabla ANOVA de los datos de la serie de filtros BT (datos extraídos de la tabla 7. Al igual que para la serie AT, en este caso, esta tabla nos permite establecer si existe o no una diferencia significativa entre los diámetros de partícula de dicha serie. Debido a que el valor P (0,2028) es mayor que 0,05, se puede considerar que no existe diferencia significativa en los diámetros de las partículas de la serie BT.

La figura 31 nos muestra una gráfica de correlación entre diámetro de partículas y tiempo de permanencia en la solución reductora, para la serie BT. Como se puede apreciar de la misma, no existe una correlación entre la respuesta (diámetro) y el factor tiempo, aunque sí se puede apreciar una mayor tendencia en la serie BT respecto a la serie AT, debido a que posee un valor mayor de coeficiente de correlación (0,4347 para la serie BT versus 0,3580 para la serie AT)

La tabla 10 muestra los datos del análisis por ANOVA para la serie CT (extraídos de la tabla 7). Nuevamente el valor P (0,000) es inferior a 0,05. Por lo tanto, existe diferencia significativa entre los diámetros de partícula de dicha serie.

La gráfica 32 nos indica que no existe una correlación significativa entre el tiempo de permanencia en la solución reductora y el diámetro de partícula obtenido para la serie CT (coeficiente de correlación igual a -0,0936).

VII.2.4.- DIFERENCIA DE DIÁMETROS DE PARTÍCULA DEBIDO A LA CONCENTRACIÓN DE NITRATO DE PLATA

La figura 33 muestra los perfiles de distribución de los diámetros de partículas para la serie de fieltro AT, BT y CT, considerando cada serie como un todo.

La tabla 11 muestra los promedios de los diámetros de partículas obtenidos en cada serie. Como se describió en la sección V.3.1.2, estos fueron obtenidos promediando los resultados de cada serie de fieltros a partir de las distribuciones mostradas en la figura 33.

Considerando los datos obtenidos de la distribución, se tiene que las desviaciones estándar, en los tres casos, presenta valores bajos (0,03; 0,05 y 0,02 para AT, BT y CT respectivamente).

Por último la tabla 12 corresponde a un análisis por ANOVA donde se comparó los promedios de las series AT, BT y CT que se muestran en la tabla 11. Se establece de acuerdo al valor P (0,000) mayor que 0,05 que si existe diferencia significativa entre los diámetros promedio de partícula obtenidos para cada tratamiento con nitrato de plata (0,2; 0,1 y 0,03 M).

Macijauskienė y Griškoni al trabajar con una solución de 0,25 M de AgNO₃ obtuvieron nanopartículas de plata de 11 nm, cuando la síntesis fue asistida por ultrasonido. Mientras que cuando no hicieron uso de este, obtuvieron nanopartículas de 14 nm. En su trabajo emplearon tiempos de hasta 24 minutos de deposición (Macijauskienė & Griškoni, 2015). Es probable que el uso del ultrasonido favorezca la dispersión de las partículas y la reducción de tamaños, obteniendo una distribución más homogénea.

VII.3.- CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

En la figura 34 se muestra cómo varía la curva voltamperométrica del fieltro de grafito sin modificar a 3 valores de pH. En esta figura se observó que la señal correspondiente a la reducción del oxígeno hasta peróxido (entre -400 y -500 mV vs SCE) se incrementa a un pH igual 10. La tabla 13 muestra las densidades de corriente obtenidas para el proceso de reducción del oxígeno hasta peróxido. Estos picos fueron medidos desde el eje de potencial.

VII.3.1.-VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE LOS FIELTROS MODIFICADOS CON 0,2 M AgNO_3

En la figura 35 se observó que en los tres valores de pH (3, 7 y 10) el fieltro AT5 obtuvo la mayor densidad de corriente en la zona de reducción del oxígeno para peróxido de hidrógeno. Los datos de densidades de corrientes mostrados en la tabla 14 fueron tomados considerando el máximo pico en el rango de -400 mV hasta -500 mV (vs SCE); desde el eje de potencial. Esto también se observa mejor en la figura 35, en la cual también se observa que para los fieltros modificados de esta serie, la mayor densidad de corriente se obtiene a pH 10.

De la misma figura 36 se observa que el fieltro AT5 presenta una mayor intensidad en los picos correspondientes a la oxidación y reducción de las partículas de plata (entre 0 y 500 mV) que hay sobre este. Este fieltro fue el que permaneció 90 minutos en la solución reductora de glucosa. Por lo tanto, era de esperar que contenga una mayor cantidad de plata depositada en él. Así mismo se observa que a un pH de valor 10 la densidad de corriente también es mayor comparada con un pH 7 ó 3.

VII.3.2.- VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE LOS FIELTROS MODIFICADOS CON 0,1 M AgNO_3

De la figura 37 se observó un incremento en la densidad de corriente, respecto a un fieltro sin modificar, pero también se observó una disminución en los picos correspondientes a la oxidación y reducción de plata (entre 0 y 500 mV vs SCE). Esto ocurrió por la menor cantidad de plata depositada sobre los fieltros de esta serie, tal como se pudo apreciar de las micrografías SEM respectivas (figura 26).

En la figura 38 se observa la variación de la densidad de corriente en los fieltros modificados de la serie BT. En este caso, para el fieltro BT5, es decir, el que permaneció mayor tiempo en la solución reductora, hay una caída en la densidad de corriente. Esto puede deberse a que durante la modificación no haya ocurrido un adecuado tratamiento, una correcta humectación del fieltro por parte de la solución reductora o por parte de la solución de nitrato de plata inicial, por lo tanto tiene menos partículas depositadas en su superficie. En este caso la mayor densidad de corriente se obtiene para el fieltro BT4 a un pH de valor 7. Por último también se observó que la densidad de corriente del fieltro BT4 a pH 7 y pH 10 fue mayor que para el fieltro AT5. Esto podría explicarse por el tamaño de las partículas depositadas. Las partículas del fieltro BT4 son más pequeñas, en promedio, que las del fieltro AT5, por lo tanto el área superficial sería mayor para el primero; a pesar de que AT5 tiene una mayor carga de plata depositada sobre él.

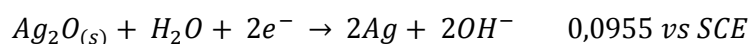
VII.3.3.-VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE LOS FIELTROS MODIFICADOS CON 0,03 M AgNO₃

De la figura 39 se observó que también ocurre un incremento en la actividad electroquímica respecto al fieltro sin modificar. En esta también se observaron los picos correspondientes a la oxidación y reducción de la plata entre los 0 y 500 mV (vs SCE)

Por último, de la figura 40, se puede apreciar la variación de la densidad de corriente en los fieltros modificados de la serie CT. Se observó que la mayor densidad de corriente fue para el fieltro CT5, el cual fue tratado con la solución de nitrato de plata 0,03 M y permaneció 90 minutos en la solución reductora de glucosa. Esta mayor densidad de corriente se obtuvo a un pH de valor 7, el cual también es cercano al valor obtenido a un pH igual a 10.

Se puede decir que los fieltros que permanecieron mayor tiempo en la solución reductora tienen una mayor densidad de corriente, esto podría ser debido a que se logró depositar una mayor cantidad de plata sobre estos. Así mismo, los pH que exhibieron una mayor densidad de corriente fueron a valores 7 y 10.

Como se describió anteriormente, en los voltamperogramas de los fieltros modificados, se observa la presencia de tres picos. Dos de ellos, los que se encuentran en aproximadamente 500 mV y 0 mV (vs SCE), corresponden a los procesos de oxidación-reducción de las partículas de plata depositadas. Estas reacciones son las siguientes:



Donde los potenciales mostrados son los potenciales estándar a 25 °C (ChemEd DL, 2015). El potencial de media onda obtenido a partir de estos valores estándar es cercano al valor experimental que se puede calcular en los voltamperogramas.

El tercer pico en mención es el que aparece en aproximadamente -400 mV a -500 mV (vs SCE). Este pico corresponde al proceso de formación de peróxido de hidrógeno (Song & Zhang, 2008) (Khataee y col., 2011).

VII.4.- GENERACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

La tabla 17 nos muestra un resumen de las concentraciones de peróxido de hidrógeno obtenidas luego de una hora de electrólisis aplicando 1,0 V (vs SCE).

En la figura 41 se observa que la mayor concentración de peróxido de hidrógeno, empleando 0,025 M de sulfato de sodio como electrolito soporte, se alcanza con el fieltro AT5 a un pH de valor 3, el cual es aproximadamente poco mayor que 1 mM.

En esta misma figura 41 se observa la concentración de peróxido alcanzada durante una hora de electrólisis empleando 0,05 M de sulfato de sodio como electrolito soporte. Para este caso, se tiene que la concentración de peróxido alcanzada por el fieltro sin modificar (SM) es mayor a las alcanzadas por los fieltros modificados. Y a su vez la concentración alcanzada por estos últimos fue menor comparada con la alcanzada al utilizar 0,025 M de sulfato de sodio.

Por último, para el caso de 0,1 M de sulfato de sodio se observa que el fieltro sin modificar logra la mayor concentración de peróxido. El uso de 0,1 M de sulfato de sodio como electrolito soporte incrementó la producción de peróxido en los fieltros modificados, si es que los comparamos con lo producido al utilizar 0,05 M.

De la tabla 18 se observa que cuando se emplea 0,1 y 0,05 M de sulfato de sodio como electrolito soporte, la eficiencia de corriente disminuye. Los fieltros sin modificar muestran a estas condiciones una mejor eficiencia de corriente. Mientras que cuando se utilizó 0,025 M de sulfato de sodio como electrolito soporte la eficiencia de corriente fue mejor para los fieltros modificados (AT5, BT5 y CT5) a los valores 3 y 10 de pH. Mientras que a pH 7 la eficiencia fue mejor para el fieltro sin modificar.

Al observar la densidad de corriente de los fieltros sin modificar (tabla 13) y al contrastar esto con la concentración de peróxido (tabla 17) es posible decir que la incorporación de las partículas de plata sobre el fieltro de grafito, no genera un incremento significativo en la producción del peróxido de hidrógeno. Sin embargo las actividad electroquímica del material si se logró incrementar. Esta aparente contrariedad entre el incremento de la conductividad eléctrica del material (observado a partir de los voltamperogramas) y la no mejora substancial en la producción de peróxido de hidrógeno puede deberse a que el oxígeno molecular no es una especie electroactiva. Por lo tanto primero debería buscarse materiales que favorezcan primero su adsorción sobre la superficie del electrodo para posteriormente ser reducido (Verdaguer-Casadevall y col., 2014).

De la tabla 17, también se observa que a la concentración de 0,025 M de sulfato de sodio se obtuvo una mejor producción de peróxido de hidrógeno a pH 3. Mientras que cuando la concentración de sulfato de sodio aumenta a 0,1 M la concentración de peróxido cae, mientras que la concentración de peróxido producido por un fieltro sin modificar aumenta en los tres valores de pH.

VII.5.- DEGRADACIÓN DE 4-NITROFENOL

La figura 42 corresponde a la degradación de una solución que contiene 25 mg/L de 4-nitrofenol empleando un fieltro de grafito sin modificar, durante 120 minutos de tratamiento. En este caso se aprecia una disminución en la absorbancia a 320 nm de la curva a tiempo 20 minutos de tratamiento respecto a la curva a tiempo cero. Luego ocurre un incremento progresivo en las absorbancias a 305 y 245 nm hasta los 60 minutos, luego de los cuales estas absorbancias empiezan a disminuir, como se observa a los 80, 100 y 120 minutos de tratamiento.

En la figura 43, se observa la degradación de una solución que contiene 25 mg/L de 4-nitrofenol, empleando el fieltro modificado AT5, durante 120 minutos de electrólisis. Las otras condiciones están dadas en la tabla 6. En este caso, ocurre algo similar al proceso anterior en cuanto a la absorbancia a 320 nm, solo que después de los 60 minutos, las absorbancias no disminuyen sino que estas aumentan a 300, 280 y 230 nm.

Los resultados de las figuras 42 y 43 sugieren que la degradación oxidativa del p-nitrofenol ha ocurrido a tiempos menores a los 20 minutos de tratamiento, donde el principal agente oxidante proviene del peróxido de hidrógeno generado catódicamente. Durante este periodo de aplicación electrolítica, y de acuerdo con los datos de la tabla 17, se deben haber transferido 0,5943 mmol y 0,6340 mmol de electrones en los fieltros sin modificar y AT5 respectivamente, los cuales están en exceso respecto a las 0,0162 mmol de p-nitrofenol contenidas en la celda. Por lo tanto, es posible la reducción electroquímica del p-nitrofenol hasta p-aminofenol según Boateng (Boateng & Brajter-Toth, 2012) tal como se aprecia en la figura 45.

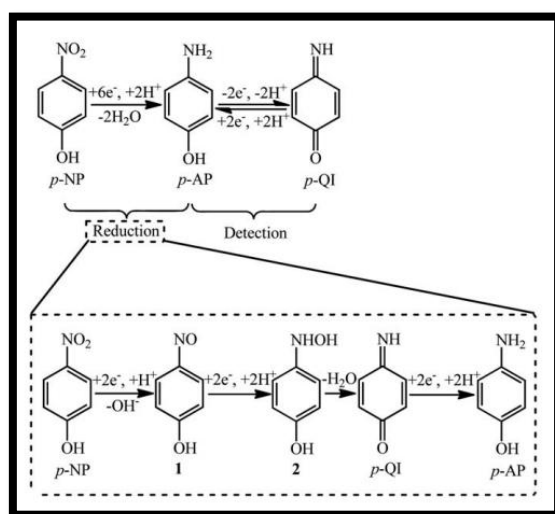


Figura 45. Reducción electroquímica del p-nitrofenol hasta p-aminofenol (Boateng & Brajter-Toth, 2012)

De la figura 45 se puede apreciar que es posible la obtención de intermediarios de la electro-reducción. Por lo tanto podríamos mencionar que existe una competencia entre la reducción electroquímica del p-nitrofenol con la oxidación por medio del radical OH proveniente del peróxido de hidrógeno electrosintetizado. En un trabajo realizado por Oturan y colaboradores, se obtuvieron los intermediarios producto de la degradación, mostrados en la figura 46 (Oturan y col., 2000). Este seguimiento fue hecho mediante cromatografía líquida de alta eficiencia.

Luego de los 20 minutos de tratamiento electrolítico, los derivados de la degradación oxidativa del p-nitrofenol pueden estar sujetos a otras posibles reacciones de óxido-reducción, incluyendo reacciones de electropolimerización como lo señala Ul-Haque y colaboradores. (Ul-Haque y col., 2010).

De la tabla 19, se observa que el fieltro tratado tiene una mayor densidad de corriente y permite una mayor transferencia de carga (electrones), aunque esto no necesariamente permite una mayor formación de peróxido, ya que, como se mencionó en la sección VII.4, el oxígeno no es influenciado por campos eléctricos, como si lo podría ser un ión.

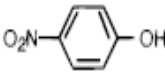
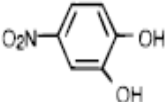
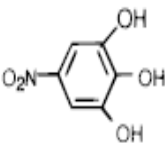
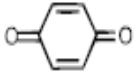
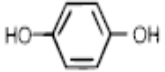
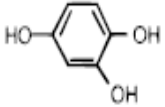
Nombre	Estructura
p-nitrofenol	
p-nitrocatecol	
4-nitropirogalol	
benzoquinona	
hidroquinona	
1,2,4-trihidroxibenceno	

Figura 46. Producto de la degradación del p-nitrofenol por métodos electro-Fenton (Oturan y col., 2000)

VIII.- CONCLUSIONES

Del presente trabajo realizado, se concluye que es posible la formación de micropartículas de plata sobre el fieltro de grafito, por reducción de nitrato de plata amoniacal, estableciéndose además que la concentración del nitrato en las concentraciones empleadas en este trabajo no tiene un efecto significativo en el diámetro de las micropartículas obtenidas.

También se comprueba por las medidas de voltametría cíclica que la superficie electroquímica del fieltro se incrementa debido a las micropartículas de plata presente. Aunque a pesar de este incremento, la capacidad de electro-reducción de oxígeno hasta formar peróxido de hidrógeno sobre el fieltro no ha sido significativamente mayor comparada con un fieltro sin modificar.

El fieltro de grafico modificado AT5 ofrece una mayor producción de peróxido cuando trabaja con 0,025 M de sulfato de sodio y a pH 3, comparado con el resto de los fieltros modificados y el fieltro sin modificar.

El fieltro modificado puede degradar al 4-nitrofenol pero también es capaz de formar otros intermediarios debido a la electro-reducción del contaminante.

Existe una competencia entre la electro-reducción del nitrofenol y su degradación oxidativa vía radical OH proveniente del peróxido de hidrógeno.

IX.- RECOMENDACIONES

- Se recomienda un método de cuantificación más específico para la determinación de concentraciones de 4-nitrofenol durante la degradación. Es posible aplicar técnicas cromatográficas para tal fin.
- También se recomienda hacer un estudio de los posibles intermediarios formados tanto por la electroreducción como por la oxidación vía proceso electro-Fenton. Este estudio podría ser realizado tanto a nivel teórico como experimental.
- Para evitar la fotodisociación del peróxido de hidrógeno es recomendable cubrir las celdas de trabajo de alguna u otra forma.
- Por último sería deseable comprobar la actividad bactericida de este material pues es posible que cierta cantidad de plata se transfiera a la solución, favoreciendo la eliminación de microorganismo por esta vía.

X.- BIBLIOGRAFÍA

- Al-Warthan, A., Abou El-Nour, K. M., Eftaiha, A., & Ammar, R. A. (2010). Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*(3), 135–140.
- Blanco Brieva, G. (2007). Síntesis directa de peróxido de hidrógeno con catalizadores de paladio sobre soportes ácidos. Madrid.
- Boateng, A., & Brajter-Toth, A. (2012). Nanomolar detection of p-nitrophenol via in situ generation of p-aminophenol at nanostructured microelectrodes. *The Analyst*, 137(19), 4531.
- Bunsell, A. R. (1988). *Fibre Reinforcements for Composite Materials*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V.
- Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12), 6570–6631.
- Chandler, G. K., Genders, J. D., & Pletcher, D. (1997). Electrodes Based on Noble Metals. *Platinum Metals Review(UK)*, 41(2), 54–63.
- Craig W. Jones. (1999). *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*. Royal Society of Chemistry.
- Chung, D. D. (2002). Graphite. *Journal of Materials Science*, 37, 1-15.
- Dean, J. A. (1999). *Lange's Handbook of Chemistry* (Fifteenth Edition ed.). McGRAW-HILL.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 442–448.
- Downs, B. (01 de 02 de 2016). *Mineralogy and Crystallography*. Obtenido de <http://www.geo.arizona.edu/xtal/nats101/s04-18.html>
- Elert, G. (30 de Noviembre de 2015). *Resistivity of Silver*. Obtenido de hypertextbook: <http://hypertextbook.com/facts/2004/GeorgeBauer.shtml>
- ChemEd DL. (08 de 12 de 2015). <http://www.chemeddl.org/>. Obtenido de <http://www.chemeddl.org/services/moodle/media/QBank/GenChem/Tables/EStandardTable.htm>

- Huang, C.-P., Chang, J.-H., & Qiang, Z. (2002). Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Research*, 85–94.
- Inagaki, M., & Kang, F. (2014). Fundamental Science of Carbon Materials. In *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals* (pp. 17–217). Elsevier.
- Khataee, A. R., Safarpour, M., Zarei, M., & Aber, S. (2011). Electrochemical generation of H₂O₂ using immobilized carbon nanotubes on graphite electrode fed with air: Investigation of operational parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 659 (1), 63–68.
- Kotz, J., Treichel, P., & Weaver, G. (2005). *Chemistry and Chemical Reactivity* (Sexta ed.). Thomson.
- Lewin, M., & Pearce, E. M. (1998). *Handbook of Fiber Chemistry*. New York: Marcel Dekker.
- Li, X.-g., Huang, K.-l., Liu, S.-q., Tan, N., & Chen, L.-q. (2007). Characteristics of graphite felt electrode electrochemically oxidized for vanadium redox battery application. *Transactions of nonferrous metals society of China*, 195-199.
- Luque, R., Campelo, J. M., Luna, D., Marinas, J. M., & Romero, A. A. (2009). Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis. *ChemSusChem*, 2, 18 – 45.
- Luque, R., White, R. J., Budarin, V. L., Clark, J. H., & Macquarrie, D. J. (2009). Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. *Chemical Society Reviews*, 38, 481–494.
- Mabbott, G. A. (1983). An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 697.
- Macijauskienė, B., & Griškoni, E. (2015). Ultrasound assisted modification of graphite felt with electroless silver-Part 1: composition, morphology, structure and electrical conductivity. *Chemija*, 26(1).
- Martínez-Huitle, C. A., & Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3-4), 105–145.
- Miao, J., Zhu, H., Tang, Y., Chen, Y., & Wan, P. (2014). Graphite felt electrochemically modified in H₂SO₄ solution used as a cathode to produce H₂O₂ for pre-oxidation of drinking water. *Chemical Engineering Journal*, 250, 312–318.

- Mounia, A. Y., & Djilali, Z. (2014). Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using gold nanoparticle electrodeposited on graphite cathode. *Desalination and Water Treatment*, 1–12.
- Natsuki, J., Natsuki, T., & Hashimoto, Y. (2015). A Review of Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Properties and Applications. *International Journal of Materials Science and Applications*, 4(5), 325-332.
- Nidheesh, P. V., & Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*(299), 1-15.
- Nishimi, T., Kamachi, T., Kato, K., Kato, T., & Yoshizawa, K. (2011). Mechanistic Study on the Production of Hydrogen Peroxide in the Anthraquinone Process. *European Journal of Organic Chemistry*, 2011(22), 4113–4120.
- Pierson, H. O. (2012). *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. William Andrew.
- Poyatos, J. M., Muñio, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., & Osorio, F. (2010). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205, 187-204.
- Rayner-Canham, G. (2000). *Química Inorgánica Descriptiva*. México: Pearson Educacion.
- Sellitti, C. (1990). *Surface characterization of carbon fibers and interfacial phenomena in carbon reinforced composites*. Case Western Reserve University.
- Smith, R. E. G., Davies, T. J., Baynes, N. de B., & Nichols, R. J. (2015). The electrochemical characterisation of graphite felts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 747, 29–38.
- Shaikh, T., Chaudhari, S., & Varma, A. (2012). Viscose Rayon: A Legendary Development in the Manmade Textile. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 675-680.
- Shindo, D., & Oikawa, T. (2002). *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*. Japan: Springer Japan.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. (C. F. Madrid, Ed.) Madrid, España: McGraw-Hill/Interamericana de España.

- Skyllas-Kazacos, M., Zhong, S., Padeste, C., & Kazacos, M. (1993). Comparison of the physical, chemical and electrochemical properties of rayon- and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes. *Journal of Power Sources*, 29-41.
- Song, C., & Zhang, J. (2008). Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. En J. Zhang (Ed.), *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers* (págs. 89-134). London: Springer London.
- Swathy, B. (2014). A Review on Metallic Silver Nanoparticles. *IOSR Journal Of Pharmacy*, 4(7), 38-44.
- Trivedi, D. C., & Rao, C. R. (2005). Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 613-631.
- Ul-Haque, I., Bano, K., & Iqbal, S. (2010). Coatings of poly-para-aminophenol at carbon electrodes: Electrochemical Behavior. *J. Chem. Soc. Pak.*, 717-723.
- Verdaguer-Casadevall, A., Deiana, D., Karamad, M., Siahrostami, S., Malacrida, P., Hansen, T. W., Stephens, I. E. L. (2014). Trends in the Electrochemical Synthesis of H_2O_2 : Enhancing Activity and Selectivity by Electrocatalytic Site Engineering. *Nano Letters*, 14(3), 1603-1608.
- Vieno, N. M., Härkki, H., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2007). Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant. *Environmental Science & Technology*, 41(14), 5077-5084.
- Wang, C. (2000). Degradation of 4-nitrophenol using the Fenton process. *WATER SCIENCE & TECHNOLOGY*, 155-160.
- Wang, Y., Liu, Y., Wang, K., Song, S., Tsiakaras, P., & Liu, H. (2015). Preparation and characterization of a novel KOH activated graphite felt cathode for the electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 360-368.
- Yu, F., Zhou, M., & Yu, X. (2015). Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H_2O_2 electro-generation without external aeration. *Electrochimica Acta*, 163, 182-189.
- Zhang, C., Jiang, Y., Li, Y., Hu, Z., Zhou, L., & Zhou, M. (2013). Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. *Chemical Engineering Journal*, 228, 455-467.

- Zhong, S., Padeste, C., Kazacos, M., & Skyllas-Kazacos, M. (1993). Comparison of the physical, chemical and electrochemical properties of rayon- and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes. *Journal of Power Sources*,, 29-41.

- Zhou, M., Zhou, L., Hu, Z., Bi, Z., & Groenen Serrano, K. (2014). Chemically modified graphite felt as an efficient cathode in electro-Fenton for p-nitrophenol degradation. *Electrochimica Acta*, 376–383.

- M. Zhou, Q. Yu, L. Lei, G. Barton, Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system, *Sep. Purif. Technol.* 573 (2007) 380–387.