

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE FIELTRO DE GRAFITO CON
NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA Fe_3O_4 PARA SU USO EN UN
SISTEMA ELECTRO-FENTON**

Tesis para optar el grado de Magíster en Química que presenta

SANDY LUZ CALDERON ZVALETA

Dirigido por

DR. MAYNARD JORGE KONG MORENO

San Miguel, 2019

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi agradecimiento al Dr. Maynard Kong Moreno, mi asesor de tesis, por sus útiles consejos y ayudarme durante la realización de esta investigación durante el periodo de 2 años.

Me gustaría agradecer a la Dra. Magali Camargo por su valiosa orientación y sus sugerencias para mejorar el contenido de mi investigación y al Instituto de Corrosión y Protección (ICP), en el cual realicé parte de los ensayos presentados en mi tesis.

También agradezco al Dr. Rolf Grieseler y al Dr. José Fernandes del Centro de Caracterización de Materiales (CAM-PUCP) por el apoyo durante los análisis de difracción de rayos X y de microscopia electrónica de barrido.

Gracias al Dr. Adolfo La Rosa Toro por sus consejos y permitirme una corta estancia en el laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Agradezco al Dr. Henry Romanus de la Technische Universität Ilmenau por el análisis cuidadoso de mis muestras en el microscopio electrónico de barrido.

Al laboratorio de Química Analítica e Instrumental de la Universidad Nacional de Ingeniería bajo la dirección del Dr. Hugo Alarcón por la ayuda brindada durante la caracterización en el analizador del tamaño de partículas.

Al Dr. Abel Gutarra de la Universidad Nacional de Ingeniería por los análisis de magnetometría vibracional.

A los grandes amigos que conocí durante mi etapa de la maestría: Gustavo, Augusto, Enzo y Luis; y los amigos que me continúan ayudando: Andy, Franco, Michael y Kate.

Finalmente, quisiera agradecer al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCYTEC) y FONDECYT, convenio 231-2015, quienes brindaron el soporte económico de la investigación y permitieron la presentación de este trabajo en el Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science (AIMES 2018) realizado en México.

RESUMEN

En este trabajo se fabricó un sistema electro-Fenton para la degradación de contaminantes de tipo aromático presentes en soluciones acuosas y la simultánea generación de energía eléctrica. El sistema consistió en dos compartimientos (ánodo y cátodo) separados por una membrana Nafion. La energía eléctrica fue generada por oxidación anódica de glucosa catalizada con oro. El cátodo se fabricó de fieltro de grafito modificado en su superficie con nanopartículas de magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}/\text{GF}_{\text{oxi}}$). Las nanopartículas de magnetita se impregnaron sobre el fieltro de grafito mediante el método de autoensamblado capa por capa que emplea cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA) como polielectrolito. En el compartimiento anódico, se utilizó fieltro de grafito modificado en su superficie con nanopartículas de oro (AuNPs/GF). Las nanopartículas de oro se depositaron sobre la superficie de este electrodo mediante deposición electrolítica. El sistema electro-Fenton generó una densidad de potencia de 550 mW m^{-2} que sirvió como fuente de alimentación para llevar a cabo el proceso de degradación de contaminantes. El sistema condujo a la degradación de 0.35 mmol L^{-1} de ftalato ácido de potasio (contaminante modelo). Se observó un porcentaje de decaimiento de DQO de 73.7 % durante 23h de tratamiento a pH 3.

Palabras Clave: Proceso electro-Fenton, fieltro de grafito, nanopartículas de magnetita, nanopartículas de oro, densidad de potencia.

ABSTRACT

In this work, an electro-Fenton system was manufactured for the degradation of aromatic-type contaminants in aqueous pollutants and the simultaneous generation of electrical energy. The system consisted in two chambers (anode and cathode) separated by a Nafion membrane. The electrical energy was generated by anodic oxidation of glucose catalyzed by gold. The cathode was made of graphite felt modified on its surface with magnetite nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}/\text{GF}_{\text{oxi}}$). The magnetite nanoparticles were impregnated on graphite felt by means of a layer-by-layer self-assembled method that uses polydiallyldimethylammonium chloride (PDDA) as a polyelectrolyte. In the anodic chamber, a graphite felt surface modified with gold nanoparticles (AuNPs/GF) was used. The nanoparticles were deposited on the surface of this electrode by electrochemical deposition. The electro-Fenton system generated an average output power of 550 mW m^{-2} , which served as a power supply for carry out pollutant degradation process. This system led to the degradation of 0.35 mmol L^{-1} of hydrogen potassium phthalate (model pollutant) attaining 73.7% of COD decay during 23 h of treatment at pH 3.

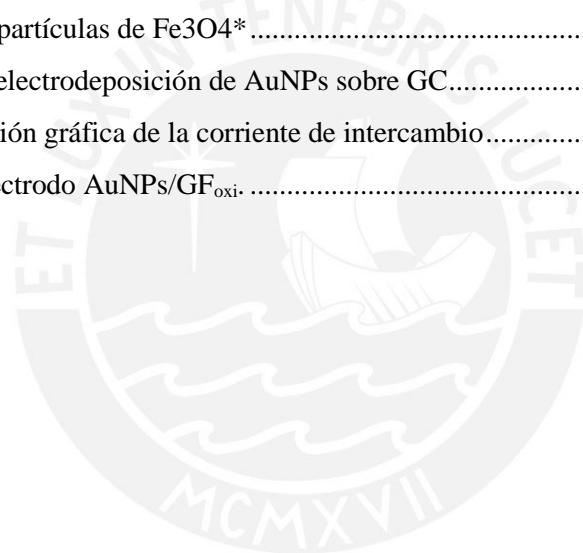
Keywords: Electro-Fenton process, graphite felt, magnetite nanoparticles, gold nanoparticles, power density.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN.....	2
PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN (HIPÓTESIS).....	3
OBJETIVO GENERAL	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....	5
3.1 PROCESO FENTON	5
3.2 PROCESO ELECTRO-FENTON (EF)	5
3.3 DIFERENCIAS ENTRE LOS PROCESOS FENTON Y ELECTRO-FENTON.....	7
3.4 PROCESOS HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS DE EF	8
3.5 MATERIAL DEL CÁTODO.....	8
3.5.1 Electrodo de fieltro de grafito	8
3.6 MODIFICACIÓN FIELTRO DE GRAFITO	9
3.6.1 Magnetita (Fe ₃ O ₄).....	11
3.7 FABRICACIÓN DEL ÁNODO.....	12
3.8 ASPECTOS ECONÓMICOS	13
METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.....	14
4.1 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS	14
4.1.1 Materiales	14
4.1.2 Equipos.....	14
4.1.3 Reactivos	15
4.2 PROTOCOLO DE LIMPIEZA DE MATERIALES	16
4.3 METODOLOGÍA PARA MODIFICAR DE SUPERFICIES DE ELECTRODOS	16
4.3.1 Proceso de autoensamblado capa por capa.....	16
4.3.2 Deposición electroquímica.....	17
4.4 METODOLOGÍA PARA DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE Mn	18
4.4.1 Voltametría de pulso diferencial	18
4.5 METODOLOGÍA PARA LA CUANTIFICACIÓN DE PRODUCCIÓN DE H ₂ O ₂	19
4.5.1 Método yoduro	19
4.6 METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)	20
4. 7 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	21
4.7.1 Microscopia electrónica de barrido con espectroscopia dispersiva de rayos X (SEM - EDX)	21

4.7.2	Dispersión de luz dinámica (DLS)	21
4.7.3	Voltametría cíclica (CV)	22
4.7.4	Difracción de Rayos X (DRX)	22
4.7.5	Magnetometría Vibracional (VSM)	23
4.7.6	Espectroscopía Raman	24
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL		25
5.1	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe ₃ O ₄)	25
5.1.1	Síntesis de nanopartículas de Fe ₃ O ₄	25
5.1.2	Caracterización de nanopartículas de Fe ₃ O ₄	26
5.1.2.1	Dispersión de luz dinámica (DLS)	26
5.1.2.2	Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión energética (SEM - EDS)	27
5.1.2.3	Voltametría cíclica- preparación de tinta de Fe ₃ O ₄ NPs	29
5.1.2.4	Evaluación de magnetización	30
5.1.2.5	Espectroscopía Raman	31
5.2	CÁLCULO DE ÁREA ELECTROACTIVA REAL DEL FIELTRO DE GRAFITO	32
5.3	FABRICACIÓN DEL CÁTODO CON NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA Fe ₃ O ₄ NPs/GF _{oxi}	36
5.3.1	Autoensamblado capa por capa (LBL) a GC y GF _{oxi}	36
5.3.2	Caracterización superficial de Fe ₃ O ₄ NPs/GF _{oxi}	39
5.3.2.1	Análisis SEM-EDS	39
5.3.2.2	Difracción de Rayos X	41
5.4	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE Fe ₃ O ₄ /GF	43
5.5	FABRICACIÓN DEL ÁNODO AuNPs/GF	48
5.5.1	Electrodeposición de AuNPs sobre GC	48
5.5.1.1	SEM-EDS	48
5.5.2	Electrodeposición de AuNPs sobre fieltro de grafito	52
5.5.2.1	Activación del fieltro de grafito	52
5.5.2.2	SEM electrodos modificados AuNPs/GF y AuNPs/GF _{oxi}	53
5.5.2.3	DRX del electrodo AuNPs/GF	57
5.5.3	Evaluación de la actividad electrocatalítica para AuNPs/GF	59
5.6	SISTEMA ELECTRO-FENTON	65
5.6.1	Condiciones de funcionamiento	65
5.6.2	Medidas de potencial	67
5.7	EVALUACIÓN DE POTENCIAL GENERADO EN COMPARTIMIENTO ANÓDICO	67

5.7.1 Cálculo de área electroactivo del ánodo AuNPs/GF	67
5.7.2 Potencial generado en el ánodo.....	69
5.8 EVALUACIÓN DEL PROCESO ELECTRO-FENTON EN LA DEGRADACIÓN DE FTALATO ÁCIDO DE POTASIO	71
5.9 ESTUDIO DEL EFECTO DEL TIEMPO DE OPERACIÓN	75
5.9.1 Ánodo.....	75
5.9.2 Cátodo	76
DISCUSIONES	77
CONCLUSIONES	81
RECOMENDACIONES	81
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	82
ANEXO.....	87
Sección 1. Evaluación de capacidad de remoción de Fe ₃ O ₄ NPs/GF _{oxi}	87
Sección 2. Síntesis de partículas de Fe ₃ O ₄ *	90
Sección 3. Estudio de electrodeposición de AuNPs sobre GC.....	91
Sección 4. Determinación gráfica de la corriente de intercambio.....	92
Sección 5. DRX de electrodo AuNPs/GF _{oxi}	93



ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1. Estadística del número de publicaciones relacionados al proceso electro-Fenton heterogéneo a partir del año 2000 hasta la fecha. Fuente: Google Académico.....	2
Figura 2. Esquema de las reacciones en un proceso electro-Fenton homogéneo. Imagen adaptada (Oturán, 2000).....	6
Figura 3. Materiales carbonosos utilizados como cátodos en EF (Zhou, et al., 2018), (Nidheesh & Gandhimathi, 2012).	9
Figura 4. Estructura espinela cubica centrada en las caras de magnetita (Friák, Schindlmayr, & Scheffler, 2007).....	11
Figura 5. Representación esquemática de la adsorción de moléculas bipolares sobre una superficie cargada. (a) Adsorción paralela, (b) adsorción como un bucle y (c) adsorción perpendicular deseada (Decher & Hong, 1991).	17
Figura 6. Proceso de autoensamblado capa por capa al sumergir polianión (1) y policación (3) y los procesos de enjuagado de muestra (2, 4). Imagen adaptada de Decher (2006).....	17
Figura 7. Señales de la voltametría de pulso diferencial: pulso lineal y pulso en escalera (Skoog, et al., 2017).....	19
Figura 8. Histéresis magnética (curva B-H)(Chukwuchekwa, 2011).	24
Figura 9. Nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 en solución. Precipitado atraído por un imán de neodimio.....	25
Figura 10. DLS para distribución de tamaño de nanopartículas con agente estabilizante de citrato.	26
Figura 11. DLS para distribución de tamaño de nanopartículas sin agente estabilizante.	27
Figura 12. Imagen SEM para las partículas de magnetita sintetizadas vía co-precipitación con y en ausencia de un agente estabilizante.	28
Figura 13. Resultados del espectro EDS para nanopartículas de magnetita estabilizadas con citrato.....	28
Figura 14. Voltametría de barrido lineal a carbón vítreo con tinta de nanopartículas de Fe_3O_4 en presencia de $NaOH$ $1\ mol\ L^{-1}$ a una velocidad de barrido de $10\ mV\ s^{-1}$ vs. $Ag/AgCl$	29
Figura 15. Curva de magnetización determinada a temperatura ambiente para nanopartículas de magnetita con y sin estabilizante citrato. La imagen insertada muestra la curva de histéresis. ..	30
Figura 16. Espectroscopía Raman a muestra de magnetita en polvo (Fe_3O_4 NPs) con una línea laser de 638 nm y una potencia de 50%. La imagen insertada muestra el espectro obtenido al aplicar una potencia de laser de 1%.	31
Figura 17. Celda electroquímica de tres electrodos para medición del área electroactiva real de fieltro de grafito.....	32
Figura 18. Voltagrama cíclico para el electrodo de barra de carbón vítreo en presencia de $5\ mmol\ L^{-1}$ de $Fe(CN)_6^{4-} - Fe(CN)_6^{3-}$ utilizando como electrólito soporte $0.5\ mol\ L^{-1}$ de KCl , a velocidades de barrido de 10, 25, 50, 75, 100, 150 y $200\ mV\ s^{-1}$ vs $Ag/AgCl/KCl$ ($3.5\ mol\ L^{-1}$).	33
Figura 19. Regresión lineal de la dependencia de la raíz cuadrada de la velocidad aplicada y la altura de corriente de pico catódico para el sistema de carbón vítreo.	34
Figura 20. Voltagrama cíclico para el electrodo de fieltro de grafito en presencia de $5\ mmol\ L^{-1}$ de $Fe(CN)_6^{4-} - Fe(CN)_6^{3-}$ utilizando como electrólito soporte $0.5\ mol\ L^{-1}$ de KCl , a velocidades de barrido de 10, 25, 50, 75, 100, 150 y $200\ mV\ s^{-1}$ vs $Ag/AgCl/KCl$ ($3.5\ mol\ L^{-1}$).	35

Figura 21. Regresión lineal de la dependencia de la raíz cuadrada de la velocidad aplicada y la altura de corriente de pico catódico para el electrodo de fieltro de grafito.	35
Figura 22. Voltametría de barrido lineal de carbón vítreo con depósito de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ en presencia de NaOH 1 mol L ⁻¹ a una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L ⁻¹).....	37
Figura 23. Voltametría cíclica a fieltro de grafito con 1 capa de depósito de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ en presencia de NaOH 1 mol L ⁻¹ a una velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ vs Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L ⁻¹). Inserto: Variación de la densidad de corriente con el aumento de barridos por voltametría de barrido lineal a fieltro de grafito con magnetita.	38
Figura 24. Voltametría de barrido lineal a fieltro de grafito con 1-5 capas de recubrimiento de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ en presencia de NaOH 1 mol L ⁻¹ a una velocidad de 10 mV s ⁻¹ vs Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L ⁻¹).	39
Figura 25. Imagen SEM de GF(a) y Fe ₃ O ₄ NPs/GF a 2.00 kX (b) y 20.00kX (c). Determinación del tamaño partículas a 100.00 kX (d).	40
Figura 26. Resultados del espectro EDS de Fe ₃ O ₄ NPs/GF _{oxi}	40
Figura 27. Difractograma de rayos X de Fe ₃ O ₄ NPs (polvo) (curva gris), fieltro de grafito (curva azul) y fieltro de grafito modificado (Fe ₃ O ₄ NPs/GF _{oxi}) (curva roja).....	41
Figura 28. Voltametría lineal para la reducción de oxígeno en medio neutro sobre el electrodo modificado de Fe ₃ O ₄ /GF y otro sin modificar en una solución de 100 mmol L ⁻¹ de PBS, a una velocidad de 20 mV s ⁻¹ , en una ventana de potencial de -1.2 a 0.5 V vs. Ag/AgCl.....	44
Figura 29. Voltametría lineal para la reducción de oxígeno en medio ácido sobre el electrodo ciclado de Fe ₃ O ₄ /GF _{oxi} y fieltro de grafito puro en una solución de 50 mmol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ a pH 3.02, a una velocidad de 5 mV s ⁻¹ , en una ventana de potencial de -1.2 a 0.5 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L ⁻¹).	45
Figura 30. Curva de calibración para el estándar de H ₂ O ₂ (30%) usando el método espectrofotométrico para determinación de I ₃ ⁻	46
Figura 31. Concentración de H ₂ O ₂ generado a través de cronoamperometría en fieltro de grafito modificado con magnetita (Fe ₃ O ₄ /GF _{oxi}).....	47
Figura 32. Imagen SEM de AuNPs/GC a tiempos de deposición de 10 (a, d), 60 (b, e) y 120 s (c, f) aplicando un potencial constante de 0.85 V vs Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L ⁻¹). Maxificación de 5000x (a, b y c) y 20000x (d, e y f).	49
Figura 33. Imagen EDS para la superficie de Au/GF en 10 s de deposición. Inserto: comparación de la intensidad del pico Au M en diferentes zonas de la superficie modificada.	49
Figura 34. Imagen EDS para la superficie de Au/GF en 60 s de deposición. Inserto: comparación de la intensidad del pico Au M en diferentes zonas de la superficie modificada.	50
Figura 35. Imagen EDS para la superficie de Au/GF en 120 s de deposición. Inserto: comparación de la intensidad del pico Au M en diferentes zonas de la superficie modificada.	51
Figura 36. Voltametría cíclica del electrodo de fieltro de grafito en una solución de Na[AuCl ₄] a 0.11 mmol L ⁻¹ y H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ a una velocidad de 10 mVs ⁻¹ vs Ag/AgCl/KCl(3.5 mol L ⁻¹).	52
Figura 37. Voltametría cíclica a electrodos de fieltro de grafito y fieltro de grafito activado (GF _{oxi}) por ciclación en presencia de H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ a una velocidad de 10 mVs ⁻¹ , aplicando un potencial máximo de 2V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L ⁻¹).	53
Figura 38. Imagen SEM de GF modificado con Au (AuNPs/GF). Magnificación de 2 kx (a), 20 kx (b), 100 kx (c) y determinación de tamaño de partículas (d). En la deposición de Au, se aplicó un potencial constante de 0.9 V durante 30 s.	54

Figura 39. Imagen SEM de GF modificado con Au (AuNPs/GF). Magnificación de 2 kx (a), 20 kx (b), 100 kx (c) y determinación de tamaño de partículas (d). En la deposición de Au, se aplicó un potencial constante de 0.9 V durante 120 s.....	55
Figura 40. Imagen SEM de GF modificado con Au y activado en H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ (AuNPs/GF _{oxi}). Magnificación de 2 kx (a), 20 kx (b), 100 kx (c) y determinación de tamaño de partículas (d). Para la deposición, se aplicó un potencial constante de 0.9 V durante 30 s.....	56
Figura 41. Imagen SEM de GF modificado con Au y activado en H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ (AuNPs/GF _{oxi}). Magnificación de 2 kx (a), 20 kx (b), 100 kx (c) y determinación de tamaño de partículas (d). Para la deposición, se aplicó un potencial constante de 0.9 V durante 120 s.....	57
Figura 42. Patrón de DRX de fieltro de grafito puro y fieltro de grafito tratado en H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ a través de 20 barridos cíclicos entre -0.2 a 2 V vs. Ag/AgCl/KCl(3.5 mol L ⁻¹), nanopartículas de oro depositadas sobre fieltro de grafito puro y fieltro de grafito tratado.....	58
Figura 43. Voltametría cíclica en solución de glucosa a 10 mmol L ⁻¹ y KOH 0.1 mol L ⁻¹ . Fielto de grafito y fieltro de grafito modificado AuNPs/GF, tiempo de deposición: 30 s, en presencia y ausencia de glucosa a 100 mV s ⁻¹	60
Figura 44. Voltametría cíclica en solución de glucosa a 10 mmol L ⁻¹ y KOH 0.1 mol L ⁻¹ . Fielto de grafito y fieltro de grafito modificado AuNPs/GF, tiempo de deposición: 120 s, en presencia y ausencia de glucosa a 100 mV s ⁻¹	61
Figura 45. Mecanismo para oxidación de glucosa. Imagen adaptada de Pasta (2010).	61
Figura 46. Voltametría cíclica en solución de glucosa a 10 mmol L ⁻¹ y KOH 0.1 mol L ⁻¹ . Fielto de grafito y fieltro de grafito ciclado en H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ y modificado con nanopartículas AuNPs/GF _{oxi} en tiempos de deposición de 30 y 120 s. Mediciones en presencia y ausencia de glucosa a 100 mVs ⁻¹	62
Figura 47. Gráfico de Tafel para una de las curvas. Análisis de la oxidación de 10 mmol L ⁻¹ de glucosa frente a electrodo modificado con nanopartículas AuNPs/GF en un tiempo de deposición: 30 s. Electrólito soporte de 0.1 mol L ⁻¹ de KOH a una velocidad 10 mV s ⁻¹ . Inserto: las curvas de Tafel para el triplicado del análisis de oxidación de glucosa.	63
Figura 48. Gráfico de Tafel para una de las curvas. Análisis de la oxidación de 10 mmol L ⁻¹ de glucosa frente a electrodo modificado con nanopartículas AuNPs/GF en un tiempo de deposición: 120 s. Electrólito soporte de 0.1 mol L ⁻¹ de KOH a una velocidad 10 mV s ⁻¹ . Inserto: las curvas de Tafel para el triplicado del análisis de oxidación de glucosa.	64
Figura 49. Celda electro-Fenton para descontaminación y generación de energía eléctrica.....	67
Figura 50. Voltametría cíclica para electrodo de fieltro de grafito sin modificar y modificado con Au (AuNPs/GF) para tiempos de electrodeposición en 30 y 120 s en solución de 0.5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ a una velocidad de 10 mV s ⁻¹ . Inserto: voltametría cíclica del electrodo de disco de oro en 0.5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄	68
Figura 51. Potencial y densidad de potencia generados en sistema electro-Fenton con 0.5 mol L ⁻¹ de glucosa en 0.5 mol L ⁻¹ de KOH en el ánodo y 50 mmol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ en el cátodo ajustado con H ₂ SO ₄ a pH 3. Los datos del potencial representan el promedio por triplicado de las medidas y su desviación estándar.	70
Figura 52. Curva de calibración para la determinación de la demanda química de oxígeno a concentraciones menores a 150 mg O ₂ L ⁻¹	72
Figura 53. Curvas de absorbancia para la evolución del decaimiento del ion dicromato (Cr ₂ O ₇ ²⁻) en el tratamiento de ftalato en el sistema electro-Fenton.	73
Figura 54. Cinética del proceso de degradación de 0.2 mol L ⁻¹ de ftalato ácido de potasio. Los datos representan el promedio por triplicado de las medidas de DQO y su desviación estándar.	74

Figura 55. Decaimiento de la concentración de la solución de ftalato ácido de potasio en el cátodo de la celda electro-Fenton. 74

Figura 56. Cambio de color que se produce en la solución de 0.5 mol L^{-1} glucosa y 0.5 mol L^{-1} de KOH en el compartimiento anódico..... 75

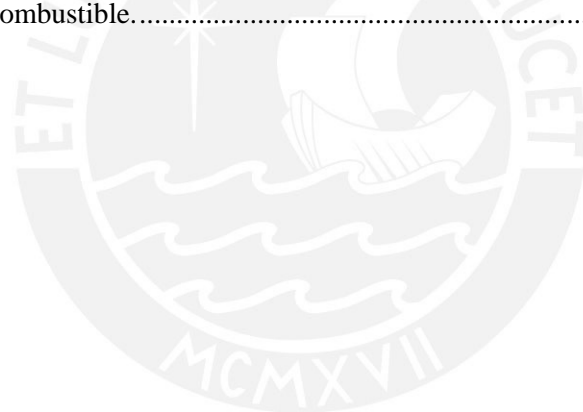
Figura 57. Espectro UV-Vis de solución de glucosa en medio básico antes y después de usarse en la celda para la generación de corriente..... 75

Figura 58. Reordenamiento enodiol para la glucosa catalizada por KOH. 76



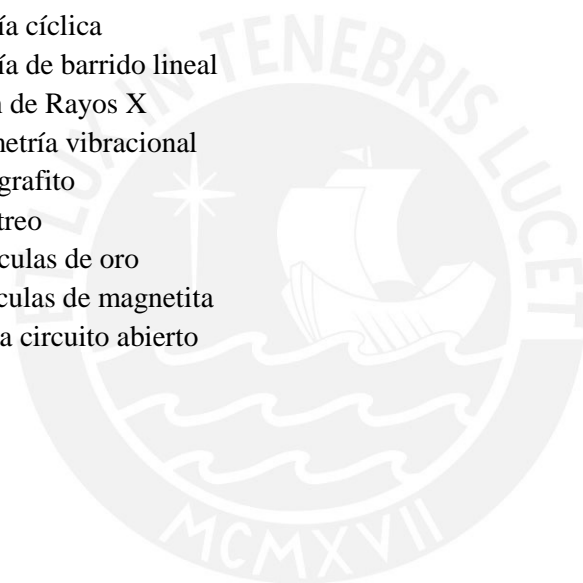
ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación entre las ventajas que ofrecen los procesos Fenton y electro-Fenton.	7
Tabla 2. Resultados para estudios realizados utilizando electrodos de carbón modificado con Fe para procesos electro-Fenton heterogéneo.	10
Tabla 3. Asignación de picos Raman para Fe ₃ O ₄ NPs (Shebanova & Lazor, 2003), (Russo et al., 2012)	32
Tabla 4. Picos de difracción para fieltro de grafito y patrón de polvo de grafito (JCPDS-ICDD, 2000c).....	42
Tabla 5. Picos de difracción de las partículas de magnetita (polvo) y fieltro de grafito modificado (Fe ₃ O ₄ NPs/GF _{oxi}) y patrón (polvo) de Fe ₃ O ₄ (JCPDS-ICDD, 2000b).	42
Tabla 6. Resultados de EDS de Au depositado sobre carbón vítreo durante 10 s.....	50
Tabla 7. Resultados de EDS de Au depositado sobre carbón vítreo durante 60 s.....	50
Tabla 8. Resultados de EDS de Au depositado sobre carbón vítreo durante 120 s.....	51
Tabla 9. Picos de difracción de partículas de oro soportados sobre fieltro de grafito (AuNPs/GF) y en fieltro de grafito activado (AuNPs/GF _{oxi}) comparados con un patrón de polvo de Au (JCPDS-ICDD, 2000a).....	59
Tabla 10. Comparación de cargado de Au a diferentes condiciones de electrodeposición.	69
Tabla 11. Comparación de generación de energía eléctrica en sistemas que utilizan glucosa en medio alcalino como combustible.....	71



LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AOPs	Procesos de oxidación avanzada
EF	Electro-Fenton
EAOPs	Procesos de oxidación de electroquímica avanzada
CCM	Celdas de combustible microbianas
PDDA	Cloruro de polidialildimetilamonio
LBL	Autoensamblado capa por capa
DQO	Demanda química de oxígeno
TOC	Carbono orgánico total
BOD	Demanda bioquímica de oxígeno
TOD	Demanda total de oxígeno
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
EDS	Espectroscopía Dispersiva de Rayos X
DLS	Dispersión de luz dinámica
VC	Voltametría cíclica
LSV	Voltametría de barrido lineal
DRX	Difracción de Rayos X
VSM	Magnetometría vibracional
GF	Filtro de grafito
GC	Carbón vítreo
AuNPs	Nanopartículas de oro
Fe₃O₄NPs	Nanopartículas de magnetita
OCP	Potencial a circuito abierto



INTRODUCCIÓN

El aumento progresivo de la población y el desarrollo industrial ha ocasionado un aumento en las cifras de contaminación ambiental en todo el mundo. Esta contaminación se manifiesta tanto en el aire, agua, suelo, en forma radiactiva, sonora, genética, electromagnética y térmica. Esto trae como consecuencia enfermedades gastrointestinales y en la piel debido a la contaminación de playas y mares siendo más vulnerables los niños. La minería contamina y deteriora el suelo, además que la deforestación y la contaminación del aire trae consigo enfermedades del tipo respiratorias por la exposición permanente de CO, SO₂ y la acumulación de gases de efecto invernadero como el NO₂ (OPS/OMS, 2017), (Gonzales et al., 2014). Entre todos estos tipos de contaminación, la preocupación por el agua ha ido creciendo en los últimos años, debido a que a pesar de contar con un contenido de agua en la tierra de 70 %, el agua dulce, que principalmente es tratada para consumo, representa el 6 % del porcentaje total. Las cifras se vuelven aún más alarmantes al considerar que ese 6 % se reparte entre aguas subterráneas, hielos y las aguas superficiales representan un 0.03 %. De esta manera, este 0.03 % representa del total de agua disponible un 0.00015 % (ÁreadeEdafología, 2005). Por otro lado, las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable necesitan pasar por un proceso de desinfección, tratamiento convencional o tratamiento avanzado. Entre las técnicas comunes usadas para la remediación de contaminantes del agua se encuentran los tratamientos convencionales, basados en la separación así como los basados en transformación por métodos químicos y biológicos. Los tratamientos convencionales de separación incluyen procesos de captación, desarenado, flotación, decantación, filtración por osmosis inversa e intercambio iónico. Los tratamientos químicos involucran procesos como la cloración mientras que los biológicos la biorremediación a través de lodos activados (proceso anterior a la liberación del efluente a la planta de tratamiento) (Autoridad Nacional del Agua, 2015). Muchas de las tecnologías descritas son bastantes costosas, involucran altos tiempos de tratamiento y los niveles de contaminantes en trazas en muchos casos dificulta su tratamiento. Por tanto, la principal meta para los grupos de investigación ha sido la búsqueda de novedosas tecnologías que puedan degradar eficientemente los contaminantes o convertirlos en sustancias menos riesgosas. En este sentido, los métodos electroquímicos pueden resultar bastante eficientes como se ha reportado en diversas investigaciones en la última década. Las características que se resaltan de estos métodos son su versatilidad, alta eficiencia energética, posibilidades de automatización y seguridad por su uso a condiciones moderadas (Brillas, Sirés, & Oturan, 2009). Entre los métodos electroquímicos utilizados, han resultado tener buena eficiencia los procesos de oxidación avanzada (AOPs). Esto se ha visto reflejado en un aumento en el número de publicaciones sobre AOPs basados en el proceso electro-Fenton (**Figura 1**). En

este tipo de proceso se genera agentes altamente oxidantes a condiciones ambientales que pueden ser usados para la purificación del agua.

Particularmente, los procesos AOPs basados en electro-Fenton pueden generar agentes oxidantes $\cdot OH$ en la superficie del electrodo catódico. Éstos agentes oxidantes pueden destruir contaminantes orgánicos y organometálicos hasta mineralizarlos. Esto implica generar CO_2 , agua e iones inorgánicos cuando se aplica una densidad de corriente adecuado al cátodo. La generación de $\cdot OH$ se lleva a cabo por la reacción de H_2O_2 con iones ferrosos. De esta manera la generación de ambos reactivos H_2O_2 y Fe^{+2} es la principal responsable de la eficiencia del proceso. Por tanto los estudios se enfocan en la regeneración y producción de ambos componentes. A través de un diseño por electro-Fenton heterogéneo, se consigue producir de H_2O_2 de forma *in situ* lo cual reduce los costos en estos sistemas y facilita su aplicación.

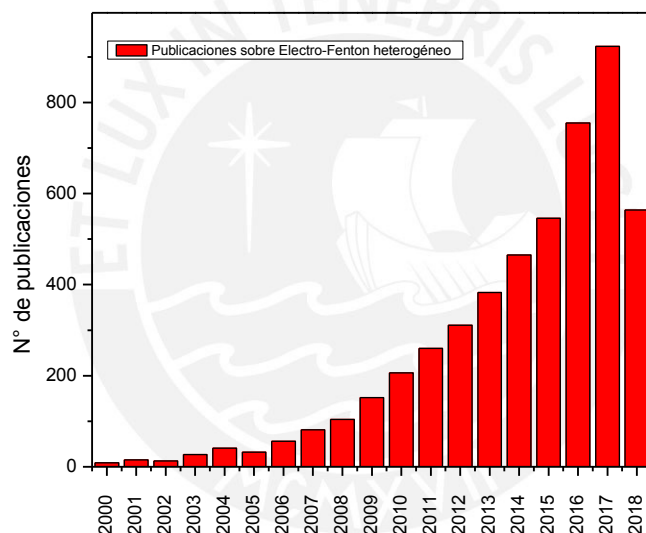


Figura 1. Estadística del número de publicaciones relacionados al proceso electro-Fenton heterogéneo a partir del año 2000 hasta la fecha. Fuente: Google Académico.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

A pesar del gran número de estudios con que se cuenta hasta la fecha, sobre procesos electro-Fenton, las diferentes variaciones de las condiciones del proceso pueden mejorar los valores de desempeño hasta ahora encontradas, además que su aplicación a la descontaminación se puede realizar de manera selectiva. Según el reporte del Ministerio del Ambiente (MINAM), las principales causas de la contaminación del agua en el Perú son los vertimientos urbanos

(fármacos, productos de cuidado personal, aguas residuales), industriales (industria de alimentos, papel, pesquera, camales), mineros (relaves mineros, aguas ácidas, suelos degradados) y agrícolas (uso de fertilizantes, pesticidas) (MINAM, 2010). Por esta razón es necesario investigar estos sistemas para su aplicación en el tratamiento de diversos tipos de contaminantes. Muchos contaminantes poseen grupos aromáticos difíciles de degradar a través de las técnicas convencionales antes mencionadas. El sistema electro-Fenton diseñado en esta investigación contempla la degradación hasta su mineralización del compuesto ftalato ácido de potasio como contaminante modelo del tipo aromático. La degradación de esta sustancia servirá para determinar la eficiencia de degradación del sistema. La eficiencia del proceso depende del material del cátodo, ya que algunos materiales pueden limitar la difusión de oxígeno para la generación de peróxido. Por este motivo, es común el uso de electrodos carbonosos los cuales se caracterizan por tener una buena estabilidad, conductividad y baja actividad catalítica de descomposición del H_2O_2 (Zhou, Oturan, & Sirés, 2018). Entre estos materiales se encuentran el grafito, esponja, malla, cepillo y fieltro de carbón y fieltro de grafito cuya superficie porosa es capaz de retener moléculas de gas. Sin embargo, la mejora de la eficiencia se enfoca en la generación de radicales $\cdot OH$. Por tanto, a fin de mejorar la electro-generación de H_2O_2 , la modificación con nanopartículas, resulta ser una buena estrategia que puede mejorar el área superficial del cátodo ya que al estar sobre la superficie de los electrodos, aumenta el número de sitios activos catalíticos que facilitan las reacciones redox. Por otro lado, la implementación del sistema electro-Fenton implica consumo de energía. Por este motivo, en esta investigación a través de la oxidación de glucosa se generará energía eléctrica suficiente en el ánodo para mantener el sistema en funcionamiento.

PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN (HIPÓTESIS)

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs) basados en electro-Fenton constituyen una nueva y versátil forma de remediación de aguas contaminadas. Sin embargo, las investigaciones aún se enfocan en la mejora del desempeño de estos dispositivos y la disminución de costos en su fabricación y funcionamiento. El presente trabajo tiene como propósito construir un sistema electro-Fenton de dos compartimientos que usará como cátodo electrodo de fieltro de grafito comercial modificado con nanopartículas de magnetita, con la finalidad de aumentar su área superficial, mejorar su actividad catalítica y generar mayor cantidad de radicales $\cdot OH$ que contribuyan a la remoción de contaminantes acuosos de tipo aromático. Asimismo, se utilizará como ánodo un electrodo de fieltro de grafito impregnado con oro, para generar una densidad de potencia suficiente, que pueda servir como suministro energético en la celda electro-Fenton.

OBJETIVO GENERAL

Construir un sistema electro-Fenton compuesto por un cátodo de fieltro de grafito con nanopartículas de magnetita y un ánodo de fieltro de grafito con nanopartículas de oro para la degradación de contaminantes acuosos sin consumo de energía.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

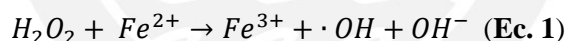
- Sintetizar nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 y caracterizar su morfología y propiedades magnéticas.
- Modificar superficialmente el electrodo catódico de fieltro de grafito con nanopartículas de magnetita a través de la técnica autoensamblado capa por capa.
- Modificar superficialmente el electrodo anódico de fieltro de grafito con nanopartículas de oro a través del proceso de deposición electroquímica.
- Caracterizar los electrodos modificados anódico y catódico, por medios electroquímicos (Voltametría cíclica) y superficiales (Microscopia electrónica de barrido, Difracción de Rayos X).
- Diseñar una celda para el proceso electro-Fenton.
- Medir el desempeño eléctrico de la celda y el porcentaje de remoción de contaminante ftalato a través de la medición del DQO.

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

En su aplicación para la remoción de contaminantes orgánicos del agua, los procesos de oxidación avanzada (AOPs) implican la generación de radicales hidroxilo $\cdot OH$. Entre estos procesos, se encuentran el Fenton y el electro-Fenton (EF).

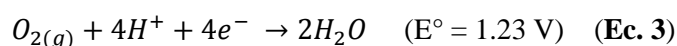
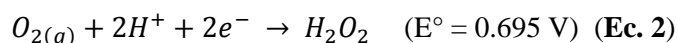
3.1 PROCESO FENTON

El proceso Fenton se basa en el uso de dos principales reactivos, H_2O_2 y Fe^{2+} . Este proceso puede reducir componentes sulfurados, cianuros, componentes orgánicos como aldehídos, ácido fórmico, componentes nitro-orgánicos y algunos componentes sulfo-orgánicos (Zhou, et al., 2018). Estos radicales $\cdot OH$ son bastante reactivos, y por ello tienen un tiempo de vida bajo. Las investigaciones muestran que el proceso sigue un mecanismo por radicales a través de una iniciación, catálisis en el que ocurre una regeneración de Fe^{2+} , una reacción de propagación y finalmente una reacción de inhibición o terminación. El proceso de oxidación, prosigue con una mineralización de todos los componentes orgánicos y organometálicos y su transformación en CO_2 , agua e iones orgánicos. El proceso Fenton opera a un pH óptimo entre 2.8 - 3, pH al cual la reacción es propagada por el comportamiento de la cupla catalítica Fe^{3+}/Fe^{2+} con una máxima concentración de Fe^{2+} . La iniciación de la reacción es descrita en la **Ec. 1**:



3.2 PROCESO ELECTRO-FENTON (EF)

El proceso electro-Fenton (EF) fue el primer proceso de oxidación de electroquímica avanzada (EAOP) desarrollada para la descontaminación de tóxicos y pesticidas, colorantes sintéticos orgánicos, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal, tratamiento a contaminantes industriales, usualmente de agua residual ácido (Zhou, et al., 2018). El proceso genera H_2O_2 en el cátodo cuando se suministra O_2 (**Ec. 2**) y con la presencia o adición de catalizador de hierro se genera los radicales $\cdot OH$ en solución ácida a pH 3 (**Figura 2**). La reacción de reducción de O_2 para producir H_2O_2 está favorecida sobre la generación de H_2O (**Ec. 3**) debido a los potenciales de reducción que posee cada reacción:



A parte de estas reacciones (**Ec. 1 y 2**), el proceso electro-Fenton incluye la regeneración de Fe^{+2} ($\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), la deshidrogenación de contaminantes insaturados (RH) por el ataque de los radicales $\cdot\text{OH}$ y la hidroxilación de contaminantes tipo aromático (ArOH) que son finalmente transformados a CO_2 y H_2O (mineralización) (**Figura 2**).

Con respecto a la elección de materiales para el cátodo, diversos estudios realizados en materiales carbonosos reportan propiedades como alta área superficial (3-D), porosidad, baja toxicidad, amplia ventana de sobrepotencial para la generación de H_2 , baja actividad catalítica para la descomposición del H_2O_2 y su alta estabilidad (Zhou, et al., 2018), (Nidheesh & Gandhimathi, 2012). Debido a estas propiedades, los materiales carbonosos resultan ser eficaces para la producción de H_2O_2 . Entre los electrodos carbonosos con estas características se encuentran el fieltro de carbón, fieltro de grafito, fibra de carbón activado, carbón vítreo reticular, esponja de carbón y nanotubos de carbón (**Figura 3**). Además, con el fin de acelerar la reacción de reducción de oxígeno para incrementar las moléculas de H_2O_2 , muchos de estos electrodos suelen ser modificados superficialmente con nanomateriales como grafeno, óxido de grafeno, nanotubos de carbón, etc (Yang, Zhou, & Liang, 2018), (Yu, Zhou, & Yu, 2015).

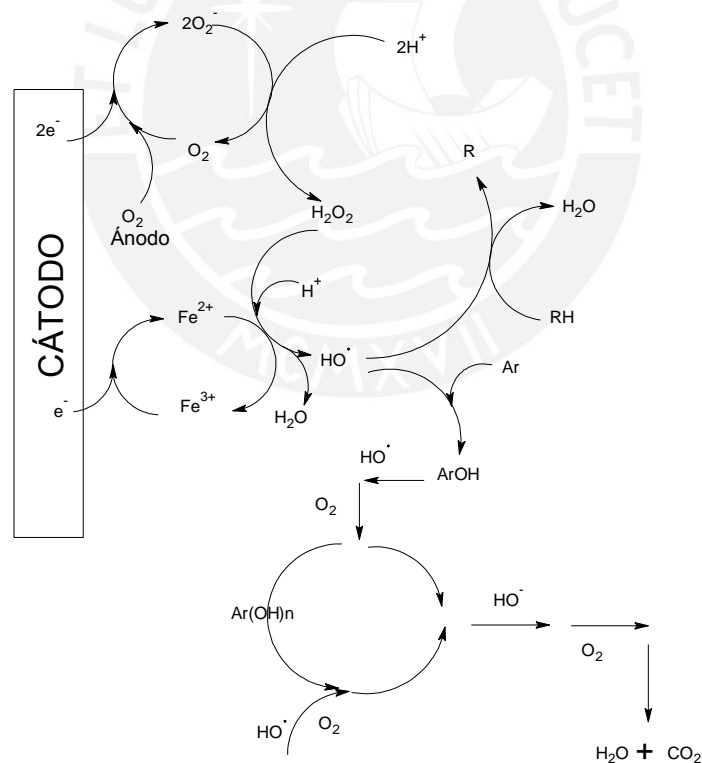


Figura 2. Esquema de las reacciones en un proceso electro-Fenton homogéneo. Imagen adaptada (Oturán, 2000).

Respecto a la división de la celda, usualmente se utiliza una configuración de dos compartimientos ánodo y cátodo separados por una membrana catiónica de Nafion. Se puede utilizar un arreglo de

dos (ánodo, cátodo) o tres electrodos (ánodo, cátodo y electrodo de referencia). Cuando se utiliza un tercer electrodo, el cual es de referencia, se opera bajo mediciones potencioestáticas. Este electrodo de referencia se incorpora en el compartimiento catódico con la finalidad de poder aplicar al cátodo un potencial constante (controlar el potencial catódico). Por otro lado, al utilizar solamente dos electrodos se opera bajo condiciones galvanostáticas, lo cual consiste en aplicar corriente directamente entre estos electrodos. Por otro lado, se puede utilizar también una celda con un solo compartimiento. En este tipo de configuración, los contaminantes orgánicos son destruidos por oxidantes generados en el cátodo y por algunos oxidantes débiles que se forman en el ánodo. El tipo y la proporción de oxidantes formados en el ánodo va a depender de la naturaleza y composición del electrólito.

3.3 DIFERENCIAS ENTRE LOS PROCESOS FENTON Y ELECTRO-FENTON

En el proceso EF, además del $\cdot OH$, se puede generar otras especies como $HO_2 \cdot$. Esta última especie exhibe baja oxidación comparada con $\cdot OH$ y es poco reactiva. Las reacciones de inhibición promueven la remoción de especies oxigenadas reactivas, así compiten con la destrucción de sustratos orgánicos. En este proceso los factores se deben tener control de las variables de pH, temperatura y la concentración de H_2O_2 y el catalizador. Por otro lado, el proceso electro-Fenton se diferencia del proceso Fenton, en la generación in situ de H_2O_2 . Considerando las ventajas que posee el proceso electro-Fenton frente al proceso Fenton (**Tabla 1**) resulta conveniente su aplicación para los objetivos de la investigación.

Tabla 1. Comparación entre las ventajas que ofrecen los procesos Fenton y electro-Fenton.

<i>Proceso Fenton</i>	<i>Proceso electro-Fenton (EF)</i>
Simple y flexible implementación a una planta industrial.	Producción in-situ de H_2O_2 , cuya concentración y tasa de acumulación puede ser modulada por un ajuste en la corriente o potencial aplicado.
Los reactivos necesarios para el proceso se obtienen fácilmente.	Control en la degradación cinética.
No necesita energía.	La alta tasa de degradación de contaminantes orgánicos debido a la continua y rápida regeneración de Fe^{2+} de la reacción de reducción de Fe^{3+} ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$) la cual acelera la producción de $\cdot OH$.
Desventaja: costo relativamente alto y riesgo relacionado con el almacenamiento y transporte de H_2O_2, Alta cantidad de reactivos para la acidificación de efluentes y no es factible una mineralización completa.	Facilidad de mineralización a un bajo costo.

3.4 PROCESOS HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS DE EF

El proceso EF se puede clasificar como homogénea o heterogénea según la fuente de iones de hierro utilizadas como catalizador. En un proceso EF homogénea el catalizador puede consistir en sales de hierro como sulfato de hierro, cloruro de hierro, etc. Estas sales generan ion ferroso y férrico en medio acuoso. Este proceso implica la acción de un catalizador de disolución de la cupla electrolítica $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Ya que el proceso de conversión es bastante rápido, se puede utilizar tanto Fe^{+3} como Fe^{+2} como fuentes de hierro. Por otro lado, en EF heterogéneo se utilizan catalizadores de hierro ligeramente solubles o insolubles en agua. De este modo se pueden usar catalizadores en estado sólido en forma estable, como los óxidos de hierro, minerales, hierro cero-valente, etc. Los procesos homogéneos poseen diferentes ventajas. Sin embargo, la limitación de ser operado a pH menores de 3 (para evitar la formación de complejos del tipo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$) disminuye sus aplicaciones para el tratamiento de agua residual, el cual se encuentra generalmente a pH alcalino o neutro. En este sentido, el proceso EF heterogéneo presenta mejores alternativas, ya que la reacción ocurre en la superficie del catalizador, además que pueden operar en un amplio rango de pH. Adicionalmente, en el proceso homogéneo las sales de hierro, al estar disueltas en el efluente, necesitan de un tratamiento posterior de extracción de los iones de hierro disueltos; mientras que en el proceso heterogéneo, se puede evitar este problema ya que el catalizador permanece en estado sólido después del tratamiento. Considerando estos aspectos, el presente estudio se realizará bajo un proceso heterogéneo, el cual permita la reutilización del catalizador en posteriores ensayos a través del uso de catalizador de magnetita Fe_3O_4 .

3.5 MATERIAL DEL CÁTODO

Un papel importante, en la eficiencia en estos sistemas Fenton, es el material del electrodo. Como ya se mencionó, ha resultado bastante conveniente la utilización de materiales carbonosos por las propiedades que poseen. Dentro de este grupo de electrodos carbonosos, ha sido bastante utilizado el electrodo de fieltro de grafito (**Figura 3**).

3.5.1 Electrodo de fieltro de grafito

Es un material conformado por fibras que poseen usualmente un diámetro de $19.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$, distribuidas aleatoriamente. Es fabricado por grafitización de fieltro de carbón que utiliza precursores poliacrilonitrilo, celulosa o licra. Posee una alta área superficial, buena conductividad eléctrica de 370.37 S m^{-1} , buena resistencia química en ácido, álcalis y gases corrosivos y buena estabilidad química (Castañeda, Walsh, Nava, & de Leon, 2017). Ha sido ampliamente utilizado en celdas microbianas, baterías, remoción de metales y desinfección de agua. Además, los fieltros

de grafito modificados y sin modificar son utilizados como cátodo en diversas investigaciones en EF, en el tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes como colorantes, fenoles, pesticidas, productos farmacéuticos y de cuidado personal (Zhou, et al., 2018). Por ejemplo, Yang e investigadores, estudiaron la generación de peróxido de hidrógeno en fieltro de grafito modificado por exfoliación electroquímica de grafeno, obteniéndose a una velocidad de generación de $7.7 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (Yang et al., 2017).

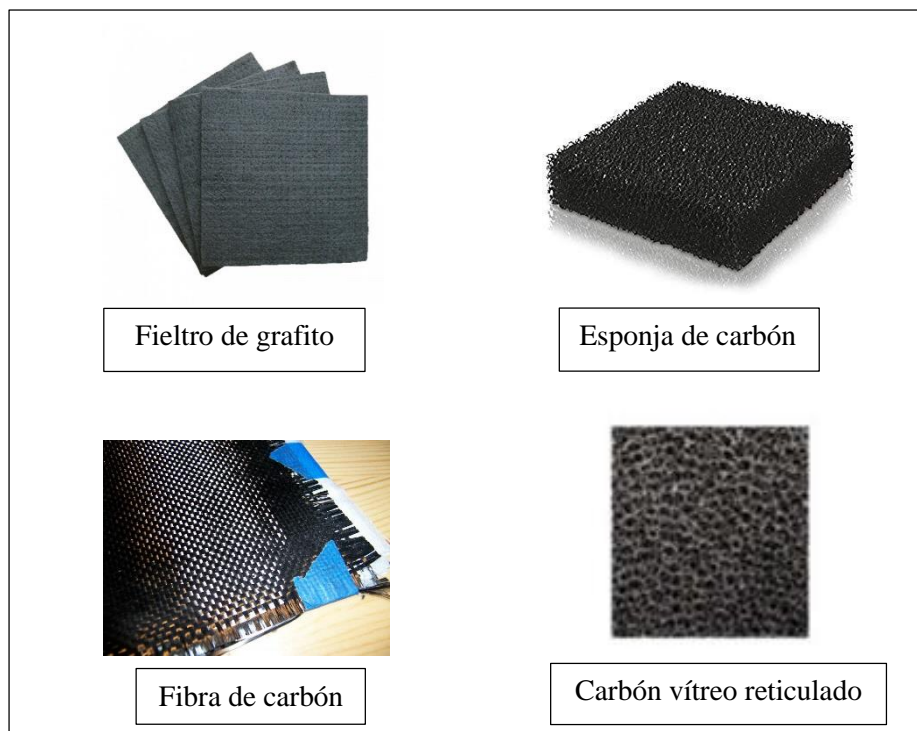


Figura 3. Materiales carbonosos utilizados como cátodos en EF (Zhou, et al., 2018), (Nidheesh & Gandhimathi, 2012).

3.6 MODIFICACIÓN FIELTRO DE GRAFITO

A pesar de la posibilidad de producción de H_2O_2 , los estudios de la modificación superficial del fieltro de grafito ha resultado ser una buena estrategia para la mayor producción de H_2O_2 . El electrodo de fieltro de grafito puede ser utilizado con un pre-tratamiento electroquímico en ácido. El pre-tratamiento genera grupos funcionales en la superficie del electrodo atribuidos a grupos carbonilos, quinona y éster. Estos grupos funcionales incrementan la superficie del carbón y mejoran el desempeño electroquímico (Miao, Zhu, Tang, Chen, & Wan, 2014). Por otro lado, ya que la generación de radicales hidroxilo necesita de la reacción de iones ferrosos y el peróxido generado, la utilización de catalizadores a base de minerales de hierro como cátodo (electro-Fenton heterogéneo) presenta mejores ventajas que la adición de iones ferrosos a la celda (electro-Fenton homogéneo) (**Tabla 2**).

Tabla 2. Resultados para estudios realizados utilizando electrodos de carbón modificado con Fe para procesos electo-Fenton heterogéneo.

Cátodo modificado	Contaminante	Parámetros operacionales	Eficiencia máxima obtenida	Referencia
Filtro de grafito/ nanopartículas de Fe ₃ O ₄	Rhodamina B	500 mL de solución en celda de una cámara. Solución de 0.05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ en 400 rpm de agitación. Ánodo de hoja de Pt (2x3x0.1 mm). pH neutro. Operado a temperatura ambiente	Decoloración de 92.56 % después de 90 min de electrólisis y 89.52 % remoción TOC después de 270 min de electrólisis.	(Tian et al., 2016)
Filtro de grafito/ Fe@Fe ₂ O ₃	Cloruro de trifenilestaño (TPTC)	30 mL de solución en celda de 2 cámaras, separado por una membrana Nafion-117, a pH 3. Ánodo de filtro de grafito en inoculo microbiano. T = 30°C	Voltaje máximo generado en ánodo de 174.4 mV y una densidad de potencia de 57.25 mW m ⁻² . Eficiencia de degradación de 78.32 % a una velocidad de 0.775 μmol L ⁻¹ h ⁻¹ .	(Yong et al., 2017)
Placas de grafito/ nanopartículas de Fe ₃ O ₄	Rhodamina B	750 mL de solución en compartimiento. Solución pH ajustado a 3 en H ₂ SO ₄ 0.25 mol L ⁻¹ , ánodo placa de grafito de 25 cm ² . Aireado por 10 min hasta saturación.	97.3 % de remoción de Rodamina B fue removido después de 180 min.	(Nidheesh, Gandhimathi, Velmathi, & Sanjini, 2014)
Filtro de carbón/capa jerarquizada de CoFe (CoFe-LH)	Colorante AO7	150 mL de solución en una celda de una cámara. Ánodo de Pt en 0.05 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ . Flujo de O ₂ de 1 L min ⁻¹ .	Remoción de 60% en TOC después de 7 ciclos de 2h de tratamiento	(Ganiyu et al., 2017)

Barra de fieltro de carbón/óxido de Fe	Colorante verde de malaquita	100 mL de solución en una celda de una cámara. Ánodo de diamante dopado con boro (BDD) de 3 cm ² en 0.05 mol L ⁻¹ .	Mineralización total con 98% de remoción en TOC para 10 ciclos de tratamiento.	(García-Rodríguez et al., 2016)
--	------------------------------	---	--	---------------------------------

3.6.1 Magnetita (Fe₃O₄)

La magnetita es un tipo de óxido de hierro que contiene ambas especies de hierro Fe²⁺ y Fe³⁺, su estructura es la de una espinela inversa con capas octaédricas y tetraédricas alternadas. La celda unitaria tiene la fórmula Fe²⁺Fe³⁺₂O₄. La especie Fe²⁺ ocupa sitios de red octaédrica, mientras que la especie Fe³⁺ ocupa tanto sitios octaédricos como tetraédricos (**Figura 4**). Los cristales de magnetita son negro opaco, tienen densidad de 5.18 g/cm³ y las partículas no son porosas. Debido a que poseen dos especies en los sitios octaédricos son térmicamente deslocalizados y migran dentro de la estructura. Sin embargo, presenta un comportamiento entre conductor y semiconductor con un rango de conductividad eléctrica de 250 Ω⁻¹ cm⁻¹ a temperatura ambiente (Liu & Di Valentin, 2017).

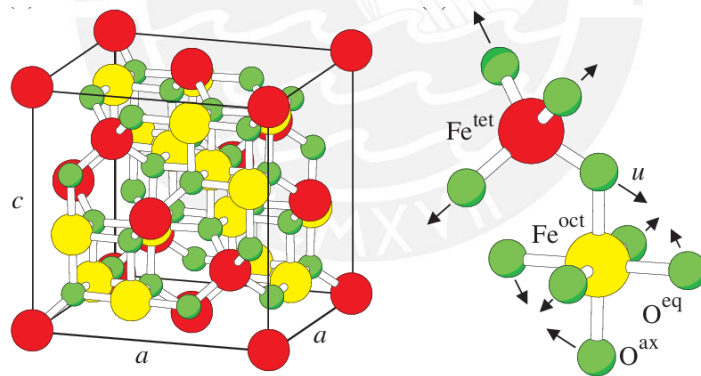


Figura 4. Estructura espinela cúbica centrada en las caras de magnetita (Friák, Schindlmayr, & Scheffler, 2007).

La actividad electroquímica de estos óxidos depende principalmente de su cristalinidad, área superficial, tamaño de partícula, contenido de hierro, estados de oxidación de hierro, etc. La actividad catalítica de la magnetita se debe principalmente a la presencia de cationes octaédricos (Fe²⁺) y a su alta exposición superficial comparada con los cationes tetraédricos (Fe³⁺). Entre las características de la magnetita que la muestran como una buena alternativa de uso como catalizador, se encuentran:

1. La presencia de iones ferrosos en la magnetita puede ser utilizado para la iniciación de la reacción Fenton.
2. La magnetita es fácilmente separable del medio de reacción por sus propiedades magnéticas.
3. La movilidad de electrones en la estructura espinela de la magnetita es bastante alta.
4. La disolución de la magnetita es alta comparada con otros óxidos de hierro.

3.7 FABRICACIÓN DEL ÁNODO

Las primeras investigaciones sobre generación de energía en el compartimiento anódico se iniciaron con las celdas de combustibles microbianas (CCM) las cuales son utilizadas para tratamiento de aguas residuales. Estas celdas generan energía eléctrica al contar con un biofilm bacteriano sobre la superficie del electrodo. De esta forma, producto de los procesos metabólicos realizados por las bacterias, se generan electrones. Estos electrones son captados por el ánodo y transferidos controladamente hacia el cátodo mediante una resistencia externa (Revelo, Hurtado, & Ruiz, 2013). Entre los numerosos estudios realizados, se reportan densidades de potencia de 3600 mW m^{-2} usando un cultivo mixto de bacterias y electrodos de grafito (Rabaey, Lissens, Siciliano, & Verstraete, 2003). Además, utilizando un lodo anaeróbico y varilla de grafito se obtuvo una densidad de potencia de 4310 mW m^{-2} (Rabaey, Boon, Siciliano, Verhaege, & Verstraete, 2004); mientras que utilizando un cultivo de bacterias aislado como *E. coli*, se obtuvo una densidad de potencia de 760 mW m^{-2} (Zhang, Zeng, Chen, Ai, & Yang, 2007).

A pesar del rendimiento en la potencia que poseen las CCM, favoreciendo el ahorro de energía y el tratamiento de aguas residuales, estos procesos poseen restricciones debido a la complejidad del experimento. Esta complejidad está asociada a las condiciones del crecimiento bacteriano, lo cual puede limitar su durabilidad y su estabilidad en la generación de densidad de corriente con el tiempo. Por tanto, una alternativa a las celdas de combustibles microbianas es la generación directa de electrones a través de procesos de oxidación de la glucosa en un medio abiótico (Le et al., 2016). Para estos procesos de oxidación de glucosa es necesario el uso de electrodos que actúen como catalizadores. Diversos estudios han presentado buenos resultados para la oxidación de glucosa en presencia de electrodos conteniendo Ni, Au, Pt, Pd-Rh, Pt-Ru, Au-Pt-Pd. Estos electrodos modificados con nanopartículas son atractivos debido a su gran área superficial, excelente estabilidad química y alta conductividad. De este modo, la utilización de electrodos carbonosos, como sustratos soportes de estos materiales metálicos, pueden resultar ser eficientes para promover la oxidación de glucosa. Ghonim et al. (Ghonim, El-Anadouli, & Saleh, 2013) investigaron la modificación de carbón vítreo con nanopartículas de óxido de níquel (NiO_x) para

la oxidación electrocatalítica de glucosa y atribuyeron la mejora en el proceso de oxidación de glucosa al incremento del área superficial del sustrato debido a la modificación del electrodo con nanopartículas de NiO_x, las cuales se encuentran dispersas sobre toda la superficie. Además, en otra investigación, Liu et al. (Ye, Liu, Lai, Lo, & Lee, 2016) modificaron electrodos de fibras de carbón con nanopartículas de platino para su uso en la oxidación de glucosa. A través del análisis de curvas de Tafel, se obtuvieron corrientes de intercambio de $9.8 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ y $7.39 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ en las fibras de carbón con diámetro 39 y 309 nm respectivamente, obteniendo como resultado una mejora para la catálisis de la oxidación de glucosa en la fibra de menor diámetro que se caracteriza por una mayor área electroactiva.

Por lo tanto, con el fin de mejorar el área electroactiva de los electrodos, varias técnicas han sido reportadas para modificar su superficie con nanopartículas metálicas (Mohanty, 2011), (Le, Bechelany, Engel, Cretin, & Tingry, 2016). Entre ellas se encuentran: la inmovilización de nanopartículas ya sintetizadas mediante drop-casting, métodos de ensamblado capa por capa, electrodeposición de nanopartículas y modificación simultánea del electrodo, precipitación hidrotérmica, proceso sol-gel, sputtering seguido por un desmoldeo, crecimiento mediado por semillas, implantación iónica, entre otros.

3.8 ASPECTOS ECONÓMICOS

Las tecnologías electroquímicas han sido reportadas por ser económicamente atractivas para el tratamiento de aguas residuales, pudiendo competir con otros procesos de oxidación avanzada como Fenton y ozonización. En general, la mineralización de efluentes contaminantes requiere tiempos prolongados, lo cual representa un alto consumo de energía y, por tanto, de costos operacionales. Por tanto, la utilización de un proceso barato de generación de energía eléctrica acoplado con un tratamiento de EF corto podría decrecer el consumo de energía utilizado comúnmente en estos tipos de procesos.

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

4.1 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

4.1.1 Materiales

- Filtro de grafito comercial CARBOPON-B-22 (espesor: 3 mm)
- Celda de vidrio de cinco bocas con burbujeador (diámetro: 5.7 cm, longitud: 11 cm)
- Electrodo de carbón vítreo en barra (diámetro: 0.5 cm, longitud: 5 cm, 99.99 %)
- Electrodo de disco de oro Metrohm (diámetro: 3 mm, longitud: 52.5 mm)
- Alambre de platino (diámetro: 0.5 mm, 15 cm, 99.9 %)
- Electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹) HANNA Instruments, HI 5311
- Electrodo de referencia de Hg/HgO/KOH (1 mol L⁻¹) YM, RE1B
- Membrana de intercambio catiónico Nafion 117 (10 x 10 cm, espesor: 183 μm)
- Lámina de platino Sigma-Aldrich (2 x 5 cm, espesor: 0.125 mm, 99.9%)
- Micropipetas de 20 y 1000 μL
- Bureta de 50 mL
- Fiolas de 25, 100, 250 y 1000 mL
- Matraz de 125 y 250 mL
- Vasos de precipitado de 20, 50 y 150 mL
- Jeringas de 20 mL
- Filtro estéril con poro de diámetro de 0.45 μm
- Imán de neodimio

4.1.2 Equipos

- Potenciostato CHI Instruments, 1242C
- Potenciostato / Galvanostato Metrohm - Autolab, PGSTAT 302N
- Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) Quanta 650-FEI con espectrómetro EDS EDAX Team
- Microscopio Electrónico de Barrido SEM-FIB Zeiss Auriga 60 cross beam workstation
- Difractómetro Rayos X Bruker, D8 DISCOVER
- Analizador del tamaño de partícula y potencial Z Brookhaven, NanoBrook 90Plus
- Espectrofotómetro UV/Vis Agilent, 8453 con celdas de cuarzo de 1 cm de paso
- Espectrómetro Raman Horiba Scientific, XploRA ONE.
- Registrador de datos Hantek, 365A

- Ultrasonicador Scientific Instruments, DCG-200H
- Multímetro digital Testech, KT-492
- pHmetro SI Analytics, Lab 855
- Agitador magnético Isolab MS-H280-pro

4.1.3 Reactivos

- Sulfato de hierro (II) heptahidratado (Himedia, 65-70 %)
- Tetracloroaurato de sodio dihidratado (Sigma-Aldrich, 99 %)
- Hidróxido de sodio (Merck, pellets, 99.90 %)
- Hidróxido de potasio (Fisher Chemical, pellets, ≥ 85 %)
- Citrato de sodio dihidratado (Riedel-de-Haën, ≥ 99.5 %)
- Cloruro de potasio (J. T. Baker, 99.9 %)
- Cloruro de sodio (J. T. Baker, 90.60 %)
- Ferricianuro de potasio (Scharlau, ≥ 99 %)
- Ferrocianuro de potasio trihidratado (Merck, ≥ 99 %)
- N,N-dimetilformamida (J. T. Baker, 99.98 %)
- Cloruro de polidialildimetilamonio (Sigma Aldrich, 20 wt%)
- Yoduro de potasio (J. T. Baker, 99.99 %)
- Molibdato de amonio tetrahidratado (Merck, ≥ 99.3 %)
- Sulfato de sodio anhidro (J. T. Baker, 99.9 %)
- Ftalato ácido de potasio (Scharlau, ≥ 99.9 %)
- D-Glucosa (CDH Microgen, ≥ 85 %)
- Metanol (J. T. Baker, 99.90 %)
- Solución estándar de manganeso (PanReac, 1000 g L⁻¹)
- Fosfato de sodio monobásico monohidratado (J.T. Baker, 99.99 %)
- Sodio bifosfato (J. T. Baker, 99.3 %)
- Peróxido de hidrógeno (Merck, 30 %)
- Ácido sulfúrico (Merck, 98.90 %)
- Ácido clorhídrico (Merck, 37 %)
- Ácido bórico (J. T. Baker, ≥ 99.5 %)
- Nitrato de mercurio monohidratado (Himedia, ≥ 98.0 %)
- Permanganato de sodio (Merck, 99.50 %)
- Ácido nítrico (Merck, 65 %)

4.2 PROTOCOLO DE LIMPIEZA DE MATERIALES

Antes de realizar los ensayos, los materiales utilizados fueron limpiados conforme a los siguientes procedimientos mencionados a continuación:

- Todos los materiales de vidrios y los componentes de la celda electroquímica fueron sumergidos por 12 h en una solución de permanganato de potasio e hidróxido de potasio. Posteriormente se lavaron en una solución de ácido sulfúrico/peróxido de hidrógeno de 1:3 (solución piraña) hasta retirar completamente la coloración dejada por el permanganato y finalmente se enjuagaron los materiales en agua desionizada hervida para remover cualquier impureza o detergente que pueda permanecer sobre el vidrio.
- Los materiales metálicos como el alambre y lámina de platino se decaparon en ácido nítrico caliente a 80°C por 15 minutos y se enjuagaron en agua ultrapura.
- Para la limpieza del electrodo de carbón vítreo, se lijó su superficie con papel de SiC grado 1000, después una de grado 2500 para darle acabado uniforme y se llevó a baño ultrasónico en agua ultrapura por 5 minutos. Posteriormente se pulió la superficie con una suspensión de polvo fino de alúmina (tamaño de partícula de 0.3 μm) y finalmente se enjuagó en baño ultrasónico con agua ultrapura por 5 minutos.
- Electrodo de fieltro de grafito fue sumergido en solución de metanol por 10 minutos y fue llevado a baño ultrasónico con agua ultrapura por 15 minutos, para retirar algún componente orgánico. Posteriormente se enjuagó con agua ultrapura.

4.3 METODOLOGÍA PARA MODIFICAR DE SUPERFICIES DE ELECTRODOS

4.3.1 Proceso de autoensamblado capa por capa

El autoensamblado se basa en la atracción electrostática entre una superficie cargada y las moléculas de carga opuesta, que van adsorbiéndose para la formación de películas. En este proceso de adsorción la molécula puede ubicarse en 3 distintas posiciones: (a) en moléculas cortas, la adsorción es en posición paralela a la superficie, (b) en moléculas de mayor tamaño, estas se pueden adsorber como un bucle, lo cual impide la reducción de grupos cargados, y (c) la molécula se puede adsorber de manera perpendicular al sustrato dejando un extremo de la molécula libre para mantener cargada la superficie (**Figura 5**) (Decher & Hong, 1991).

Este proceso requiere que cada capa sea soluble en agua y se encuentre multicargada. Entre la especie más popular para la formación de estas películas se encuentran los polielectrólitos de polímeros sintéticos como cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA), poliestireno sulfonato

(PSS), ácido poliacrílico (PAA) y naturales como los polipéptidos y polisacáridos (Decher & Schlenoff, 2006). Por otro lado, la carga y tamaño de la especie adsorbida afectan tanto al crecimiento de las capas como, las condiciones de deposición sobre el sustrato.

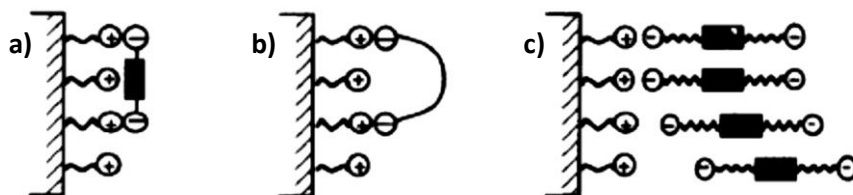


Figura 5. Representación esquemática de la adsorción de moléculas bipolares sobre una superficie cargada. (a) Adsorción paralela, (b) adsorción como un bucle y (c) adsorción perpendicular deseada (Decher & Hong, 1991).

Las etapas de autoensamblado comprenden la adsorción de un polianión sobre una capa de sustrato, generalmente cargado negativamente debido a una funcionalización anterior al proceso, un lavado y una posterior adsorción de un policación, y finalmente un lavado (**Figura 6**). La repetición de las cuatro etapas va a depender del grosor de la película y el cargado del material que se necesite. En esta investigación, el material del cátodo es modificado a través de esta técnica permitiendo la inmovilización de nanopartículas de magnetita sobre el electrodo.

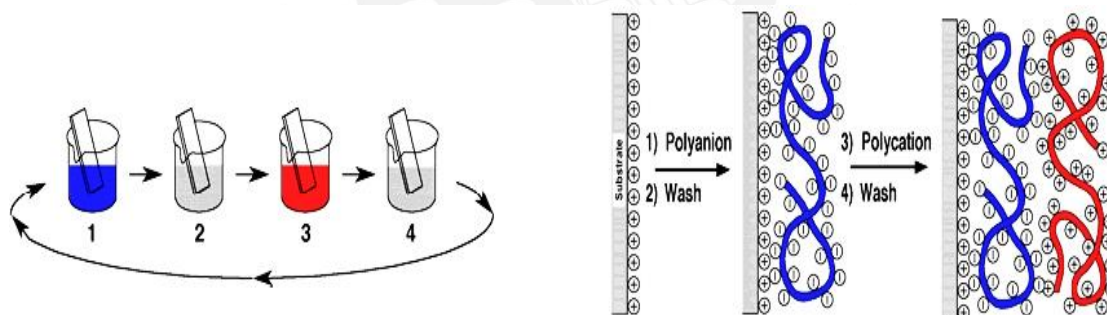


Figura 6. Proceso de autoensamblado capa por capa al sumergir polianión (1) y policación (3) y los procesos de enjuagado de muestra (2, 4). Imagen adaptada de Decher (2006).

4.3.2 Deposición electroquímica

La síntesis de varios materiales a nanoescala tal como nanopartículas y nanoalambres de Au, Pt, Ni, Co, etc., con diámetros promedios entre 10 y 200 nm se puede lograr a partir de la técnica de electrodeposición. Se pueden utilizar potenciostatos o galvanostatos para este proceso a diferentes rangos de potencial, tiempos de duración y densidades de corriente. El proceso es un tipo de electrólisis que involucra la difusión de las especies cargadas (típicamente cargas positivas) a través de la solución cuando un campo eléctrico es aplicado y la reducción de las especies crecidas

o depositadas en el electrodo (Cao, 2004). El proceso se compone de cuatro etapas: (1) transporte de masa al cátodo desde el seno de la solución, (2) difusión en la interface entre electrodo-solución, (3) transferencia de electrones desde la superficie del electrodo y cristalización. Entre las ventajas de este método se encuentra la generación de nanopartículas con características controladas, es decir en tamaño, morfología y composición, además de ser simple, rápida, barata. La ventaja de esta técnica es que las nanopartículas se fijan directamente al sustrato y, en comparación con otras técnicas, el tamaño de partícula, la orientación cristalográfica, la masa, el grosor y la morfología de los materiales nanoestructurados se pueden controlar ajustando las condiciones de síntesis (Mohanty, 2011). Esta técnica permitirá modificar la superficie anódica con nanopartículas de oro.

4.4 METODOLOGÍA PARA DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE Mn

Los iones Mn es uno de los metales pesados presentes en aguas residuales y que ocasiona problemas de contaminación actualmente. Las diferentes investigaciones muestran que la determinación de la concentración de Mn se puede realizar por diferentes medios. Entre las técnicas convencionales se encuentra la espectrometría de masas con plasma ICP-MS. Sin embargo, es una técnica bastante costosa, mientras que la espectrometría de absorción atómica y técnicas colorimétricas presentan buena selectividad pero una menor sensibilidad con un valor de 90 nmol L⁻¹ para el caso de la absorción atómica (Wang & Ye, 2008). Por lo tanto, los métodos electroquímicos como la voltametría de redisolución anódica presentan ventajas frente a estos métodos por su alta sensibilidad, bajo nivel de detección, bajo costo y portabilidad. En este sentido, se aprovechó la propiedad magnética de los iones Mn⁺² y se removieron estos iones a través de un proceso de separación magnética por absorción que utiliza nanopartículas de magnetita. La solución remanente de iones Mn, después de la absorción, fue cuantificada utilizando métodos electroquímicos.

4.4.1 Voltametría de pulso diferencial

En esta técnica se aplica potenciales de 50 mV en cortos intervalos de tiempo que son representados como señales de pulsos. Se registra la diferencia entre las intensidad de corriente antes de aplicar el pulso de potencial (S_1) y al final del pulso (S_2) y se grafican en función del potencial aplicado (**Figura 7**). Esta corriente obtenida depende de la difusión de las especies en solución y la reducción de la capa superficial que rodea al electrodo (Skoog, Holler, & Crouch,

2017). Antes de cada medición se debe agitar, manteniendo los tiempos constantes para obtener una altura de corriente idéntico para cada pulso. Ya que en este proceso se produce un aumento de la corriente faradaica y una disminución de la corriente no faradaica, el método posee un límite de detección en el rango de 10^{-7} y 10^{-8} mol L⁻¹.

En este método se utiliza usualmente un electrodo de gota de mercurio. En la primera etapa del proceso, el analito (Mn²⁺) de estudio se reduce sobre la superficie del electrodo y se forma una película soluble con el Hg (Mn²⁺ + 2e⁻ → Mn(Hg)). En la segunda etapa, se redisuelve el analito cuando se aplica un potencial positivo (Mn(Hg) → Mn²⁺ + 2e⁻) y se obtendrá una curva cuya intensidad de corriente es proporcional a la concentración del analito.

La determinación de Mn a través de voltametría de pulso diferencial se realizó con la finalidad de determinar la eficiencia que tienen los electrodos modificados con magnetita en la remoción de contaminantes de tipo magnético como los iones manganeso. Para esta determinación, se utilizó como electrodo de trabajo carbón vítreo con una película de Hg depositada (**Anexo - Sección 1**).

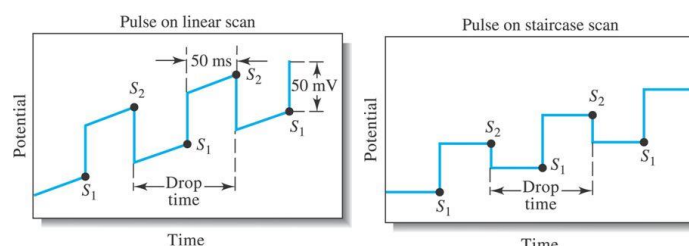
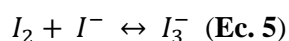
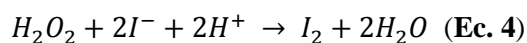


Figura 7. Señales de la voltametría de pulso diferencial: pulso lineal y pulso en escalera (Skoog, et al., 2017).

4.5 METODOLOGÍA PARA LA CUANTIFICACIÓN DE PRODUCCIÓN DE H₂O₂

4.5.1 Método yoduro

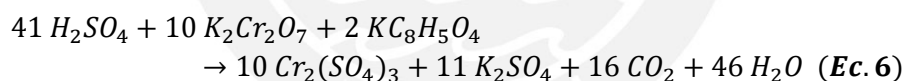
El presente método de cuantificación de H₂O₂ consiste en la determinación indirecta de I₃⁻ por espectrofotometría. El I₃⁻ se forma cuando el H₂O₂ reacciona con el KI en una solución tampón de KHP (ftalato ácido de potasio) que contiene molibdato de amonio como catalizador. Se pueden determinar concentraciones bajas como 1 μmol L⁻¹. Se considera un método más directo y práctico respecto al método por titulación con permanganato. Para la medición de absorbancia, un volumen de H₂O₂ es añadido sobre una mezcla que contiene igual volumen de KI y buffer. La alta concentración de KI y el equilibrio entre el I₃⁻ y el I₂ favorecen la formación de I₃⁻, de este modo favorece su determinación. Las reacciones que se llevarían a cabo en este proceso son los siguientes:



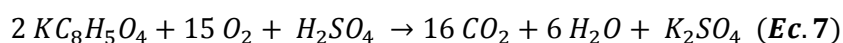
La adición de molibdato cataliza la reacción entre el I⁻ y el H₂O₂. Las mediciones de I₃⁻ se llevan a cabo a una longitud de onda de 351 nm, en la cual se espera obtener el máximo de absorbancia característico del I₃⁻, como muestran los estudios previos (Klassen, Marchington, & McGowan, 1994).

4.6 METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

La determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) se realiza para cuantificar la cantidad de contaminantes en muestras de aguas residuales y naturales. En este ensayo, se oxidan los componentes orgánicos e inorgánicos, y este consumo se expresa en función de equivalentes de oxígeno por volumen de muestra acuosa analizada. Para este propósito, es comúnmente utilizado un oxidante fuerte como el ion dicromato (Cr₂O₇²⁻) el cual se reduce a Cr³⁺ (Clarence G. Johnson (chair) & Pivinski, 1989). El proceso de oxidación es facilitado por la adición de sulfato de plata como catalizador. La oxidación de componentes orgánicos predomina sobre el inorgánico. Cuando se tiene como sustancia orgánica ftalato ácido de potasio, la reacción de oxidación con dicromato se puede expresar de la siguiente manera (ASTM, 2012):



Una reacción equivalente es:



A través del método se puede determinar un máximo de demanda química de 800 mg O₂ L⁻¹. Las muestras con mayores valores de DQO tienen que ser diluidas. Para el método fotométrico en rangos entre 5 y 50 mg O₂/L de DQO, la pérdida del cromo hexavalente se mide a 420 nm, mientras que a rangos mayores es medido a 600 nm (ASTM, 2012). Adicionalmente, uno de los más comunes interferentes es el ion cloruro, ya que precipita con el ion plata, inhibiendo su efecto catalizador. Es así que las muestras deben contener una cantidad menor a 2000 mg Cl⁻ L⁻¹. Por tanto, el método no es usado en muestras salinas.

Existen otros ensayos analíticos para evaluar los parámetros de calidad del agua como la demanda bioquímica de oxígeno (BOD), el carbono orgánico total (TOC) y la demanda total de oxígeno (TOD).

4.7 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

4.7.1 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopia dispersiva de rayos X (SEM - EDX)

Es un método que proporciona una descripción de la morfología de superficies. Cuando un haz de electrones interactúa con una muestra se producen electrones retrodispersados y secundarios. Los electrones retrodispersados tienen una energía cercana al del haz incidente y son generados por la dispersión de los campos eléctricos de los átomos de la muestra. Los electrones secundarios son electrones que escapan de la superficie de la muestra por interacción con el haz. Ambos electrones son medidos por los detectores (Goldstein et al., 2017). La calidad de la imagen puede mejorarse usando un diámetro pequeño del haz, modificando el voltaje de aceleración y la distancia entre la muestra y el haz de electrones. En la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) se utilizan los rayos X generados por la interacción del haz con la muestra, y ya que estos rayos tienen una longitud de onda y energías específicas para cada elemento, la medición de estas energías sirven para identificar los elementos presentes en el área de estudio y cuantificar las proporciones relativas (% atómico). Por tanto, se puede realizar el análisis de la morfología y cuantificar la composición elemental simultáneamente. Para los estudios con SEM, la muestra debe estar libre de agua y ser eléctricamente conductora. Considerando que los electrodos caracterizados en esta investigación son carbones conductores, no fue necesaria una preparación previa de la muestra. Por otro lado, como los electrodos contenían depósitos metálicos, se facilitó esta caracterización.

4.7.2 Dispersión de luz dinámica (DLS)

En esta técnica se mide la luz dispersada por partículas en medio líquido. La intensidad de la señal varía ya que depende de la posición de las partículas que obedecen el movimiento Browniano. Por tanto, la información de intensidad obtenida debe ser gráfica como una función de correlación en el tiempo (Pecora, 2000). Esta técnica es útil y versátil para la medición de tamaño, obtención de la distribución de tamaños y, en algunos casos, la forma de las nanopartículas en líquido ya que los coeficientes de difusión traslacional y rotacional se relacionan con la forma y tamaños mediante relaciones teóricas. Esta distribución de tamaños es obtenida por la medición de la polidispersidad. La aplicación de las relaciones teóricas que se consideran para el cálculo de tamaños depende de la dispersión y, ya que se asume que no existe correlación entre las nanopartículas, se requieren soluciones diluidas del coloide en estas caracterizaciones. Además, para soluciones diluidas con partículas pequeñas, la intensidad de la dispersión es independiente del ángulo de dispersión y densidad de fluctuaciones del solvente, pero es dependiente de la concentración y presión osmótica. En esta investigación la dispersión de luz dinámica fue

utilizada para la obtención de tamaños aproximados de nanopartículas de Fe₃O₄ sintetizadas vía precipitación electroquímica.

4.7.3 Voltametría cíclica (CV)

La voltametría cíclica consiste en la aplicación de un potencial variable en función del tiempo para obtener una señal de corriente. El barrido de potencial se inicia en un cierto valor de potencial hasta que se alcanza un valor final establecido. Es entonces cuando el potencial de barrido del electrodo de trabajo se invierte; es decir, el potencial se dirige en la dirección opuesta hasta que se alcanza el potencial inicial. Este ciclo se puede aplicar varias veces durante un único experimento para establecer la estabilidad del proceso. Durante el barrido de potencial se pueden producir picos de corriente si las especies electroactivas se reducen u oxidan (dependiendo de la dirección de exploración inicial). La corriente aumentará a medida que el potencial alcanza el potencial de media onda de la especie, pero luego decae a medida que la concentración de la especie se agota en la zona de interfaz del electrodo. Si la pareja redox es reversible, cuando el potencial aplicado se invierte, se llegará a la posibilidad de que vuelva a oxidar el producto formado a una corriente de polaridad inversa. Como resultado, se obtiene información sobre las velocidades de reacción, potenciales de media onda de los compuestos, la carga y la concentración del analito. Considerando los aspectos de este tipo de caracterización, la aplicación de este método permitirá la identificación de los depósitos metálicos sobre los electrodos a través de los procesos redox observados. Además, permitirá el cálculo del área real de los electrodos antes y después de modificar.

4.7.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica consiste en la producción de interferencia constructiva para que se cumpla la ley de Bragg (*Ec. 8*) debido a la incidencia de luz a una longitud de onda (λ) del mismo orden que la separación entre átomos en la muestra estudiada. A través de la ley de Bragg se puede determinar la estructura del cristal, ya que relaciona la distancia entre planos cristalinos (d_{hkl}), los cuales son valores característicos en cada material cristalino, con la longitud de onda de la radiación electromagnética.

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (\text{Ec. 8})$$

Los rayos difractados hacen un ángulo de 2θ con el rayo incidente. El patrón de difracción obtenido se compara con un patrón de referencia y de esta manera se puede identificar cada mineral. La posición de los picos está determinada por la celda unitaria y los ángulos que posee la estructura del cristal, mientras que la intensidad de los picos dependen del tipo de átomo y la distribución de los átomos dentro de la celda unitaria (Dutrow & Clark, 2018). La técnica de difracción de rayos X se utiliza en la caracterización de propiedades físicas como el tamaño de cristales y partículas y las fases cristalográficas, preferencias de orientación, los cuales están relacionados a la textura, formas anisotrópicas y alguno defectos del cristal. Esta técnica es útil ya que no es destructiva y puede dar información respecto a un conjunto de partículas. A pesar del mínimo volumen de partículas que se presentan con las síntesis de nanopartículas, lo cual puede generar señales de débil intensidad, se puede lograr observar las señales con mayores tiempos de medición y con fuentes de mayor flujo (Ingham, 2015). Considerando los aspectos de esta técnica, y la facilidad de aplicación en nanopartículas, esta es utilizada para caracterizar la modificación de las superficies del ánodo con depósitos de partículas de oro, así como del cátodo con películas de nanopartículas de Fe_3O_4 .

4.7.5 Magnetometría Vibracional (VSM)

Esta técnica sirve para la caracterización del grado de magnetización, cuantificación de partes magnéticas y su relación con la morfología de muestras. Consiste en modificar el campo magnético de una muestra y generar un campo magnético inducido, debido a un sistema de vibración y la aplicación de un campo magnético que puede ser generado por un electromagneto o superconductor magneto. Por tanto, la muestra produce un campo eléctrico basada en la ley de Inducción de Faraday. Para un material ferromagnético este campo magnético inducido se representa a través de una curva de histéresis, la cual relaciona la magnetización M de la muestra y el campo magnético aplicado H . Los parámetros principales que permiten la caracterización de materiales son la magnetización de saturación M_s , la magnetización remanente M_r , coercitividad H_c y la relación de cuadratura SQR (**Figura 8**). Los materiales que muestran en mayor proporción un tipo de orientación son magnéticamente anisotrópicos. Los materiales que muestran una curva de histéresis poseen una magnetización remanente cuando se deja de aplicar el campo magnético.

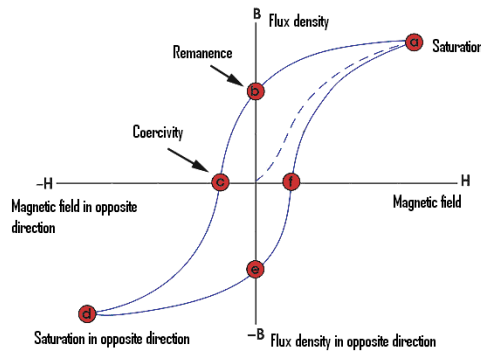


Figura 8. Histéresis magnética (curva B-H)(Chukwuchekwa, 2011).

Con un magnetómetro de muestra vibrante es posible medir las propiedades magnéticas de materiales como función del campo magnético, temperatura y tiempo. Se pueden medir muestras sólidas, polvos, líquidos, cristales y películas delgadas. Teniendo en cuenta que las nanopartículas de Fe_3O_4 presentan magnetización, esta técnica es utilizada para medir el grado de magnetización que poseen y el efecto que generó la adición de un estabilizante en su síntesis.

4.7.6 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman estudia la energía (luz) dispersada en función de la longitud de onda de la radiación. En un experimento típico Raman, se utiliza un láser para irradiar la muestra con radiación monocromática (Domingo, 2011). En el proceso de radiación se produce la oscilación de dipolos inducidos en la molécula analizada como resultado de la polarizabilidad molecular α . Esta polarizabilidad se produce por los campos de radiación electromagnética del láser. Las fuentes de láser para la excitación se encuentran en el rango UV, visible e IR cercano región espectral entre 785 y 1064 nm (Larkin, 2011). Por lo tanto, si se utiliza la excitación visible, la luz Raman dispersa también estará en la región visible. En este proceso se pueden llevar a cabo dos tipo de dispersiones, Stokes y anti-Stokes. La dispersión de Rayleigh es el evento más probable ya que esta dispersión es más intensa que las dispersiones Stokes y anti-Stokes y necesita de una fuente de alta energía. La espectroscopia Raman se utilizó para determinar y diferenciar los picos característicos de los óxidos de Fe, los cuales son difíciles de determinar utilizando otros métodos.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe_3O_4)

5.1.1 Síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4

La síntesis de nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 se realizó por la técnica de precipitación. Se utilizó 100 mL de una solución precursora de sulfato de hierro heptahidratado 0.1 mol L^{-1} . La formación del precipitado se llevó a cabo con la adición gota a gota de $\text{NaOH } 0.45 \text{ mol L}^{-1}$ a la solución de hierro. El pH se monitoreó continuamente y el proceso finalizó a un pH 12.5 (Suppiah & Hamid, 2016). Durante la síntesis se usó un baño de agua para regular la temperatura a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, la solución se mantuvo en agitación constante a 1000 rpm y bajo flujo continuo de gas nitrógeno. A la solución coloidal formada se añadió 0.1 mol L^{-1} de citrato de sodio como agente estabilizante (**Figura 9**). El precipitado formado fue lavado tres veces con agua ultrapura usando decantación magnética. El producto final se secó en un horno a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Se realizó también la síntesis sin citrato de sodio para fines comparativos.

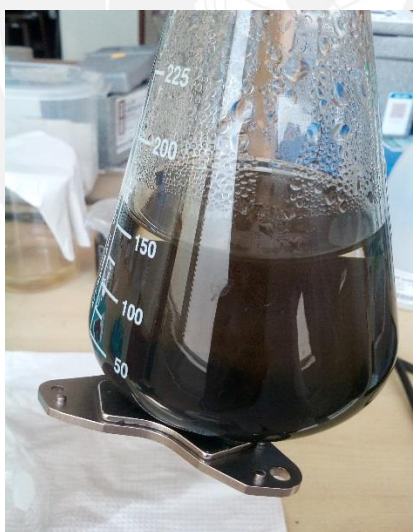
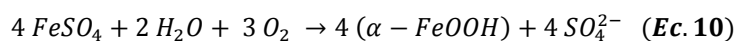
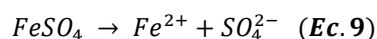
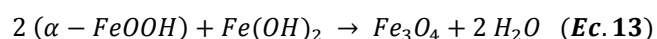
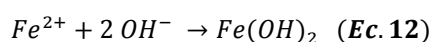
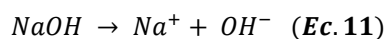


Figura 9. Nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 en solución. Precipitado atraído por un imán de neodimio.

Considerando que se partió de una solución precursora de sulfato de hierro, se puede plantear el mecanismo de reacción como se presenta a continuación (Suppiah & Hamid, 2016):





En la **Ec. 10**, se observa la hidrólisis parcial del FeSO_4 , generándose goetita $\alpha\text{-FeOOH}$ a pH 4. Con la adición de NaOH , se produce la formación de hidróxido de hierro(II), $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (**Ec. 12**). Posteriormente, con el aumento del contenido de iones OH^- , se logra alcanzar un valor de 0.5 en la relación de concentración $[\text{FeSO}_4]/[\text{NaOH}]$, lo que produce la generación de nanopartículas de magnetita (**Ec. 13**). Finalmente, la adición de más iones OH^- originó la agregación de partículas, hasta alcanzar un pH final de 12.5.

5.1.2 Caracterización de nanopartículas de Fe_3O_4

5.1.2.1 Dispersión de luz dinámica (DLS)

Para el estudio de la distribución de tamaño de las nanopartículas, la muestra lavada se filtró pasando la solución a través de un filtro para jeringas, posteriormente 2 mL de la muestra filtrada se colocaron dentro de una celda de vidrio para su análisis. Se utilizó como parámetros un índice de refracción real $n_s = 2.343$ y un coeficiente de extinción $k_s = 0.129$, correspondientes a la magnetita, y un láser con una longitud de onda de 658 nm. El análisis por dispersión de luz dinámica a las nanopartículas de magnetita estabilizadas con citrato de sodio resultó en un diámetro efectivo de 125.2 nm (**Figura 10**). El valor de polidispersión de 22.9 resulta ser aceptable respecto al valor máximo permitido de 25.

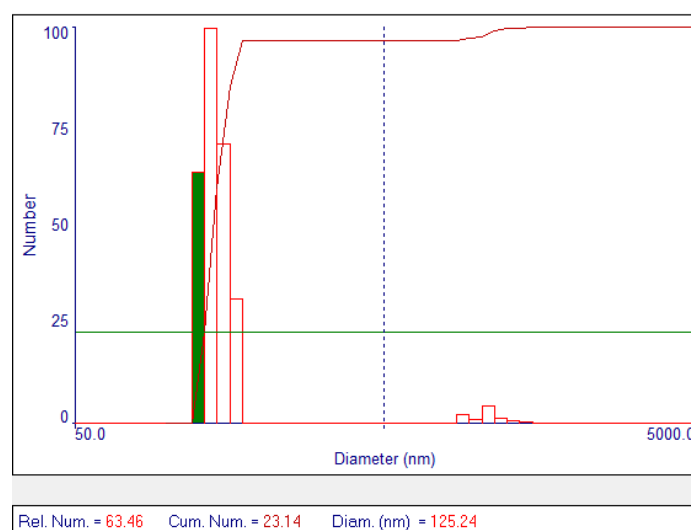


Figura 10. DLS para distribución de tamaño de nanopartículas con agente estabilizante de citrato.

Por otro lado, el análisis de distribución de tamaño de la solución sin agente estabilizante resultó en nanopartículas de mayor tamaño. Se obtuvo un valor promedio de diámetro efectivo de 2.3 μm (**Figura 11**). Estos resultados demuestran que el citrato de sodio logró estabilizar a las nanopartículas de magnetita, como se hace referencia en estudios similares (RuizMoreno, Martinez, Castro-Rodriguez, & Bartolo, 2013). Este efecto estabilizante del citrato de sodio se debe a que se encuentra en su forma iónica, rodeando a las nanopartículas de magnetita. Por tanto, las repulsiones electrostáticas entre grupos citratos expuestos externamente permiten la separación entre partículas y evita que se aglomeren (Shen et al., 2013).

Para evaluar la estabilidad de las nanopartículas con citrato, se determinó el potencial- ξ a un valor de $\text{pH} \sim 7$, se utilizó un volumen filtrado similar al análisis por DLS. El valor promedio obtenido fue de -47.76 mV , lo cual permite predecir una alta estabilidad. La carga negativa que rodea a las nanopartículas fue aprovechada para suspenderlas sobre el electrodo (método de autoensamblado capa por capa).

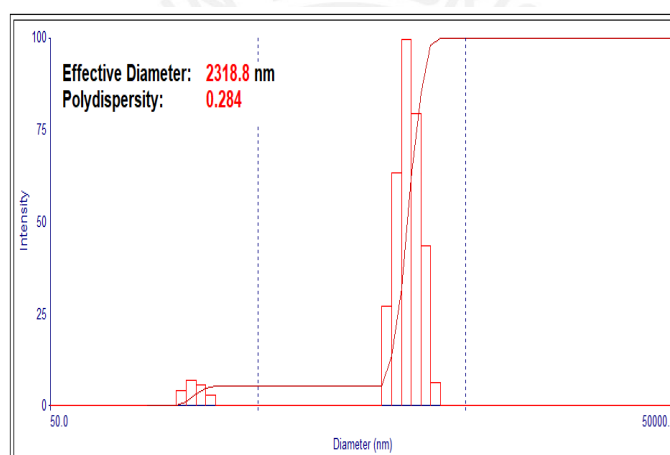


Figura 11. DLS para distribución de tamaño de nanopartículas sin agente estabilizante.

5.1.2.2 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión energética (SEM - EDS)

Se realizaron estudios de SEM-EDS para conocer la morfología y la composición química de las partículas con citrato y sin citrato (**Figura 12**). Se colocó 1 mL de la solución de partículas sintetizadas sobre el portamuestra del equipo cubierto con cinta adhesiva de carbón y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h. Se puede observar en la **Figura 12** que partículas con citrato presentaron una difícil visibilidad respecto a su morfología y poseen un tamaño menor a 1 μm mientras que las partículas sin estabilizante presentaron forma de barras, que puede ser producto de la cristalización generada en ausencia de agente estabilizante. Además, se logró observar una mezcla de partículas de distintos tamaños que representa el crecimiento heterogéneo de las

partículas. El tamaño promedio de estas partículas se encuentra en el rango de 10 a 20 μm con un ancho de 0.5 μm . Este mayor tamaño es coherente con los tamaños encontrados por DLS, los cuales indican que existe un mayor crecimiento de partículas en ausencia de un agente estabilizante.

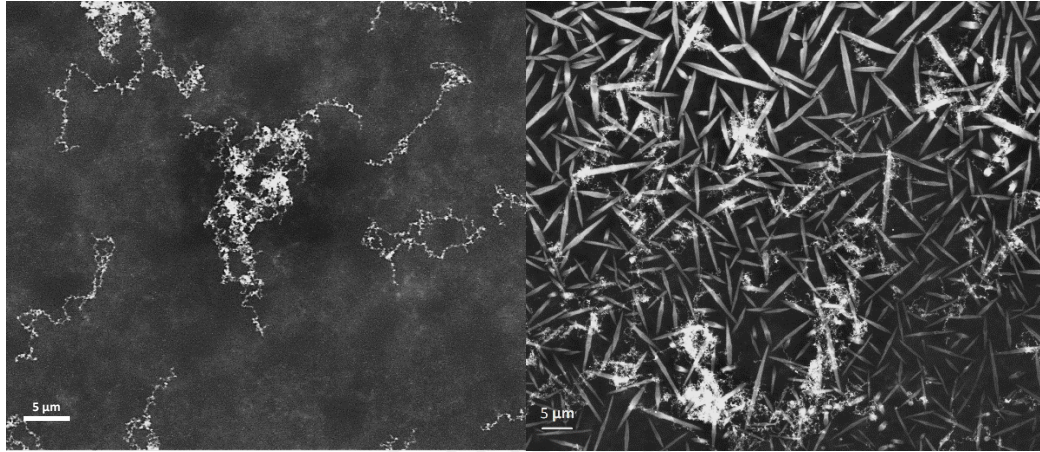


Figura 12. Imagen SEM para las partículas de magnetita sintetizadas vía co-precipitación con y en ausencia de un agente estabilizante.

Los resultados por EDS para las partículas con agente estabilizante muestran que el componente mayoritario en la muestra es el Fe. Los otros componentes de impurezas como el Na provenientes de la sal de citrato y el hidróxido de sodio y el S, del precursor sulfato de hierro se encuentran en menor proporción (**Figura 13**). A través de los porcentajes atómicos para el Fe, 61.08 % y oxígeno, 20.62 % se puede obtener una estimación de la fórmula estequiométrica para una molécula del tipo Fe_xO_y . Realizando los cálculos respectivos, se obtuvo una fórmula molecular aproximada de Fe_3O_4 . Estos resultados muestran que existe magnetita en la muestra mientras que los otros componentes encontrados, pueden ser removidos realizando lavados en agua ultrapura. Por tanto, no presentarían problemas para su aplicación en las posteriores pruebas.

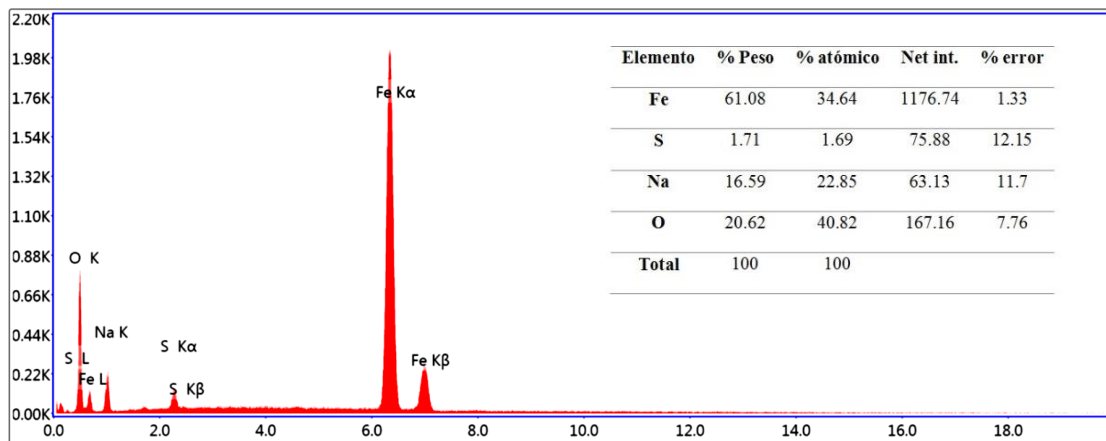


Figura 13. Resultados del espectro EDS para nanopartículas de magnetita estabilizadas con citrato.

5.1.2.3 Voltametría cíclica- preparación de tinta de Fe_3O_4 NPs

Antes de la modificación de electrodos de fieltro de grafito, se realizó un análisis por voltametría de barrido lineal (LSV) a las nanopartículas sintetizadas. Para esto, se usó una configuración de celda electroquímica de tres electrodos con una barra de carbón vítreo como electrodo de trabajo, una lámina de platino como contraelectrodo, y un electrodo de Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}) como electrodo de referencia. Una tinta fue preparada y aplicada sobre el electrodo de carbón vítreo. La tinta contenía 5 mg de nanopartículas de magnetita mezclado con 50 μL de Nafion y 50 μL de dimetilformamida. La mezcla fue llevada a baño ultrasónico por 15 minutos y, a través del método de drop casting, se depositaron sobre la superficie 10 μL de tinta, que fue secada a temperatura ambiente. Se utilizó como electrólito una solución de NaOH 1 mol L^{-1} . Las mediciones se realizaron bajo ambiente de N_2 , a una velocidad de barrido 10 mV s^{-1} y aplicando un rango de potencial de -1.1 a 0.4 V vs Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}).

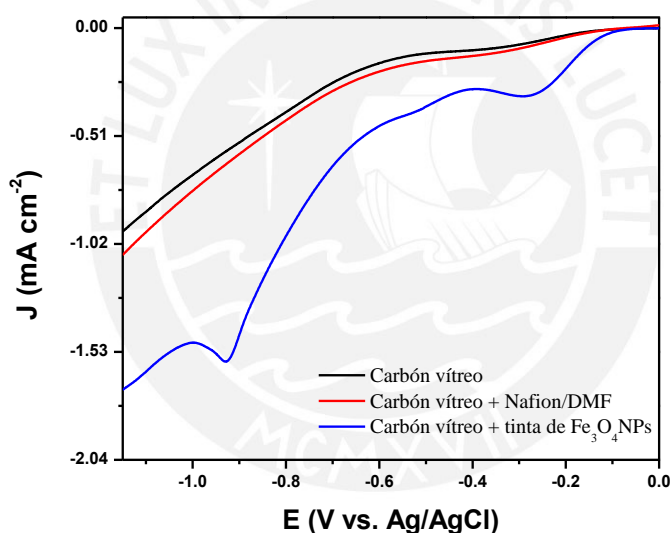


Figura 14. Voltametría de barrido lineal a carbón vítreo con tinta de nanopartículas de Fe_3O_4 en presencia de NaOH 1 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}).

La **Figura 14** muestra el voltagrama de carbón vítreo con nanopartículas de magnetita depositadas en forma de tinta y se realizó la comparación con un electrodo de carbón vítreo puro. Se puede distinguir que la tinta con nanopartículas genera dos señales para el proceso de reducción alrededor de -0.3 y -0.9 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}), las cuales representan respectivamente a las reducciones del $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ y $Fe^{2+} \rightarrow Fe$ (Rico, Elsner, & Bidegain, 2007). La observación de dos picos de reducción, demuestra que las nanopartículas sintetizadas son de magnetita. Otros estudios realizados para otras especies de óxido de Fe como hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y goethita ($\alpha\text{-FeO.OH}$) (Rico, et al., 2007) el voltagrama muestra únicamente un pico de reducción. Además,

se observa que el medio dispersor utilizado para la tinta, Nafion y dimetilformamida (DMF), no genera ningún pico de corriente, y todo cambio observado es atribuido al proceso de reducción de las nanopartículas. Este voltograma brindó información sobre los potenciales de reducción de las nanopartículas de magnetita sintetizadas. Por tanto, sirvió como referencia para las posteriores caracterizaciones.

5.1.2.4 Evaluación de magnetización

Las propiedades magnéticas fueron medidas usando un Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM) a temperatura ambiente en el rango de campo magnético entre -2.5 kOe a +2.5 kOe. La **Figura 15** muestra la curva del campo de magnetización de las partículas de Fe_3O_4 preparadas con y sin estabilizante. La saturación de magnetización para magnetita sin citrato fue de 66.76 emu g^{-1} , mientras que las nanopartículas de magnetita con citrato registraron una intensidad menor, de 52.18 emu g^{-1} . La disminución de intensidad de magnetización para la muestra con citrato se puede deber a diferentes factores en los cuales se puede destacar el aumento de desorden respecto a la alineación de espines en átomos superficiales (Shen, et al., 2013). De esta manera, es probable que este desorden sea resultado de la acción de los iones citrato que rodean la superficie de las nanopartículas. Además, la disminución de intensidad puede ser consecuencia de la disminución del tamaño de las nanopartículas (Thapa, Palkar, Kurup, & Malik, 2004). A pesar de la baja intensidad de magnetización de la muestra, comparado con magnetita pura (Cornell & Schwertmann, 2003), estos valores de magnetización son mayores a estudios anteriores (RuizMoreno, et al., 2013), (Kim & Lee, 2012).

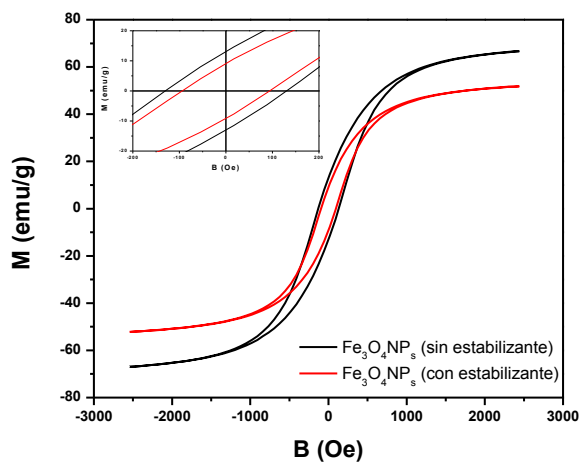


Figura 15. Curva de magnetización determinada a temperatura ambiente para nanopartículas de magnetita con y sin estabilizante citrato. La imagen insertada muestra la curva de histéresis.

Por otro lado, la imagen revela un ciclo de histéresis que caracteriza a nanopartículas con comportamiento ferromagnético. Asimismo, se obtuvo un remanente de magnetización de 8.9 emu g⁻¹ y un mínimo valor de coercitividad de 0.093 kOe para la magnetita con citrato. Estos valores indican que la muestra es de fácil imantación.

5.1.2.5 Espectroscopía Raman

Se realizó el análisis por microscopía Raman a las partículas de Fe₃O₄ sintetizadas. Se colocó la muestra en polvo directamente sobre el portaobjetos y se realizó el escaneo, utilizando una línea laser de 638 nm. La microscopía Raman se llevó a cabo utilizando un espectrómetro *Xplora* Horiba *Scientific* con un detector de carga acoplada termodinámicamente (CCD). Se utilizó una rejilla de difracción de 1000 gr mm⁻¹, se midió en un rango de 100 a 2000 cm⁻¹, se utilizó un objetivo de 50x y una potencia de láser de 50 % y 1 %. Previo al análisis, se calibró las posiciones de los picos espectrales con un cristal oblea de Si.

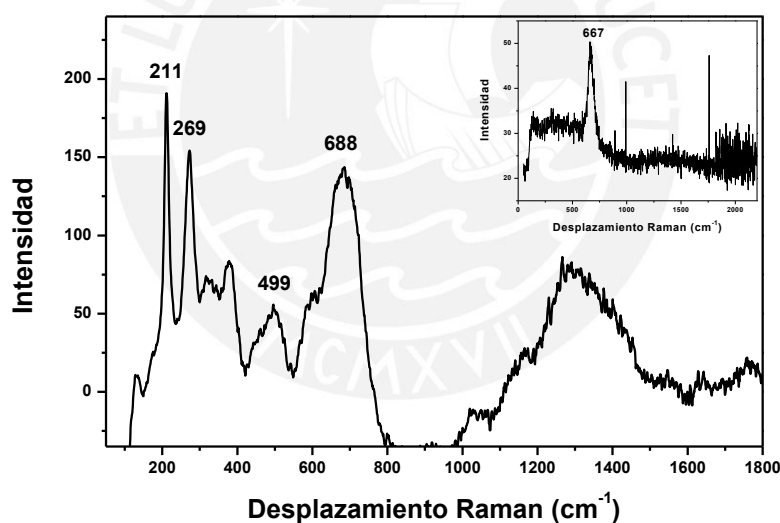


Figura 16. Espectroscopía Raman a muestra de magnetita en polvo (Fe₃O₄NPs) con una línea laser de 638 nm y una potencia de 50%. La imagen insertada muestra el espectro obtenido al aplicar una potencia de laser de 1%.

En la **Figura 16** se observa el espectro Raman para las partículas sintetizadas. Los picos identificados en 211, 269, 499 y 688 cm⁻¹ se encuentran desplazados alrededor de 21 cm⁻¹ respecto a los picos que caracterizan a la magnetita 193, 247, 472 y 667 cm⁻¹ (**Tabla 3**). Sin embargo, el espectro Raman registrado con un láser menos energético (potencia de 1%) identifica un único pico en 667 cm⁻¹, el cual muchas investigaciones ha identificado como el principal pico característico de la magnetita y que permite diferenciarlo a otros tipos de óxidos formados

(Hanesch, 2009), (Slavov et al., 2010). El desplazamiento de bandas producido puede deberse al cambio de fases que se produciría cuando se incide la muestra con un láser más energético (Li, Church, & Woodhead, 2012). Por tanto, la caracterización por Raman permitió demostrar la síntesis de una fase pura de magnetita.

Tabla 3. Asignación de picos Raman para Fe_3O_4 NPs (Shebanova & Lazor, 2003), (Russo et al., 2012)

<i>Número de onda (cm^{-1})</i>	<i>Asignación tentativa de picos</i>
193	T_{2g}
247	E_g
472	T_{2g}
667	A_{1g}

5.2 CÁLCULO DE ÁREA ELECTROACTIVA REAL DEL FIELTRO DE GRAFITO

Para la determinación del área del electrodo, se utilizó una celda electroquímica convencional con tres electrodos. Los electrodos de barra de carbón vítreo de 5 mm de diámetro y de fieltro de grafito de 0.0126 g (área geométrica de 0.5 cm de alto, 0.5 cm de ancho y 0.5 cm de espesor) se utilizaron como electrodos de trabajo. Como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹) y como contraelectrodo una lámina de platino (1.5 cm x 3.0 cm x 0.013 cm). Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente (**Figura 17**).

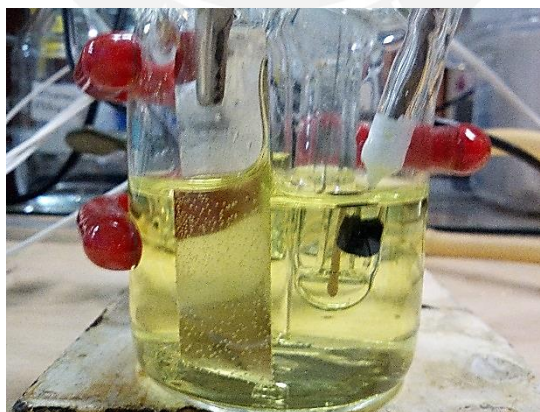


Figura 17. Celda electroquímica de tres electrodos para medición del área electroactiva real de fieltro de grafito.

En la **Figura 18** se muestra el voltograma cíclico del electrodo de carbón vítreo inmerso en una solución equimolar de 5 mmol L⁻¹ de $Fe(CN)_6^{4-} - Fe(CN)_6^{3-}$ en un electrólito soporte 0.5 mol L⁻¹

de KCl. Se hizo el estudio en una ventana de potencial entre -0.2 y 0.8 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹) y a velocidades de barrido de 10, 25, 50, 75, 100, 150 y 200 mV s⁻¹. Se observa un incremento en las corrientes de pico anódico y catódico conforme se incrementa la velocidad aplicada.

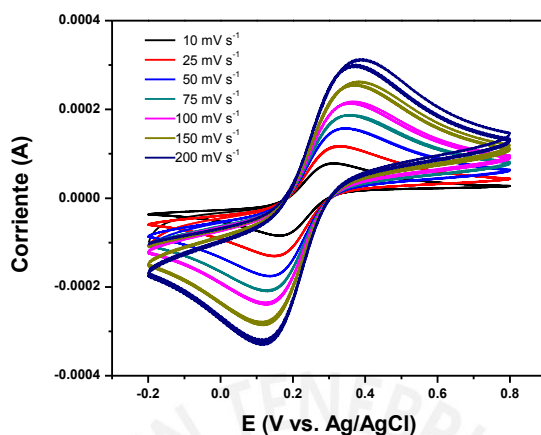


Figura 18. Voltagrama cíclico para el electrodo de barra de carbón vítreo en presencia de 5 mmol L⁻¹ de Fe(CN)₆⁴⁻ - Fe(CN)₆³⁻ utilizando como electrólito soporte 0.5 mol L⁻¹ de KCl, a velocidades de barrido de 10, 25, 50, 75, 100, 150 y 200 mV s⁻¹ vs Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹).

De los resultados encontrados se puede calcular la relación que existe entre las corrientes de pico mostradas y la velocidad a través de la ecuación de Randles-Sevcik, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^2 A D_0^{\frac{1}{2}} C_0^* v^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec. 14})$$

Aquí, i_p es la corriente máxima en A, n el número de electrones transferidos en el proceso redox, A el área del electrodo en cm², F la constante de Faraday en C mol⁻¹, D el coeficiente de difusión en cm² s⁻¹, C_0^* la concentración del electrólito en mol cm⁻³ y v la velocidad de barrido en V s⁻¹.

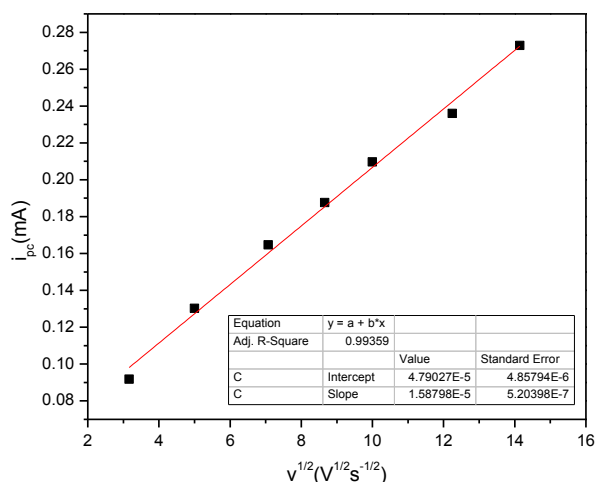


Figura 19. Regresión lineal de la dependencia de la raíz cuadrada de la velocidad aplicada y la altura de corriente de pico catódico para el sistema de carbón vítreo.

Considerando la ecuación para la corriente catódica, $i_{pc} = 1.58798 \times 10^{-5} v^{1/2} + 4.79027 \times 10^{-5}$ mA, con un valor ajustable a una recta ya que su valor de coeficiente de regresión lineal de Pearson de 0.9936 es cercano a la unidad (**Figura 19**). Entonces se puede deducir que no se generan reacciones acopladas en la superficie del electrodo, y que tampoco ocurren reacciones de adsorción. Por tanto, la reacción para el sistema ocurre de forma reversible con un valor de coeficiente de difusión de $0.363 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, calculado a través de **Ec. 5**, en donde se consideró un área de 0.196 cm^2 para la superficie de carbón vítreo, número de electrones transferidos en el proceso redox $n = 1$ y una concentración inicial de $5 \mu\text{mol cm}^{-3}$, equivalente a 5 mmol L^{-1} .

En la **Figura 20** se observa el voltograma cíclico del electrodo de fieltro de grafito inmerso en una solución equimolar de 5 mmol L^{-1} de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, utilizando como electrólito soporte 0.5 mol L^{-1} de KCl a velocidades de barrido de 10, 25, 50, 75, 100, 150 y 200 mV s^{-1} . La aplicación de la ecuación de Randles- Sevcik (**Ec. 5**) considerando el valor de coeficiente de difusión del sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ anteriormente calculado ($0.363 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) permitió determinar el área electroquímica real de este electrodo, de la misma forma como se reportó en otras investigaciones (Kato, Kano, & Ikeda, 2000), (Smith, Davies, Baynes, & Nichols, 2015).

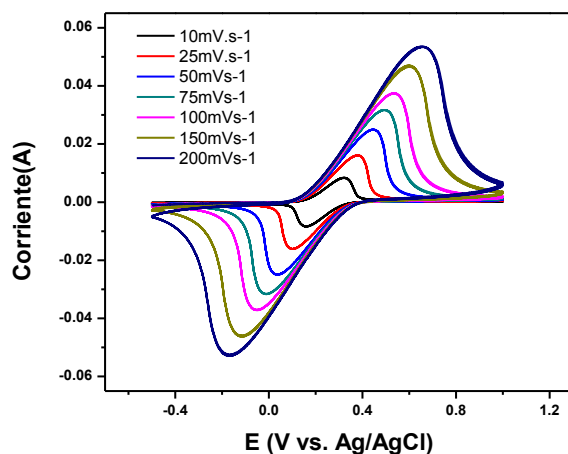


Figura 20. Voltagrama cíclico para el electrodo de fieltro de grafito en presencia de 5 mmol L^{-1} de $\text{Fe(CN)}_6^{4-} - \text{Fe(CN)}_6^{3-}$ utilizando como electrólito soporte 0.5 mol L^{-1} de KCl, a velocidades de barrido de 10, 25, 50, 75, 100, 150 y 200 mV s^{-1} vs Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}).

Entonces, considerando la ecuación que relaciona la corriente de pico catódico versus la raíz cuadrada de la velocidad: $i_{pc} = 0.004v^{1/2} - 0.00378 \text{ mA}$, se observa un coeficiente de regresión de Pearson $R^2 = 0.999$ para el ajuste lineal (**Figura 21**), lo cual muestra la facilidad con que la reacción redox ocurre en la superficie del electrodo, característico de un sistema reversible en procesos con electrodos con área superficial grande y de tipo conductores. De esta manera, se obtuvo el área electroquímica real para el fieltro de grafito de $0.39 \text{ m}^2/\text{g}$, calculado a partir de la **Ec. 5**.

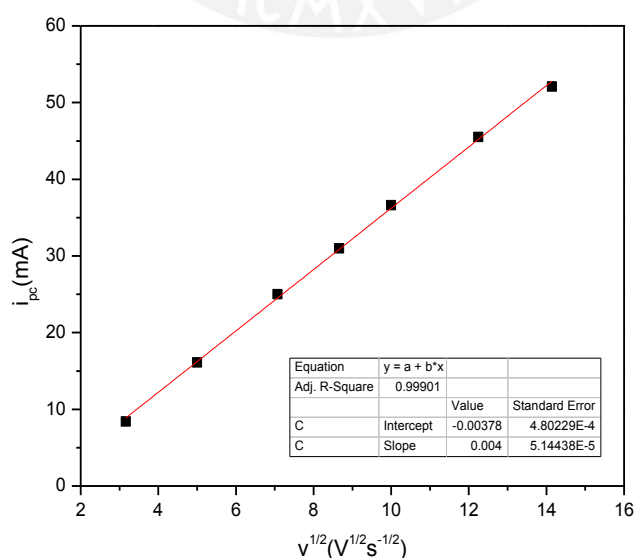


Figura 21. Regresión lineal de la dependencia de la raíz cuadrada de la velocidad aplicada y la altura de corriente de pico catódico para el electrodo de fieltro de grafito.

5.3 FABRICACIÓN DEL CÁTODO CON NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}/\text{GF}_{\text{oxi}}$

Para la fabricación del cátodo se depositaron las nanopartículas de magnetita sobre el electrodo de fieltro de grafito mediante el método de autoensamblado capa por capa. Antes de la deposición, el electrodo fue lavado, siguiendo el protocolo de limpieza antes mencionado y la superficie del fieltro de grafito se activó mediante la aplicación de 20 barridos cíclicos en una solución de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} (GF_{oxi}) en una ventana de potencial de -0.4 a 2V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3.5 mol L^{-1}) a una velocidad de 20 mV s^{-1} .

5.3.1 Autoensamblado capa por capa (LBL) a GC y GF_{oxi}

La modificación de superficie de electrodos de carbón vítreo (GC) y fieltro de grafito activado (GF_{oxi}) se llevaron a cabo a través de la deposición de nanopartículas de magnetita cargadas negativamente y la adición del electrólito de carga positiva cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA) utilizando el método de autoensamblado capa por capa (LBL). Para esta deposición, inicialmente los electrodos fueron sumergidos en una solución de PDDA a 1 mg mL^{-1} y se llevaron a baño ultrasónico por 15 minutos para facilitar la circulación de los iones en el medio, luego, fueron sumergidos en agua ultrapura por 5 minutos para enjuagarlos. Seguidamente, los electrodos fueron sumergidos en una solución de nanopartículas de Fe_3O_4 (1 mg mL^{-1} , pH 7) y llevados a baño ultrasónico por 15 minutos. Finalmente, fueron enjuagados en agua ultrapura por 5 minutos. El proceso se repitió 4 veces para obtener la cantidad de número de capas de nanopartículas estables.

Se realizó un análisis por voltametría lineal a las nanopartículas de magnetita autoensambladas sobre una superficie de carbón vítreo ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ NPs}/\text{GC}$) con la finalidad de distinguir los procesos redox en la superficie del electrodo asociados a la carga de depósito que se ensambló. Se utilizó como electrólito solución de NaOH 1 mol L^{-1} , las mediciones se realizaron a ambiente de N_2 , a una velocidad de barrido 10 mV s^{-1} y aplicando un rango de potencial de -1.5 a 0.1 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3.5 mol L^{-1}). En la **Figura 22**, se observa dos picos alrededor de -0.95 y -1.15 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3.5 mol L^{-1}) los cuales podrían pertenecer a los procesos de reducción del Fe en los dos sitios cristalinos de la magnetita tetraédrico y octaédrico ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}$) (Monteiro, Ivanova, Kovalevsky, Ivanou, & Frade, 2016).

Estos resultados muestran que el método de autoensamblado utilizado permite incorporar nanopartículas de magnetita sobre la superficie, y que éstas nanopartículas se adhieren sobre el electrodo de manera estable. Las interacciones de tipo electrostática que se generan, entre el polielectrólito de carga positiva y la carga negativa que posee las nanopartículas con el citrato que

rodea al óxido de Fe, hace posible la permanencia de las nanopartículas sobre la superficie del electrodo.

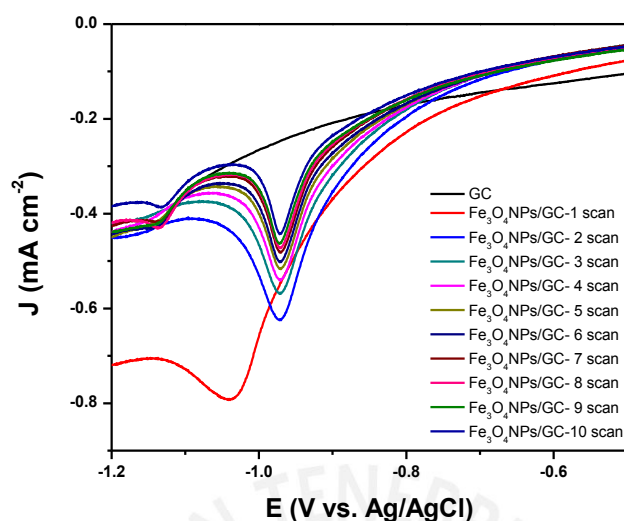


Figura 22. Voltametría de barrido lineal de carbón vítreo con depósito de nanopartículas de Fe_3O_4 en presencia de $NaOH$ 1 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} vs. $Ag/AgCl/KCl$ (3.5 mol L^{-1}).

Posteriormente, se realizó un análisis por voltametría cíclica al electrodo de fieltro de grafito modificado con nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4 NPs/GF_{oxi}) con la finalidad de distinguir los procesos redox de óxido-reducción. Se utilizó como electrolito solución de $NaOH$ 1 mol L^{-1} . Las mediciones se realizaron a ambiente de N_2 , a una velocidad de barrido 10 mV s^{-1} y se aplicó un rango de potencial entre -1.1 a $0 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}$ (3.5 mol L^{-1}) (**Figura 23**).

En la **Figura 23**, se distinguen los picos de potencial relacionados al proceso redox del hierro. El primer pico de oxidación observado alrededor de -0.82 (Ox_1) corresponderían a la oxidación del Fe en la generación de $Fe(OH)_2$ y el pico alrededor de -0.63 V (Ox_2) puede corresponder a la oxidación de $Fe(OH)_2$ para la formación de $HFeO_2^-$ (Posada & Hall, 2016). Mientras que el pico de reducción alrededor de $-0.95 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}$ (3.5 mol L^{-1}) puede estar asociado a la directa reducción de Fe (II) en medio básico $R_2: Fe(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Fe^0 + 2OH^-$ ($E^\circ = -0.913 \text{ V}$) o probablemente a la reducción de la especie intermediaria $HFeO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Fe + 3OH^-$ ($E^\circ = -0.934 \text{ V}$) (Verink Jr, 2011) mientras que el pequeño hombro alrededor de -0.7 V puede deberse a la presencia de hematita (Rico, et al., 2007).

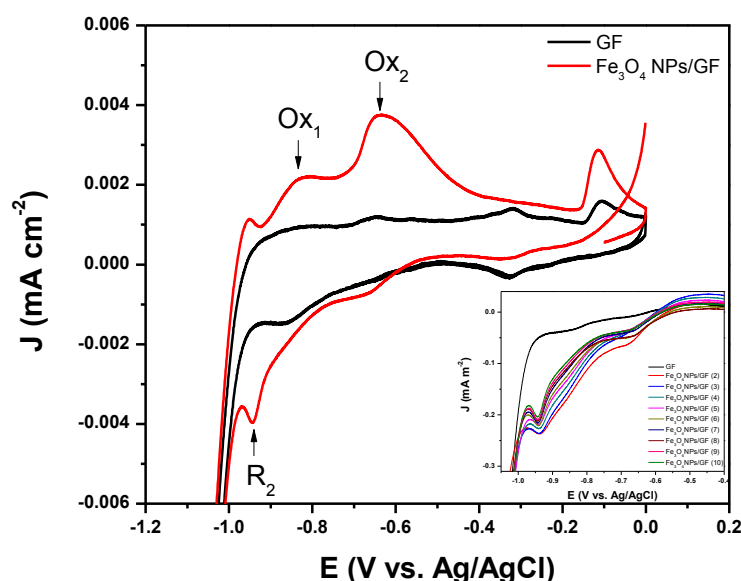


Figura 23. Voltametría cíclica a fieltro de grafito con 1 capa de depósito de nanopartículas de Fe_3O_4 en presencia de $NaOH$ 1 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} vs $Ag/AgCl/KCl$ (3.5 mol L^{-1}). Inserto: Variación de la densidad de corriente con el aumento de barridos por voltametría de barrido lineal a fieltro de grafito con magnetita.

Estos valores de potencial de reducción y oxidación son comparables a otros estudios realizados en electrodos con depósito de magnetita comercial (Monteiro, et al., 2016), (Posada & Hall, 2016). Además, se observa una fuerte corriente catódica a potenciales más negativos a -1 V vs. $Ag/AgCl/KCl$ (3.5 mol L^{-1}), la cual se atribuye a la evolución de hidrógeno ($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$). De esta manera, los resultados obtenidos confirman la impregnación de nanopartículas de magnetita sobre el fieltro.

Además, con la finalidad de establecer la cantidad máxima de capas que se pueden depositar sobre el fieltro de grafito, se realizó un análisis por voltametría de barrido lineal al Fe_3O_4 NPs/GF_{oxi} y se consideró el crecimiento de las alturas de los picos de reducción como referencia para corroborar el aumento de partículas depositadas estables en la superficie del fieltro de grafito. Se utilizó como electrólito solución de $NaOH$ 1 mol L^{-1} . Las mediciones se realizaron a ambiente de N_2 , a una velocidad de barrido 10 mV s^{-1} y se aplicó un rango de potencial de $-1.2 - 0 \text{ V}$ vs. $Ag/AgCl/KCl$ (3.5 mol L^{-1}).

En la **Figura 24**, se observa los dos picos de reducción (R_1 : $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ y R_2 : $Fe^{2+} \rightarrow Fe^0$). Además, con el aumento del número de películas de Fe_3O_4 se produce un crecimiento en el pico de corriente de 0.04 mA a -0.25 V (R_1) vs. $Ag/AgCl/KCl$ (3.5 mol L^{-1}) lo cual se puede deber al aumento del área electroquímica. Sin embargo, a partir de la cuarta capa de nanopartículas la intensidad de corriente disminuye, lo cual puede estar asociado a una saturación en la superficie

del electrodo, lo que trae consigo un impedimento a la transferencia de electrones. Por tanto, se estableció que el número máximo de capas estables que se puede depositar es 4.

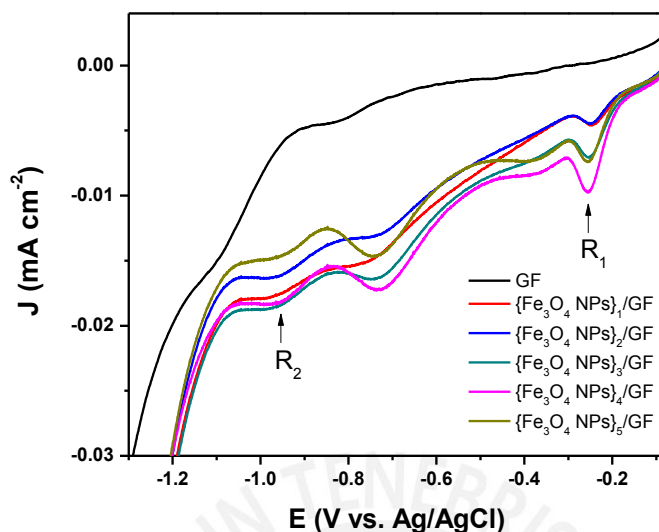


Figura 24. Voltametría de barrido lineal a fieltro de grafito con 1-5 capas de recubrimiento de nanopartículas de Fe₃O₄ en presencia de NaOH 1 mol L⁻¹ a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹ vs Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹).

5.3.2 Caracterización superficial de Fe₃O₄ NPs/GF_{oxi}

5.3.2.1 Análisis SEM-EDS

Se realizaron ensayos de SEM-EDS sobre el electrodo de fieltro de grafito modificado superficialmente con nanopartículas de magnetita mediante autoensamblado capa por capa (LBL), con la finalidad de observar la morfología y verificar la presencia de magnetita en la superficie del electrodo. En la **Figura 25** se muestra la comparación entre un electrodo sin modificar y aquellos modificados. Sobre las fibras del electrodo modificado, se pueden observar la presencia de partículas de forma pseudo-circular, las cuales poseen tamaños en un rango de 58 a 103 nm aproximadamente. Por otro lado, se puede observar que las fibras que componen el fieltro de grafito (GF) (**Fig. 24-a**) se caracterizan por ser lisas, mientras que el pre-tratamiento del electrodo en 0.5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ trae consigo la aparición de cierta rugosidad en las fibras (**Fig. 24-b, c**). El incremento de la rugosidad observado en el electrodo es un factor importante tanto para la impregnación de Fe₃O₄ NPs, como por el aumento del área superficial.

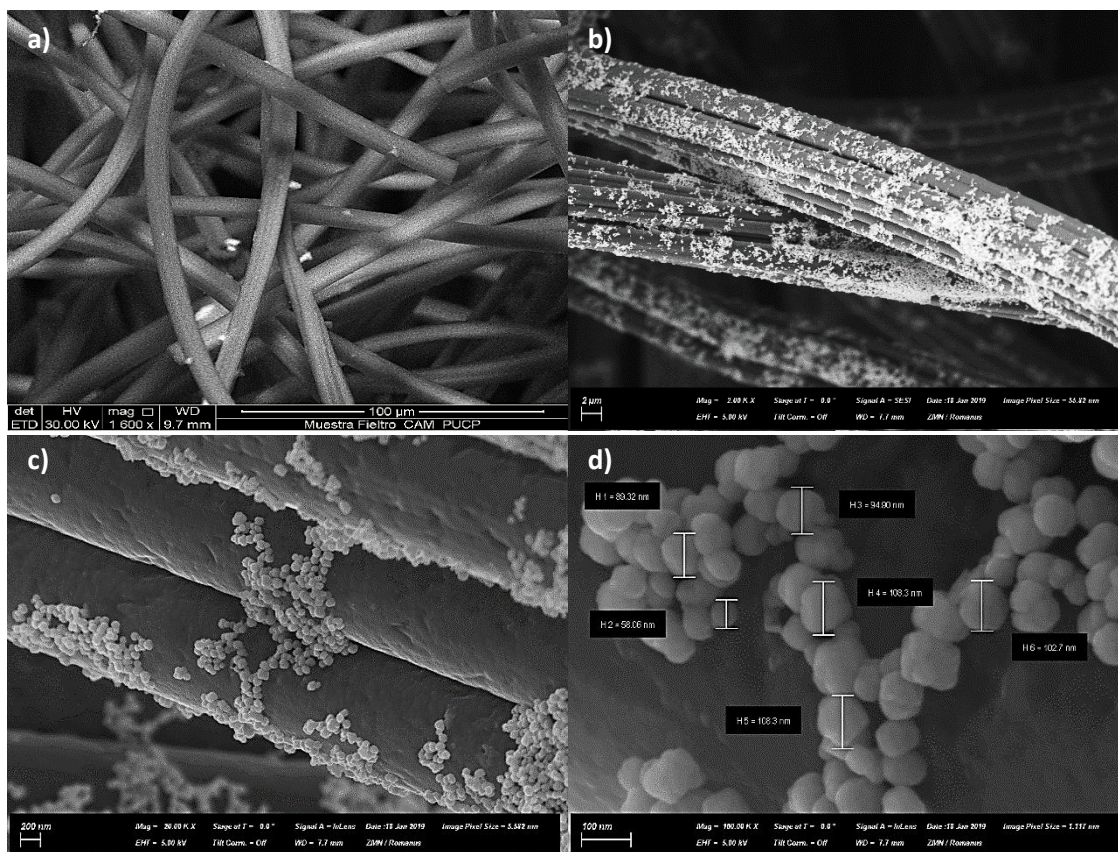


Figura 25. Imagen SEM de GF(a) y Fe_3O_4 NPs/GF a 2.00 kX (b) y 20.00kX (c). Determinación del tamaño partículas a 100.00 kX (d).

Por otro lado, los resultados de EDS muestran los componentes en la superficie del electrodo. El elemento mayoritario es el carbono (C), mientras que el Fe y el O se encuentran con porcentajes atómicos de 12.32 % y 26.73 % respectivamente (Figura 26). Estos resultados muestran que se logró depositar magnetita en la superficie del electrodo, sin embargo, en mínimas cantidades.

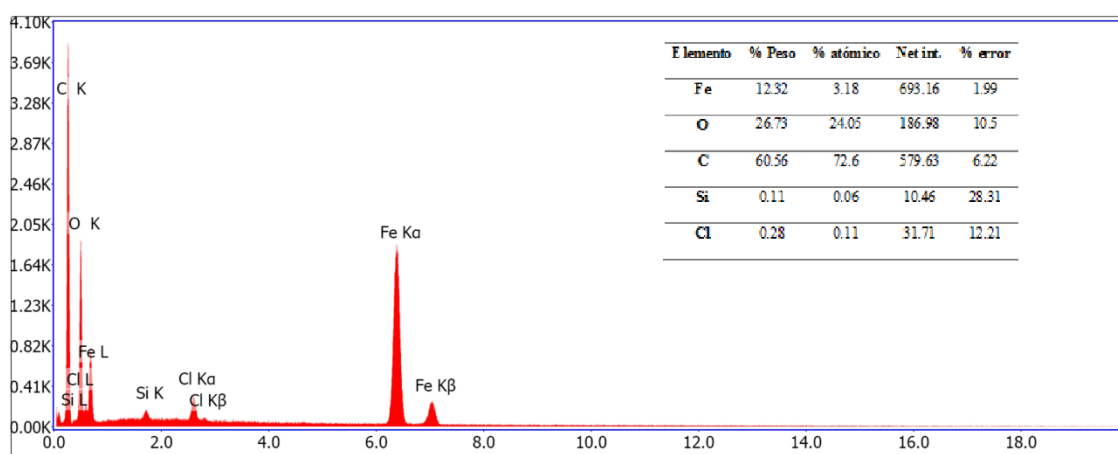


Figura 26. Resultados del espectro EDS de Fe_3O_4 NPs/GF_{oxi}

5.3.2.2 Difracción de Rayos X

Para determinar la estructura cristalina y la composición de fases de las nanopartículas sintetizadas, se realizó el análisis por DRX. Las mediciones por difracción de rayos X fueron llevados a cabo en un difractómetro Bruker D8 Discover usando una radiación de $\text{Cu K}\alpha_1$ con un filtro de níquel (40 mA/40 kV) con un paso de 0.02° por segundo en un rango de barrido de $40 - 100^\circ$ (2θ). El difractograma de la **Figura 27** muestra los picos de difracción de la magnetita sintetizada, los cuales coinciden con los picos de difracción del patrón de polvo de Fe_3O_4 (JCPDS-ICCD: *powder diffraction files*). Así mismo, para asegurar la presencia de partículas soportadas en el electrodo de fieltro de grafito, se analizó el electrodo $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs/GF}$, obteniéndose picos que coinciden con el patrón de difracción de magnetita. Además, se analizó la estructura del fieltro de grafito, el difractograma muestra únicamente la aparición de picos de grafito semejantes al patrón de grafito (JCPDS-ICCD: *powder diffraction files*), lo cual demuestra la ausencia de partículas diferentes a carbón, antes de la modificación del cátodo.

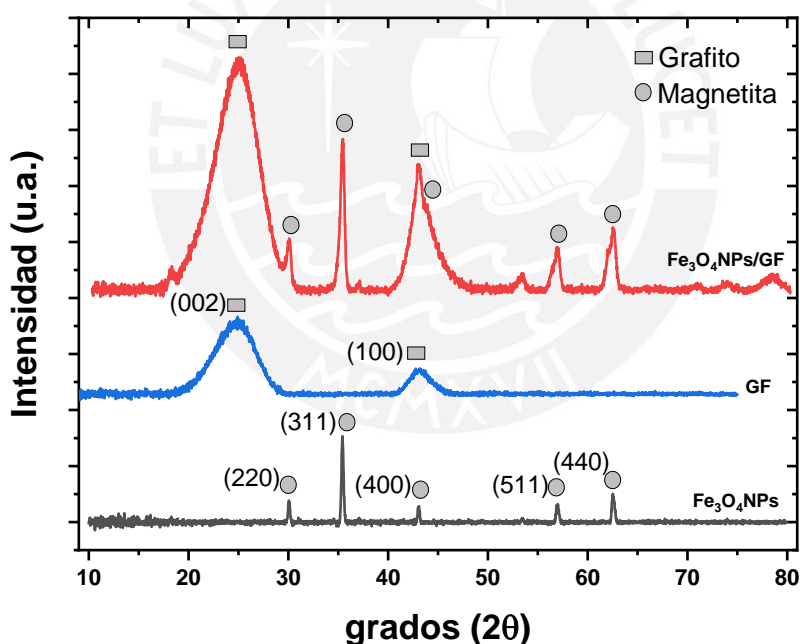


Figura 27. Difractograma de rayos X de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ (polvo) (curva gris), fieltro de grafito (curva azul) y fieltro de grafito modificado ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs/GF}_{\text{oxi}}$) (curva roja).

En la **Tabla 4**, se puede observar que las orientaciones preferenciales del fieltro de grafito (GF) son los correspondientes a los planos de grafito (002) y (100), mientras que el patrón de grafito tiene solo una orientación preferencial más intensa en (002). Esta diferencia se puede deber al tipo de síntesis del grafito. Adicionalmente, se pueden observar que los cuatro picos de difracción característicos del grafito son más intensos en el difractograma del fieltro de grafito modificado.

Esto se puede deber a que la presencia de partículas metálicas sobre la superficie del electrodo mejora la intensidad de las señales.

Tabla 4. Picos de difracción para fieltro de grafito y patrón de polvo de grafito (JCPDS-ICDD, 2000c).

Ángulo (2θ)	Plano (hkl)	Intensidad (cuentas)		
		Patrón (polvo de grafito)	GF	Fe_3O_4 NPs/GF
26.3816	(002)	100	100	100
42.2226	(100)	1.99	36.3	36.4
44.3926	(101)	6	-	33.9
77.2455	(110)	3	-	3.05

En la **Tabla 5**, se observan los picos de difracción y sus intensidades para las partículas sintetizadas de magnetita. El principal pico de difracción obtenido fue el del plano (311), característico de planos inclinados. La obtención de una orientación preferencial es característico en materiales paramagnéticos. Esta propiedad magnética del material quedó demostrada con la pequeña histéresis obtenida en el análisis VSM de la **Figura 15**. Además, se observó un aumento en la intensidad para las partículas soportadas en el electrodo. Es así que se logró observar otras orientaciones, las cuales también coinciden con el patrón de magnetita.

Tabla 5. Picos de difracción de las partículas de magnetita (polvo) y fieltro de grafito modificado (Fe_3O_4 NPs/GF_{oxi}) y patrón (polvo) de Fe_3O_4 (JCPDS-ICDD, 2000b).

Ángulo (2θ)	Plano (hkl)	Intensidad (cuentas)		
		Patrón (Fe_3O_4)	Fe_3O_4 NPs (polvo)	Fe_3O_4 NPs/GF
18.2913	(111)	100	-	13.84
30.0874	(220)	36.84	24.62	32.35
35.4388	(311)	43.25	100	100
37.0707	(222)	23.13	4.7	6.33
43.0696	(400)	26.54	18.42	83.46
53.4314	(422)	11.41	4.25	11.47
56.9575	(511)	13.11	20.77	28.46
62.5454	(440)	48.25	32.98	41.89
70.9554	(620)	3.69	-	4.29
73.9913	(533)	3.09	-	5.77
78.9559	(444)	2.91	-	10.73

5.4 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE Fe₃O₄/GF

Para evaluar la actividad electrocatalítica del electrodo modificado con magnetita Fe₃O₄/GF_{oxi} en la generación de H₂O₂, se realizaron estudios de voltametría de barrido lineal en medio ácido de 50 mmol L⁻¹ de Na₂SO₄ a pH 3.02 y en medio neutro de buffer de fosfato (PBS) a pH 7.38. Se utilizó un sistema de tres electrodos, Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹) como electrodo de referencia y lámina de Pt como contraelectrodo. El rango de barrido catódico fue de 0.3 a -1.2 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹). Antes de iniciar cada ensayo, la celda se saturó con oxígeno con un burbujeo de 10 min. Los valores registrados se compararon con la actividad catalítica de un electrodo sin modificar. Adicionalmente, se realizaron pruebas con un electrodo pre-tratado en 0.5 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico (GF_{oxi}), en el cual se registró un aumento en la densidad de corriente, pero de menor valor al de Fe₃O₄NPs/GF_{oxi}. Además, los valores obtenidos se compararon con magnetita de mayor tamaño (**Anexo - Sección 2**) Fe₃O₄* (el proceso de síntesis de estas partículas es el mismo que el de Fe₃O₄NPs pero sin la aplicación de N₂). Estas partículas se depositaron sobre el fieltro de grafito por autoensamblado capa por capa (Fe₃O₄*/GF_{oxi}).

En la **Figura 28**, se muestra el voltagrama lineal para la producción de peróxido en medio neutro: $O_{2(g)} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$ ($E^\circ = -0.15 V$) (Q. Chen, Li, & Li, 2015). Se puede observar que la producción de H₂O₂ se inició en -0.1 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹) en el electrodo de fieltro de grafito, mientras que en los electrodos modificados con magnetita, se inicia en 0.35 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹). Asimismo, para el electrodo modificado (Fe₃O₄NPs/GF_{oxi}) el pico de reducción máximo se da alrededor de -0.6 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹) mientras que en el electrodo sin modificar se da a -0.5 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹), estos valores son cercanos a los reportados en otras investigaciones para electrodos carbonosos en medio neutro (Yu, et al., 2015), (Feng, Li, Mai, & Li, 2010). Este desplazamiento en el potencial de reducción de oxígeno que se observa en los electrodos modificados con magnetita, con respecto al potencial teórico, se puede deber al sobrepotencial que produce el uso del polimerización PDDA en la modificación por el método de autoensamblado capa por capa, lo cual se traduce en diferencias en la cinética del proceso de transferencia de electrones. Sin embargo, esta deficiencia se ve compensada con el aumento en la densidad de corriente que se produce por la adición de magnetita. Además, se observa que para el electrodo modificado con magnetita de mayor tamaño (Fe₃O₄*/GF_{oxi}), este desplazamiento de potencial es menor. Esto puede deberse a que la magnetita de mayor tamaño puede inducir a la reducción de oxígeno en 2 pasos y se puede producir una mayor cantidad de peróxido con un menor gasto energético. Por lo tanto, estos resultados muestran que la adición de magnetita favorece a la generación de peróxido sobre un electrodo de fieltro de grafito y el uso de magnetita de mayor tamaño (Fe₃O₄*/GF_{oxi}) favorece la reducción de oxígeno a pH neutro.

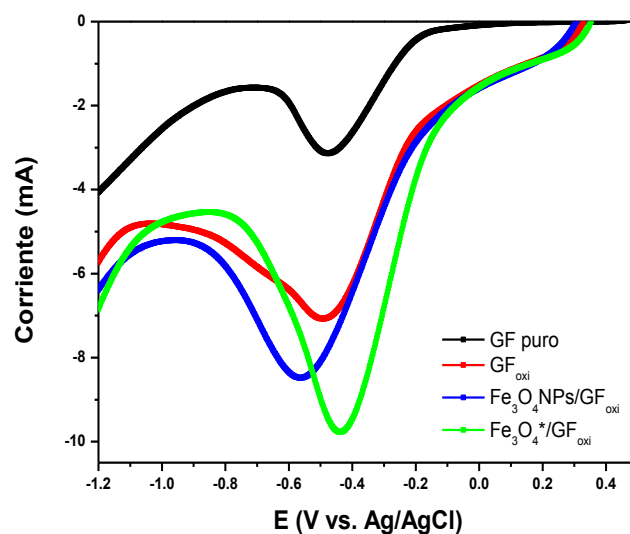


Figura 28. Voltametría lineal para la reducción de oxígeno en medio neutro sobre el electrodo modificado de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GF}$ y otro sin modificar en una solución de 100 mmol L^{-1} de PBS, a una velocidad de 20 mV s^{-1} , en una ventana de potencial de -1.2 a $0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}$ (3.5 mol L^{-1}).

En la **Figura 29**, se observa el voltagrama de la producción de H_2O_2 en medio ácido: $\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ($E^\circ = 0.695$) (Zhou, et al., 2018). El voltagrama muestra que en medio ácido se forma dos picos de reducción en el fieltro de grafito sin modificar. El primer pico de reducción en -0.5 V corresponde a la reducción de oxígeno, mientras que el segundo pico de reducción en -0.8 V corresponde a la reacción del peróxido: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Además, en medio ácido, la producción de H_2O_2 se inicia a $0.4 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}$ (3.5 mol L^{-1}) sobre el electrodo modificado $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GF}_{\text{oxi}}$, mientras que para el electrodo sin modificar, la producción se da a partir de $0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}$ (3.5 mol L^{-1}). Estos potenciales se desplazan a valores mayores cuando el electrólito se encuentra en medio neutro. También, se observa que existe una alta densidad de corriente en el electrodo modificado, lo cual representa la facilidad de transferencia de electrones y el pico máximo de reducción se produce alrededor de $-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}$ (3.5 mol L^{-1}).

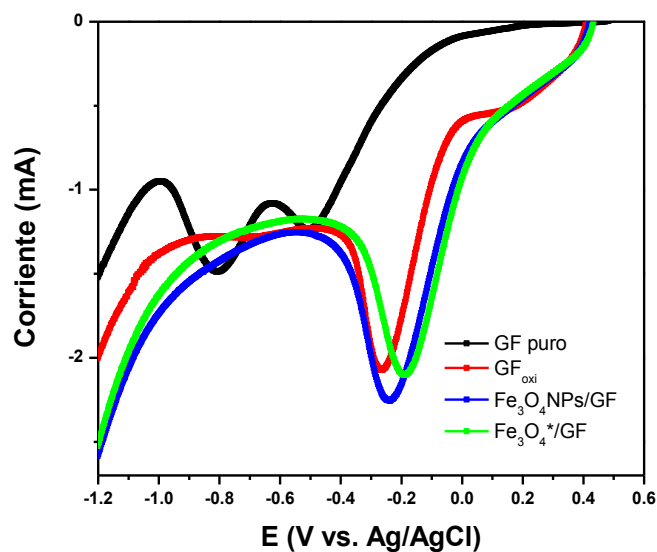


Figura 29. Voltametría lineal para la reducción de oxígeno en medio ácido sobre el electrodo ciclado de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GF}_{\text{oxi}}$ y fieltro de grafito puro en una solución de 50 mmol L^{-1} de Na_2SO_4 a pH 3.02, a una velocidad de 5 mV s^{-1} , en una ventana de potencial de -1.2 a $0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}$ (3.5 mol L^{-1}).

Los resultados de ambos voltagramas (**Figura 28** y **Figura 29**) demuestran que el pH no afectó el potencial de reducción de oxígeno sobre el fieltro de grafito sin modificar, mientras que la adición de partículas de Fe_3O_4 sobre el fieltro de grafito favoreció la reducción de oxígeno. A pH 7.38 se favoreció la cinética de transferencia de electrones y a pH 3.02, tanto la transferencia de electrones como la producción de H_2O_2 se dieron con mayor facilidad. Por tanto, la cuantificación de H_2O_2 y los siguientes ensayos se realizaron a pH 3.

Considerando los resultados anteriores, la electro-generación de H_2O_2 se llevó a cabo aplicando cronoamperometría a un potencial constante de $-0.25 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}$ (3.5 mol L^{-1}), usando como electrólito de trabajo 50 mmol L^{-1} de Na_2SO_4 a pH 3. La concentración de H_2O_2 se determinó por espectrofotometría usando el método de yoduro a un máximo de absorción de 351 nm. Para las mediciones de absorbancia se utilizó un espectrofotómetro Thermo Scientific GENESYS 10S. Se inició la generación de H_2O_2 en el compartimiento catódico y se extrajeron alícuotas de 0.5 mL cada 10 minutos. Cada muestra se mezcló con una solución ácida de KI para la producción de I_2 (Klassen, et al., 1994). La mezcla se mantuvo en agitación durante 3 minutos, y seguidamente se midió la absorbancia. Para mantener el volumen constante en la celda de trabajo, se fue reponiendo con pequeños volúmenes de Na_2SO_4 a pH 3. Se registró el resultado de espectrofotometría una vez que el valor de absorbancia fue constante. Se utilizó estándar de H_2O_2 al 30% para obtener la curva de calibración.

En la **Figura 30**, se muestra la curva de calibración para la determinación de absorbancia de I_3^- que utilizó diferentes concentraciones de H_2O_2 . Las mediciones se realizaron por duplicado, obteniéndose un coeficiente de regresión de Pearson de 0.9992. Por tanto, este resultado muestra que la predicción de la concentración de peróxido utilizando este método tiene un alto valor de precisión.

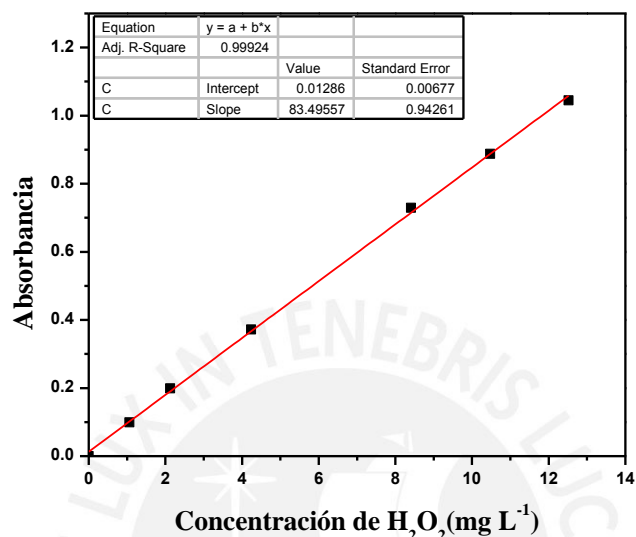


Figura 30. Curva de calibración para el estándar de H_2O_2 (30%) usando el método espectrofotométrico para determinación de I_3^- .

En la **Figura 31** se muestran las concentraciones de H_2O_2 generados en la superficie de los electrodos en medio ácido, pH 3, y burbujeando un flujo constante de oxígeno en la solución y aplicando un potencial constante de -0.25 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}). Los resultados muestran que se produce una mayor cantidad de H_2O_2 en los electrodos modificados con magnetita y en los electrodos pre-tratados en H_2SO_4 mientras que aproximadamente una cuarta parte del total de H_2O_2 es generado en un electrodo sin modificar.

Este resultado se encuentra estrechamente ligado al aumento del área superficial generado después del pre-tratamiento del electrodo, así como por la adición de partículas de tamaño nanométrico. Las tendencias que siguen las curvas muestran que la generación de peróxido es débilmente detectable en los primeros 25 minutos y luego de ello se produce un rápido crecimiento hasta llegar a un estado semi estacionario a los 120 minutos. De manera similar, la concentración de H_2O_2 generada por los electrodos de fieltro de grafito en ausencia de magnetita sigue esta tendencia creciente. En el estado estacionario se determinó que las concentraciones de peróxido que producen los electrodos son 12.53 y 2.65 mg L^{-1} para el fieltro de grafito pre-tratado y el fieltro de grafito sin modificar, respectivamente. No obstante, en presencia de magnetita se

observa que la concentración de H_2O_2 calculada fluctúa con el tiempo, obteniéndose un máximo de 20 mg L^{-1} después de 250 minutos de operación. Estas fluctuaciones en la concentración están relacionadas al estado de equilibrio del H_2O_2 . El estado de equilibrio es alcanzado cuando la velocidad de generación de H_2O_2 y la velocidad de descomposición se igualan. Sin embargo, la presencia de magnetita en la superficie del electrodo consume el H_2O_2 generado para dar paso a la producción de radicales $OH \cdot$.

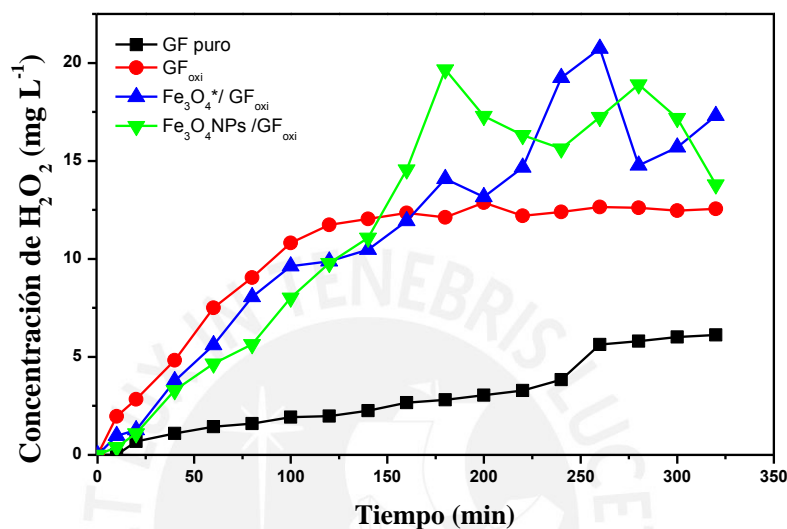


Figura 31. Concentración de H_2O_2 generado a través de cronoamperometría en fieltro de grafito modificado con magnetita (Fe_3O_4/GF_{oxi}).

Por tanto, la concentración de H_2O_2 se encuentra cambiando, lo cual dificulta las mediciones de absorbancia. Adicionalmente, se comparó el efecto que tiene las partículas de magnetita de mayor tamaño ($Fe_3O_4^*/GF_{oxi}$) en la concentración de H_2O_2 generado. La variación en la concentración es muy parecida a la generada por electrodos de menor tamaño. Por tanto, se puede deducir que en términos de generación de H_2O_2 , el tamaño de partículas de magnetita no produce un efecto significativo. No obstante, considerando la altura del pico de corriente para el proceso de reducción de oxígeno (**Figura 29**) y el mayor valor de magnetización que posee, se prefirió utilizar como cátodo el electrodo modificado con magnetita de menor tamaño entre 58 a 103 nm (Fe_3O_4NPs/GF_{oxi}).

5.5 FABRICACIÓN DEL ÁNODO AuNPs/GF

Se llevaron a cabo pruebas preliminares de deposición de oro en un electrodo plano de carbón vítreo limpiado previamente para estudiar los parámetros del proceso de deposición que permiten la obtención de nanopartículas.

5.5.1 Electrodeposición de AuNPs sobre GC

Las nanopartículas de oro se electrodepositaron a partir de una solución 0.11 mmol L^{-1} de $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ y 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 (Mohamed S El-Deab, Okajima, & Ohsaka, 2003). Se utilizó una celda de cinco bocas equipado con una lámina de Pt como contraelectrodo y $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3.5 mol L^{-1}) como electrodo de referencia. Se usó la técnica de deposición a potencial constante, el potencial aplicado fue de 0.9 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3.5 mol L^{-1}) con tiempos de 10, 60 y 120 s. El potencial de 0.9 V se obtuvo a través de estudios previos de deposición de nanopartículas de oro sobre carbón vítreo (**Anexo – Sección 3**).

5.5.1.1 SEM-EDS

Los estudios de SEM y EDS, se realizaron sobre el electrodo de carbón vítreo modificado superficialmente con nanopartículas de oro. La **Figura 32** muestra la diferencia para los diferentes tiempos de deposición. En la **Fig. 36a**, para un tiempo de deposición de 10 s, se observa poca cantidad de partículas en la superficie y sin una distribución definida, mientras que en tiempos de deposición mayores 60 y 120 s (**Fig. 36b y c**), se observa que la distribución de las partículas sobre el carbón vítreo es más homogénea, además que la cantidad de partículas aumenta. El acercamiento en $20000\times$ (**Fig. 36d, e y f**) permitió observar con más claridad la morfología de las superficies y estimar el tamaño aproximado de las partículas en 247.7, 262 y 142.1 nm para los tiempos de 10, 60 y 120 s, respectivamente.

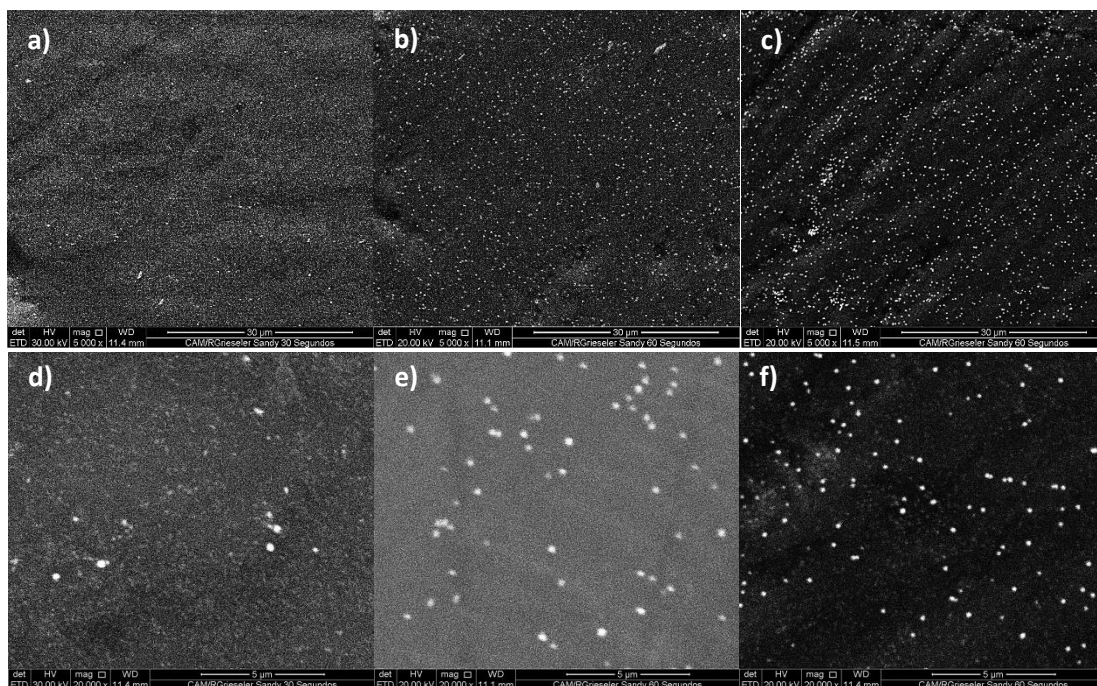


Figura 32. Imagen SEM de AuNPs/GC a tiempos de deposición de 10 (a, d), 60 (b, e) y 120 s (c, f) aplicando un potencial constante de 0.85 V vs Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹). Maxificación de 5000x (a, b y c) y 20000x (d, e y f).

En la **Figura 33** se muestra la variación de la intensidad de la señal de Au en diferentes zonas (con y sin partículas) de la superficie del carbón vítreo modificado. Estas diferencias confirman que, efectivamente, el material particulado observado por SEM se trata de partículas de oro.

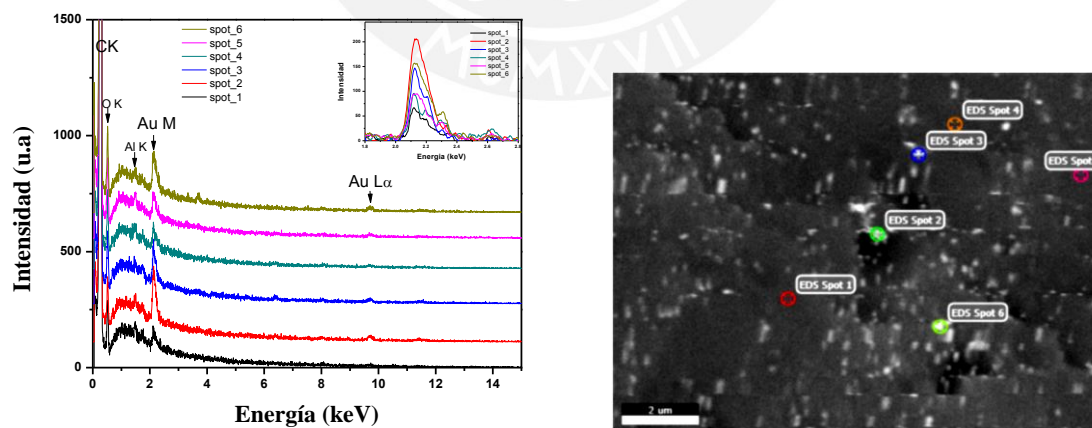


Figura 33. Imagen EDS para la superficie de Au/GF en 10 s de deposición. Inserto: comparación de la intensidad del pico Au M en diferentes zonas de la superficie modificada.

La identificación de las señales correspondientes a Au K, Au M y Au L α , los cuales caracterizan al Au. En la **Tabla 6** se muestra la composición en la superficie del electrodo. Los resultados muestran como componente mayoritario al carbono mientras que el oro representa el 0.33 % en

peso en el área analizada. A pesar de representar un mínimo porcentaje, este valor es significativo ya que representa depósitos de partículas de tamaño nanométrico.

Tabla 6. Resultados de EDS de Au depositado sobre carbón vítreo durante 10 s.

Elemento	% Peso	% atómico	Int. neta	% error
Au	0.33	0.02	15.17	24.33
C	94.97	96.36	3353.27	1.8
O	4.70	3.58	43.21	11.92

En la **Figura 34** se muestra la intensidad generada para las partículas de oro depositadas durante 60 s. No se logró observar un aumento en las intensidades respecto a los 10 s de deposición. Sin embargo, en la imagen se logra observar una distribución más homogénea de las partículas. Los otros elementos que se observan, como el Na, se pueden deber a los iones en solución de la sal de oro usado como precursor.

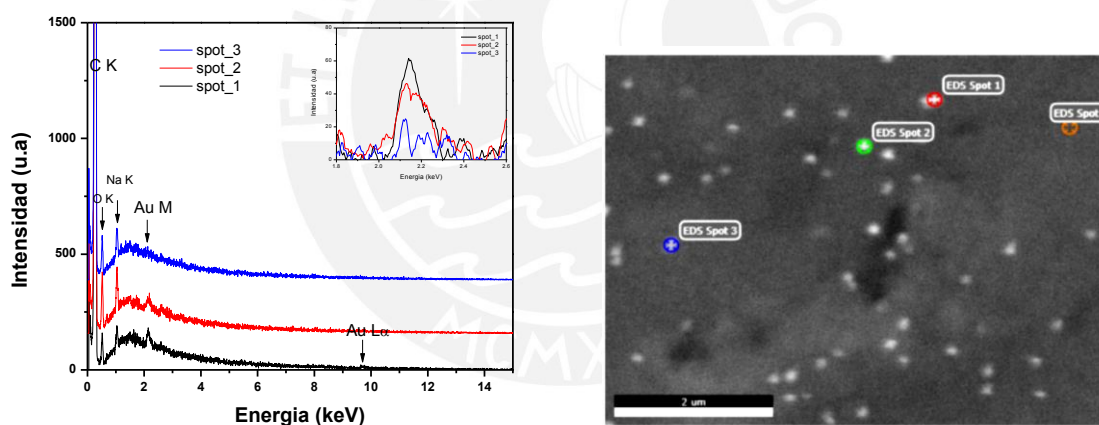


Figura 34. Imagen EDS para la superficie de Au/GF en 60 s de deposición. Inserto: comparación de la intensidad del pico Au M en diferentes zonas de la superficie modificada.

Los resultados de la **Tabla 7**, como en el caso anterior, muestran una mínima cantidad de porcentaje de Au en la región de superficie analizada. A pesar de un mayor tiempo de deposición.

Tabla 7. Resultados de EDS de Au depositado sobre carbón vítreo durante 60 s.

Elemento	% Peso	% atómico	Int. neta	% error
Au	0.26	0.02	8.49	26.02
C	96.4	97.2	2373.9	1.89
O	3.34	2.53	21.27	13.24

En la **Figura 35**, a diferencia de las anteriores deposiciones, se logró obtener un aumento en la señal de intensidad para el oro. Así mismo, se logró identificar la capa Au L β . Estos resultados demuestran que, después de 120 s de deposición, se logró aumentar el cargado de partículas de Au en la superficie del carbón vítreo.

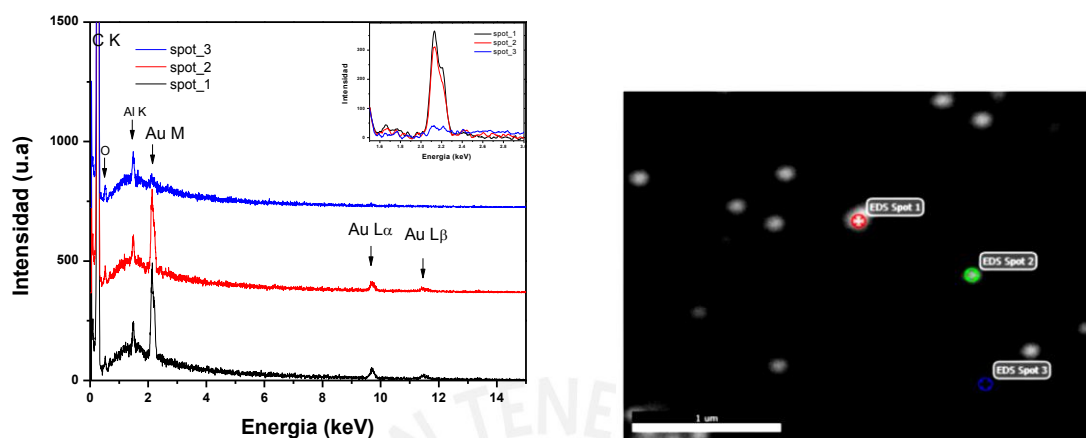


Figura 35. Imagen EDS para la superficie de Au/GF en 120 s de deposición. Inserto: comparación de la intensidad del pico Au M en diferentes zonas de la superficie modificada.

En la **Tabla 8**, se muestra el análisis EDS para fieltro de grafito con AuNPs depositadas durante 120 s. El aumento en el porcentaje en peso de Au con respecto a las anteriores deposiciones con un valor de 0.32 %, demostraría que un mayor tiempo de deposición aumentó el cargado de partículas. Sin embargo, este porcentaje sigue siendo mucho menor a los % en peso del C y O. Esto se puede deber a que las partículas de oro se encuentran muy dispersas en la superficie analizada.

Tabla 8. Resultados de EDS de Au depositado sobre carbón vítreo durante 120 s.

Elemento	% Peso	% atómico	Int. neta	% error
Au	0.32	0.02	10.47	22.66
C	96.76	97.64	2365.91	1.78
O	2.92	2.21	18.11	13.46

Los resultados del SEM y EDS, muestran que es posible depositar partículas de oro sobre la superficie carbonosa, además para la obtención de una distribución homogénea de partículas es adecuado aplicar un potencial constante en tiempos entre 60 y 120 segundos.

5.5.2 Electrodeposición de AuNPs sobre fieltro de grafito

Las nanopartículas de oro se electrodepositaron sobre el fieltro de grafito a partir de una solución de $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ a 0.11 mmol L^{-1} en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} . Para las mediciones se utilizó una celda de cinco bocas equipado con una lámina de Pt como contraelectrodo y $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3.5 mol L^{-1}) como electrodo de referencia.

Con la finalidad de calcular el potencial de reducción del oro sobre el fieltro de grafito, se realizó un barrido entre los potenciales 0 V hasta 1.1 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3.5 mol L^{-1}) en la misma solución de trabajo. Mediante el voltagrama de la **Figura 36** se logró identificar el potencial de reducción alrededor de 0.8 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3.5 mol L^{-1}), el cual es menor al potencial de reducción obtenido para la deposición de partículas de oro sobre carbón vítreo en 0.9 V (¡Error! o se encuentra el origen de la referencia.). Este efecto se produce debido a que la superficie de fieltro de grafito posee mayor área superficial y porosidad. Ello genera un impedimento de polarización mayor al que se obtiene en electrodos planos como el carbón vítreo. De este modo, se consideró a 0.85 V como un potencial adecuado para la deposición de oro sobre fieltro de grafito.

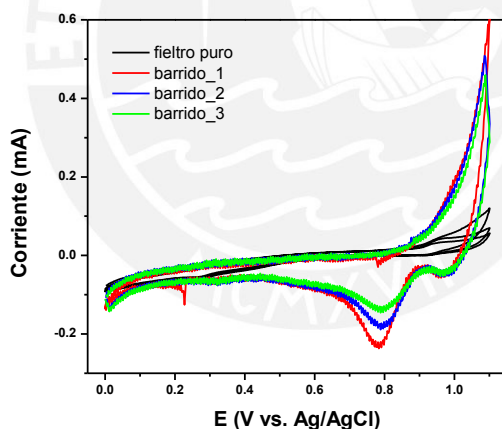


Figura 36. Voltametría cíclica del electrodo de fieltro de grafito en una solución de $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ a 0.11 mmol L^{-1} y H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a una velocidad de 10 mVs^{-1} vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3.5 mol L^{-1}).

5.5.2.1 Activación del fieltro de grafito

Con la finalidad de aumentar los sitios activos en la superficie del electrodo para lograr una mejor deposición de partículas de oro, se procedió a activar el electrodo, utilizando el mismo procedimiento que se aplicó al cátodo. El electrodo de fieltro de grafito fue pre-tratado realizando 20 barridos cíclicos en solución de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} en un rango de potencial de -0.4 a 2V vs

Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}) a una velocidad de 50 mV s^{-1} , teniendo como contraelectrodo una lámina de Pt y en ausencia de burbujeo de N_2 .

La **Figura 37**, muestra el voltagrama cíclico realizado al electrodo antes y después del pretratamiento. Se puede distinguir un crecimiento en la densidad de corriente en el electrodo y aumento de su corriente capacitiva; es decir, se puede acumular un mayor número de iones en la solución cercana a la superficie (proceso no faradaico). Estos efectos pueden ser atribuidos al incremento del área superficial que es generado por un mayor porcentaje de grupos funcionales del tipo C-O y -OH en la superficie del fieltro de grafito (Miao, et al., 2014), (Mohamed S El-Deab, et al., 2003). Esta activación del electrodo y la observación de un pico de reducción alrededor 0.25 V , puede asociarse específicamente a la generación de grupos quinonas, los cuales poseen una respuesta en esos intervalos de voltaje (Lu & Compton, 2014).

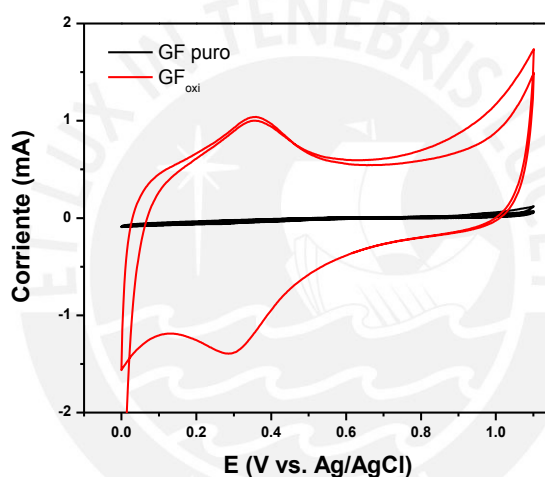


Figura 37. Voltametría cíclica a electrodos de fieltro de grafito y fieltro de grafito activado (GF_{oxi}) por ciclación en presencia de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a una velocidad de 10 mVs^{-1} , aplicando un potencial máximo de $2\text{V vs. Ag/AgCl/KCl}$ (3.5 mol L^{-1}).

5.5.2.2 SEM electrodos modificados AuNPs/GF y AuNPs/GF_{oxi}

A través del análisis por SEM (**Figura 38**) se estudió la morfología de la superficie de GF después de 30 s de deposición de partículas de Au. Además se puede observar la morfología de superficie debido del tratamiento en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} y los tiempos de deposición de partículas de Au de 30 y 120 s. En la **Fig. 42b** se muestra la generación de pequeñas partículas obtenidas sobre el fieltro de grafito, las cuales se distribuyeron en la superficie de manera heterogénea y dispersa. La magnificación en 100 kx (**Fig. 42c**) permitió observar el tipo de crecimiento en un plano 2D y diferencia en los tamaños de partículas crecidas en la superficie. En la **Fig. 42d** se muestra la estimación de los tamaños de partículas de oro. El tamaño promedio de las partículas es menor a

50 nm. Por tanto, el análisis demuestra el crecimiento de nanopartículas de oro en las fibras del fieltro de grafito.

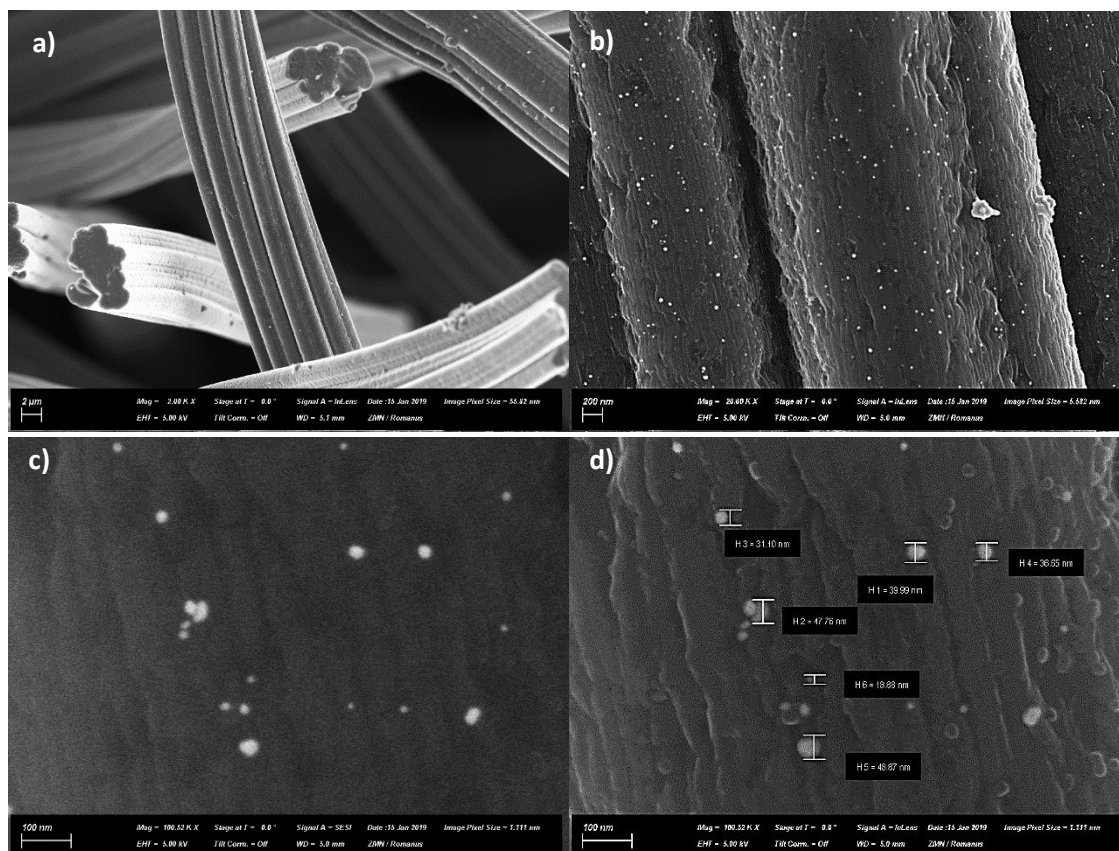


Figura 38. Imagen SEM de GF modificado con Au (AuNPs/GF). Magnificación de 2 kx (a), 20 kx (b), 100 kx (c) y determinación de tamaño de partículas (d). En la deposición de Au, se aplicó un potencial constante de 0.9 V durante 30 s.

En la **Figura 39** se muestran los resultados al aplicar un tiempo de deposición por 120 s. Se observa una mayor cantidad de partículas en la superficie del electrodo distribuidas uniformemente (**Fig. 43b y c**) respecto a la deposición por 30 s. Además, se mantuvo el mismo crecimiento en un plano 2D con partículas de forma casi circular. En la **Fig. 43d** se muestra la estimación del tamaño de algunas partículas, encontrándose un tamaño promedio menor a 40 nm. Como en el caso anterior, esta distribución corresponde a la presencia de nanopartículas en la superficie del fieltro de grafito. En ambos casos, la deposición de partículas de Au por el método de cronoamperometría logra generar nanopartículas en las cuales no se observa diferencias significativas en el tamaño. Por tanto, es probable que la aplicación de un mayor tiempo de deposición afecte principalmente en la cantidad de partículas generadas, contribuyendo de esta forma al aumento del área superficial del electrodo.

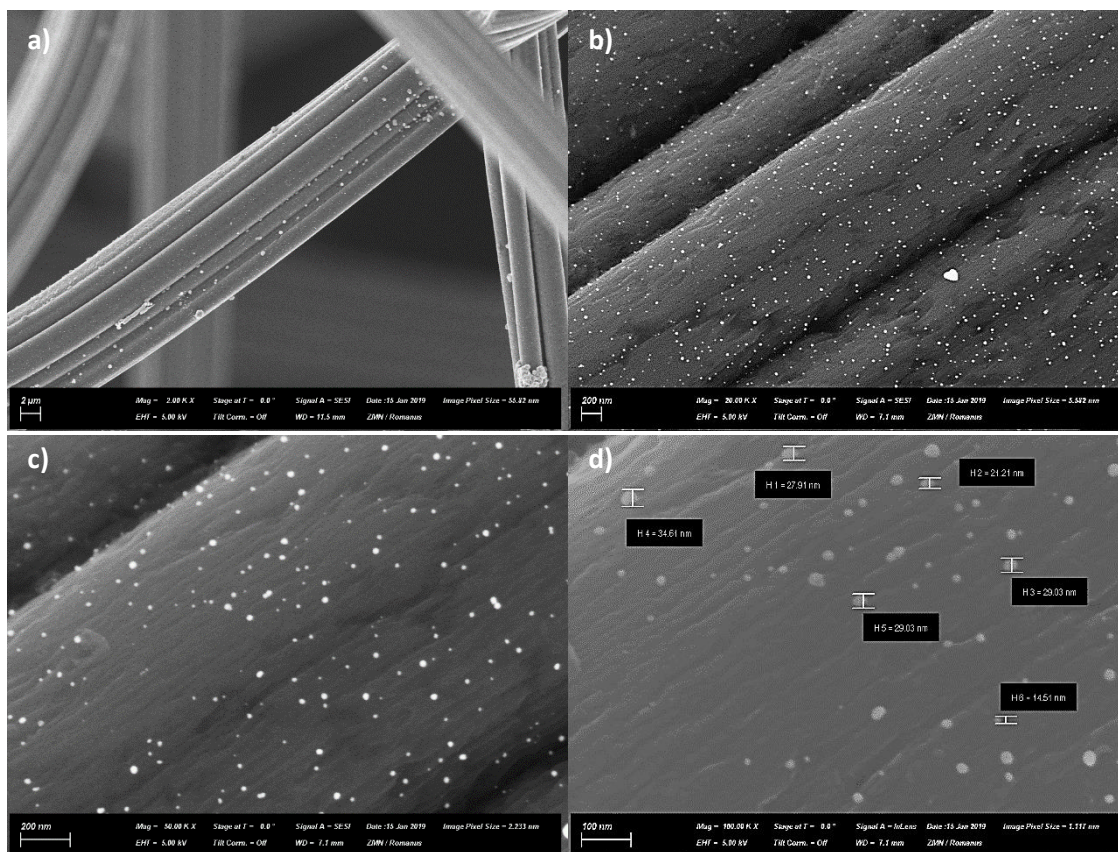


Figura 39. Imagen SEM de GF modificado con Au (AuNPs/GF). Magnificación de 2 kx (a), 20 kx (b), 100 kx (c) y determinación de tamaño de partículas (d). En la deposición de Au, se aplicó un potencial constante de 0.9 V durante 120 s.

En la **Figura 40**, se observa la deposición de partículas de oro, durante 30 s, sobre fieltro de grafito electroquímicamente tratados en H_2SO_4 . La morfología de la **Fig. 44a**, comparado a las modificaciones anteriores con partículas, muestra que este tratamiento generó mayor rugosidad en las fibras del fieltro y una mayor presencia de partículas. En las **Fig. 44b y c**, se observa que se logró distinguir el crecimiento de partículas en forma de agregados (3D), lo cual se puede considerar como un crecimiento de partículas donde la cercanía entre ellas conduce a la acumulación y formación de una única partícula de gran tamaño. En la **Fig. 44d**, se muestra el tamaño de partículas generadas, las cuales varían entre 80 a 150 nm. Por tanto, debido al mayor tamaño de las partículas, se puede concluir que las condiciones de deposición y la modificación de la superficie favorece la generación de micropartículas de oro.

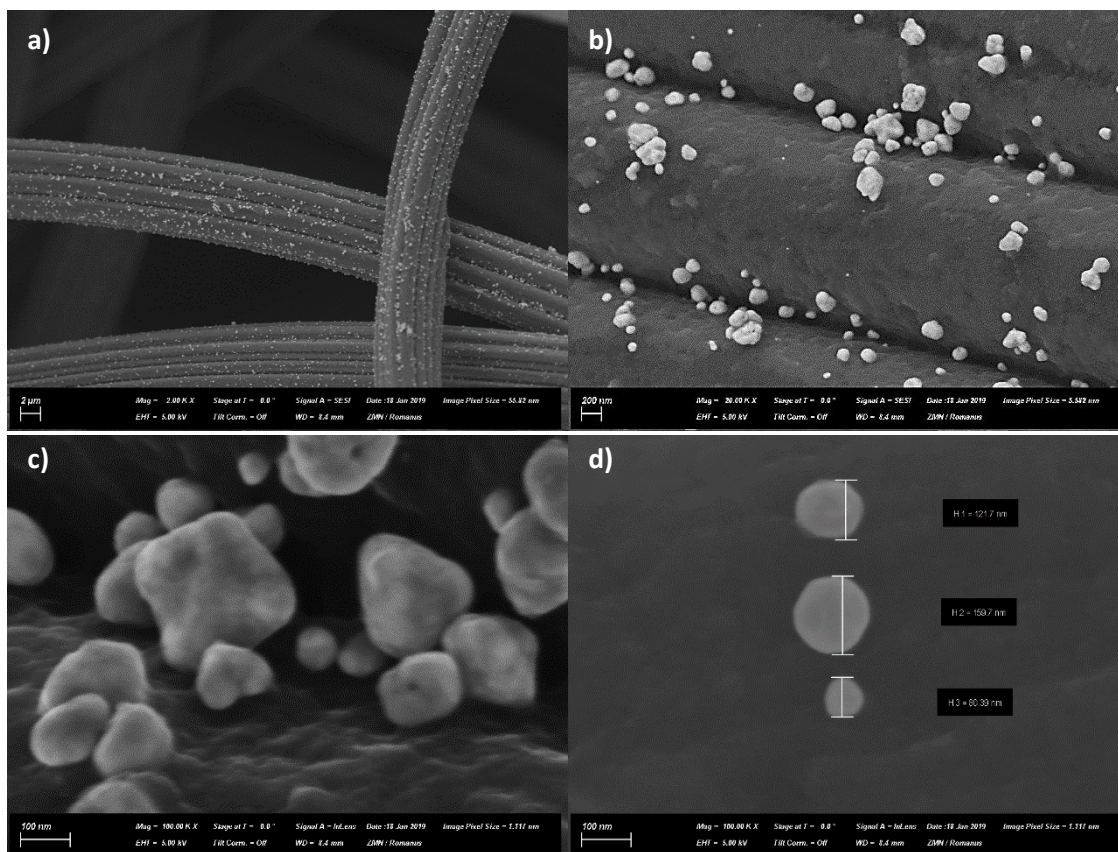


Figura 40. Imagen SEM de GF modificado con Au y activado en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} (AuNPs/GF_{oxi}). Magnificación de 2 kx (a), 20 kx (b), 100 kx (c) y determinación de tamaño de partículas (d). Para la deposición, se aplicó un potencial constante de 0.9 V durante 30 s.

En la **Figura 41** se puede observar la formación de partículas durante 120 s de deposición sobre el GF previamente tratado electroquímicamente. En las **Fig. 45b y c**, se observan agregados de partículas de oro en la superficie de fieltro de grafito. En la **Fig. 45d**, se observa un tamaño promedio entre 50 y 180 nm. Por tanto, las condiciones de deposición generaron micropartículas distribuidas de manera heterogénea, sin bien no se observan diferencias significativas en la cantidad de partículas al aplicar un mayor tiempo de deposición (**Figuras 43 y 44**).

Finalmente, se concluye que la superficie tratada del fieltro de grafito favorece la producción de agregados de partículas, mientras que la superficie no tratada favorece el crecimiento en el plano 2D, es decir, la morfología de las partículas depende del tipo de sustrato. Adicionalmente, se puede suponer que las regiones activas, donde se favorece el crecimiento de partículas, están relacionadas a las orientaciones cristalográficas energéticamente más estables (Mohamed Saada El-Deab, Sotomura, & Ohsaka, 2005).

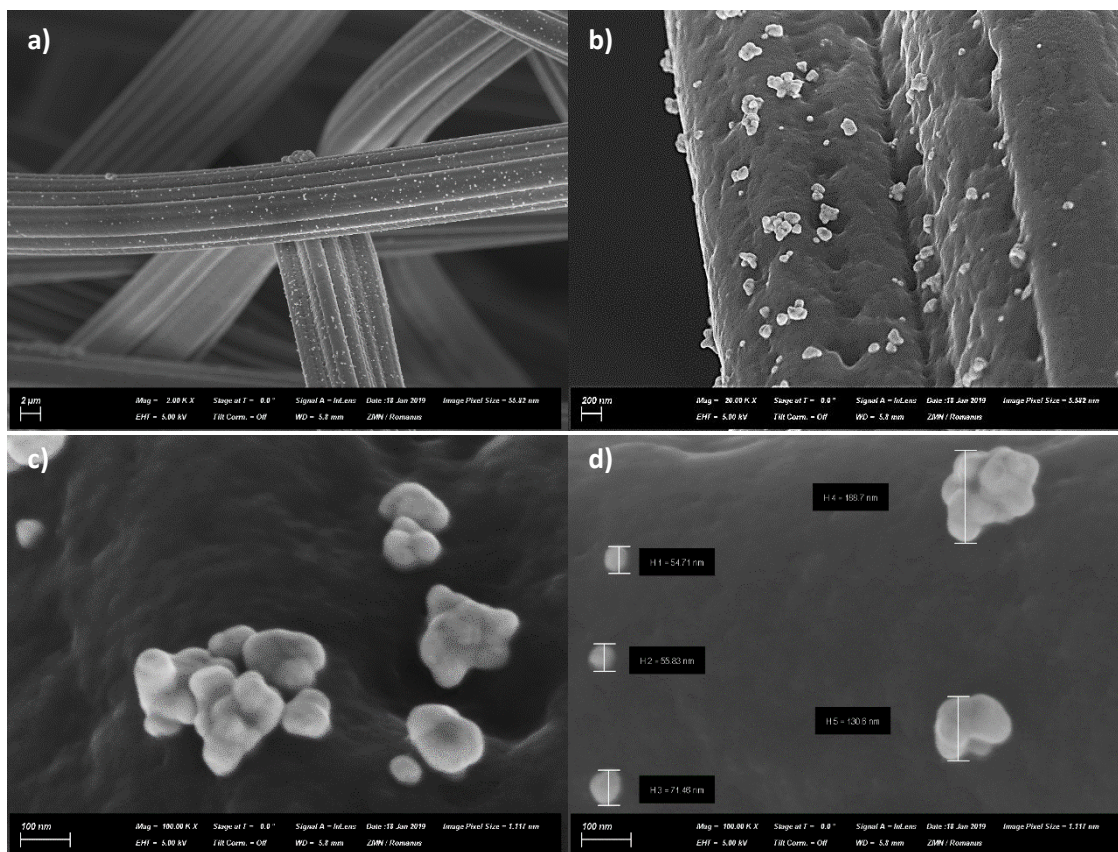


Figura 41. Imagen SEM de GF modificado con Au y activado en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} ($AuNPs/GF_{oxi}$). Magnificación de 2 kx (a), 20 kx (b), 100 kx (c) y determinación de tamaño de partículas (d). Para la deposición, se aplicó un potencial constante de 0.9 V durante 120 s.

5.5.2.3 DRX del electrodo $AuNPs/GF$

La caracterización de la estructura cristalina de los electrodos de fieltro de grafito con tratamiento electroquímico y sin tratamiento fueron estudiados por DRX, con la finalidad de observar los cambios en la cristalografía que pueden ser producidos por la aplicación de ciclos de barrido de potencial de hasta 2V. La **Figura 42**, muestra el patrón de difracción para ambos electrodos, en los cuales predomina los componentes de grafito en las posiciones (002) y (100) que se ubican en los ángulos 26.4° y 42.2° respectivamente. No obstante, la aparición de un pico extra para el fieltro tratado en 35.6° puede evidenciar cambios en la cristalinidad del fieltro de grafito causado por el tratamiento de oxidación electroquímico aplicado (Mohamed Saada El-Deab, et al., 2005)

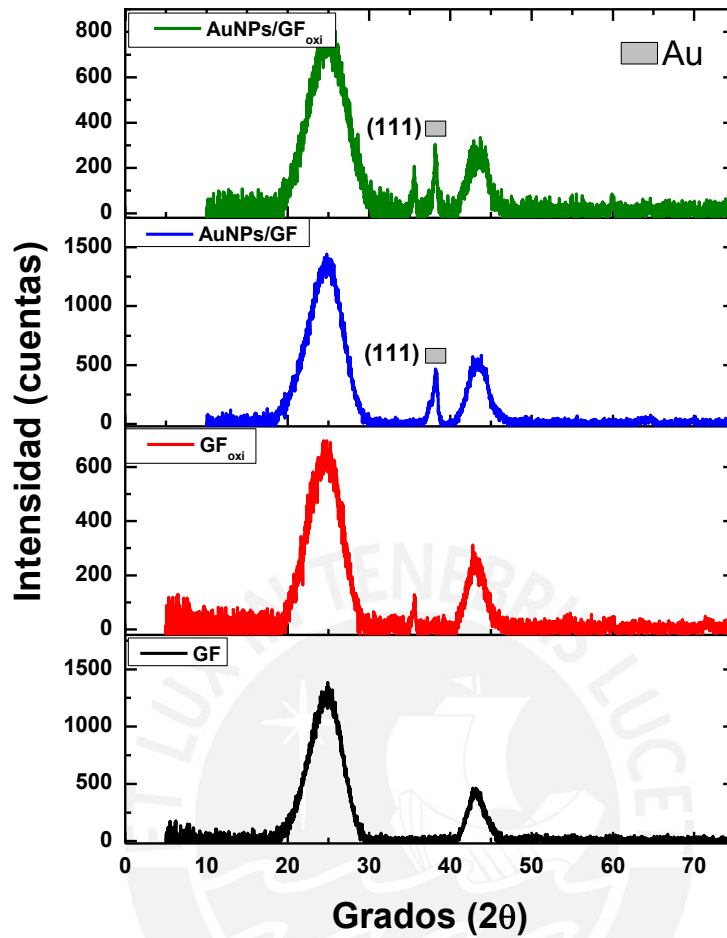


Figura 42. Patrón de DRX de fieltro de grafito puro y fieltro de grafito tratado en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a través de 20 barridos cíclicos entre -0.2 a 2 V vs. $Ag/AgCl/KCl(3.5 \text{ mol L}^{-1})$, nanopartículas de oro depositadas sobre fieltro de grafito puro y fieltro de grafito tratado.

En los fieltros de grafito con partículas de oro, se observó la aparición de picos característicos para el oro en la orientación de (111). Sin embargo, el pico característico para la orientación de (111) es de mayor intensidad para el sustrato de fieltro de grafito sin modificar. Para determinar las orientaciones preferenciales para el crecimiento de partículas, se calculó el índice de orientación cristalográfica (N) usando la ecuación de Wilson (Inoue, Nakata, & Watanabe, 2001).

$$N = \frac{\frac{I/I_{(hkl)}}{\sum I/I_{(hkl)}}}{\frac{JCPDS.I/I_{(hkl)}}{\sum JCPDS.I/I_{(hkl)}}} \quad (\text{Ec. 15})$$

En la **Tabla 9**, se muestra los valores de la intensidad de los picos y los índices de orientación cristalográfica (N). Los porcentajes relativos de intensidad muestran que existe una deposición preferencial de nanopartículas de oro en la orientación de (111) en el fieltro de grafito sin

tratamiento. Mientras que en la orientación (220) la deposición de partículas es casi 10 veces menor que en la orientación preferencial de (111). No obstante, existe una pequeña cantidad de partículas depositadas. Este valor demuestra que existe una mayor cantidad de partículas depositadas en el fieltro sin tratamiento respecto al que se encuentra tratado. Respecto a la orientación cristalográfica (200), los valores de intensidad son indeterminados, ya que las posiciones de los picos para el (101) y (200) son muy cercanos, 44.3926° y 44.3929° respectivamente. Por tal motivo se dificulta la diferenciación entre ambos.

Por otro lado, respecto a los valores de índice de orientación cristalográfica, se puede interpretar que las nanopartículas de Au formadas sobre el fieltro de grafito tienen una orientación cristalográfica preferencial de (100) sobre el fieltro tratado y sin tratamiento.

Tabla 9. Picos de difracción de partículas de oro soportados sobre fieltro de grafito (AuNPs/GF) y en fieltro de grafito activado (AuNPs/GF_{oxi}) comparados con un patrón de polvo de Au (JCPDS-ICDD, 2000a).

Ángulo (2θ)	Plano (hkl)	Intensidad (cuentas)			Índice de orientación Cristalográfica (N)	
		Patrón	AuNPs/GF	AuNPs/GF _{oxi}	AuNPs/GF	AuNPs/GF _{oxi}
38.1846°	(111)	100	100	100	1.04	0.48
44.3929°	(200)	52	-	-	-	-
64.5778°	(220)	32	10.6	-	0.34	-

5.5.3 Evaluación de la actividad electrocatalítica para AuNPs/GF

La actividad electrocatalítica, de las nanopartículas de oro depositadas sobre el fieltro de grafito AuNPs/GF (sin modificar), fue evaluada a través de su medición por voltametría cíclica en una solución alcalina de D-glucosa 10 mmol L⁻¹ que contenía como electrólito soporte 0.1 mol L⁻¹ de KOH. Estudios anteriores han demostrado el efecto catalítico del Au frente a la electro-oxidación de glucosa (Ishida et al., 2008), (Shim et al., 2019). Para las mediciones se utilizó un sistema de tres electrodos, en el cual se usó un electrodo de lámina de Pt como contraelectrodo. Los barridos se realizaron en un rango de potencial de -0.6 a 0.8 V vs. Ag/AgCl/KCl(3.5 mol L⁻¹) a una velocidad de 100 mV s⁻¹ en ambiente de N₂ (Tominaga, Shimazoe, Nagashima, & Taniguchi, 2005), (Le, Bechelany, et al., 2016). Se realizaron barridos cíclicos continuos, agitando la solución entre cada barrido, hasta obtener un valor de densidad de corriente constante. Para comparar el efecto de la modificación en la superficie del electrodo frente a la glucosa, las mediciones se realizaron en presencia y ausencia de glucosa.

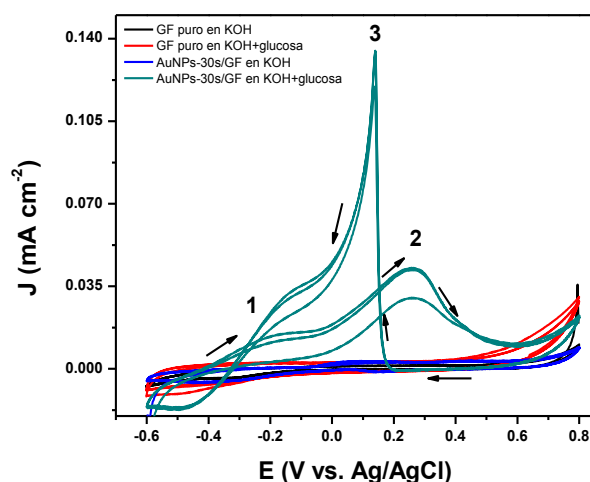


Figura 43. Voltametría cíclica en solución de glucosa a 10 mmol L^{-1} y $\text{KOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. Filtro de grafito y filtro de grafito modificado AuNPs/GF, tiempo de deposición: 30 s, en presencia y ausencia de glucosa a 100 mV s^{-1} .

En la **Figura 43** se muestra el voltagrama cíclico para el proceso de oxidación de glucosa catalizada por nanopartículas de oro depositadas durante 30 s sobre filtro de grafito. Se puede distinguir que el electrodo de filtro de grafito modificado, en presencia del electrolito soporte de KOH así como en 10 mmol L^{-1} de glucosa, se encuentra inactivo. Mientras que, en ausencia de glucosa, el electrodo de AuNPs/GF no exhibe ningún proceso redox en el rango de potencial utilizado, y con la adición de glucosa se observan dos picos de oxidación en 0.14 V y 0.27 V vs. $\text{Ag/AgCl/KCl } (3.5 \text{ mol L}^{-1})$ con un alto valor de corriente correspondientes al proceso redox de glucosa.

El proceso electroquímico que acompaña a cada pico de oxidación observado se puede atribuir a: (1) la quimisorción de glucosa en sitios activos de la superficie del electrodo con partículas de oro, debido a la deshidrogenación de la glucosa alrededor de -0.18 V ; (2) la glucosa deshidrogenada se oxida a gluconato en 0.35 V y (3) la oxidación de la glucosa deshidrogenada absorbida a δ -gluconolactona en 0.16 V . El mecanismo completo del proceso se representa en la **Figura 45**.

En la **Figura 44** se representa el voltagrama cíclico para la oxidación de glucosa utilizando filtro de grafito modificado por nanopartículas de oro con un tiempo de deposición de 120 s. Este tiene un comportamiento similar al descrito para la muestra AuNPs/GF con 30 s de tiempo de deposición. El valor de densidad de corriente para ambos picos es mayor para la deposición realizada en 120 s en comparación al filtro con 30 s de deposición y este aumento de densidad

de corriente es de 157 % y 240 % para los potenciales 0.15 y 0.35 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹) respectivamente.

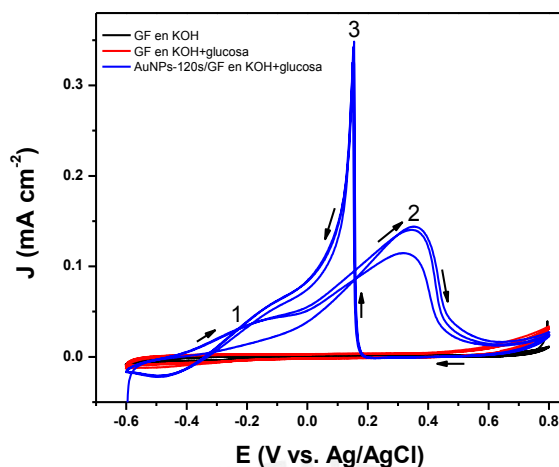


Figura 44. Voltametría cíclica en solución de glucosa a 10 mmol L⁻¹ y KOH 0.1 mol L⁻¹. Filtro de grafito y filtro de grafito modificado AuNPs/GF, tiempo de deposición: 120 s, en presencia y ausencia de glucosa a 100 mV s⁻¹.

En **Figura 43** y **Figura 44** se observan claramente dos picos de oxidación para la glucosa a 0.15 V y 0.35 V y un pequeño hombro alrededor de -0.18 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹). Estudios anteriores de oxidación de glucosa sobre superficies de oro y platino muestran la presencia de tres picos de oxidación (Pasta, La Mantia, & Cui, 2010), (Le, Bechelany, et al., 2016).

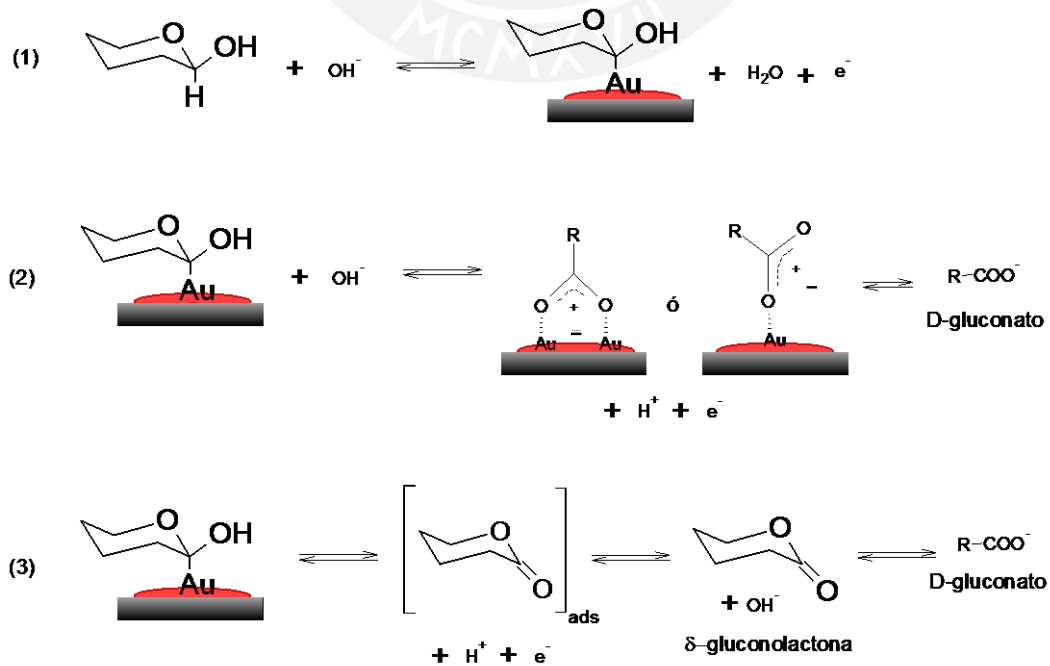


Figura 45. Mecanismo para oxidación de glucosa. Imagen adaptada de Pasta (2010).

Por otro lado, en la **Figura 46** se representa el voltagrama cíclico para el fieltro tratado en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} y modificado con nanopartículas de oro AuNPs/GF_{oxi}. El voltagrama en electrolito de KOH del fieltro de grafito tratado muestra mayores valores de densidad de corriente capacitiva respecto al fieltro sin tratamiento. Sin embargo, la adición de glucosa no produce la aparición de procesos redox sobre la superficie del electrodo.

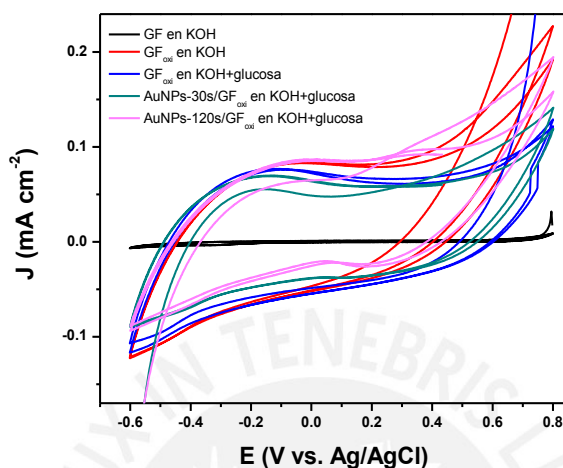


Figura 46. Voltametría cíclica en solución de glucosa a 10 mmol L^{-1} y KOH 0.1 mol L^{-1} . Filtro de grafito y filtro de grafito ciclado en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} y modificado con nanopartículas AuNPs/GF_{oxi} en tiempos de deposición de 30 y 120 s. Mediciones en presencia y ausencia de glucosa a 100 mVs^{-1} .

De esta manera, se puede deducir que el electrodo se encuentra inactivo. Entre las posibles causas, se puede mencionar el tipo de crecimiento de partículas observadas por SEM, **Figura 40** y **Figura 41**, las cuales poseen una geometría en 3D, que deja a las partículas expuestas a disolverse en solución debido a una menor interacción con la superficie del electrodo.

Asimismo, el mayor crecimiento de partículas en la superficie con tratamiento, dificulta su anclaje en el electrodo. A pesar de que el tratamiento en H_2SO_4 , genera una mayor área superficial, no se logró ver la señal de oxidación de glucosa. Por tanto, resultó adecuado utilizar un electrodo sin tratamiento.

Posteriormente, se determinaron mediante el registro de las curvas de Tafel, los valores de la densidad de corriente de intercambio (i_0). Ello sirvió como parámetro para identificar la eficiencia del proceso de oxidación de glucosa en el fieltro de grafito modificado (AuNPs/GF). Las medidas se realizaron en un sistema de tres electrodos, usando Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}) como electrodo de referencia, en un rango de potencial de $\pm 300 \text{ mV}$ respecto al valor de potencial de equilibrio a una velocidad de 10 mVs^{-1} , usando una solución de 10 mM de glucosa y 0.1 mol L^{-1} como

electrólito soporte. La determinación del potencial de equilibrio se realizó durante 30 min. Las medidas se realizaron por triplicado usando el mismo sistema.

En la **Figura 47** y **Figura 48** se observan las curvas de Tafel para la oxidación de la glucosa en electrodos modificados con nanopartículas de Au, utilizando tiempos de deposición de 30 s y 120 s respectivamente. Los ensayos de polarización anódica y catódica permiten calcular los valores de corriente de intercambio para el electrodo, para así analizar la facilidad de conversión en el proceso de transferencia de carga entre especies reducidas y oxidadas de glucosa que ocurren cercanas a las superficie del electrodo (AuNPs/GF).

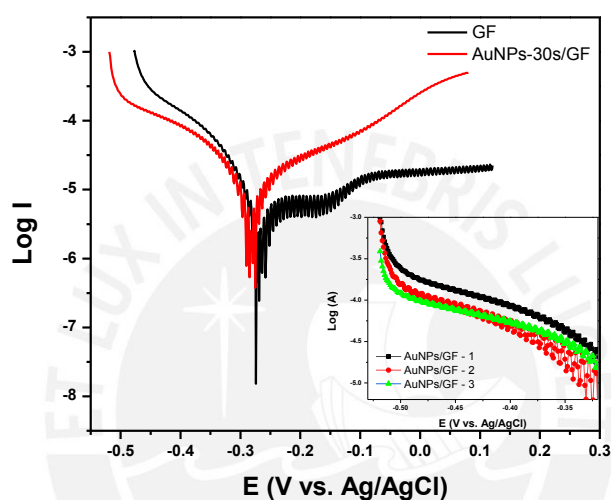


Figura 47. Gráfico de Tafel para una de las curvas. Análisis de la oxidación de 10 mmol L^{-1} de glucosa frente a electrodo modificado con nanopartículas AuNPs/GF en un tiempo de deposición: 30 s. Electrólito soporte de 0.1 mol L^{-1} de KOH a una velocidad 10 mV s^{-1} . Inserto: las curvas de Tafel para el triplicado del análisis de oxidación de glucosa.

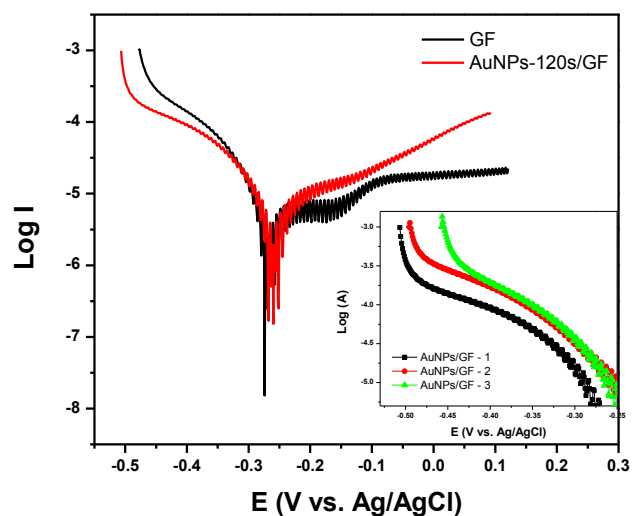


Figura 48. Gráfico de Tafel para una de las curvas. Análisis de la oxidación de 10 mmol L^{-1} de glucosa frente a electrodo modificado con nanopartículas AuNPs/GF en un tiempo de deposición: 120 s. Electrólito soporte de 0.1 mol L^{-1} de KOH a una velocidad 10 mV s^{-1} . Inserto: las curvas de Tafel para el triplicado del análisis de oxidación de glucosa.

Considerando que teóricamente la ecuación de la razón para el proceso de transferencia de carga se describe por la expresión de Butler-Volmer (Bard, Faulkner, Leddy, & Zoski, 1980).

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (\text{Ec. 16})$$

En la ecuación anterior, R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T la temperatura en Kelvin, F es la constante de Faraday (96485 coulomb por mol de electrones). Además, para la aplicación de potenciales de polarización mayores a $\pm 250 \text{ mV}$, es decir potenciales mayores al valor de RT/F , la expresión de la ecuación de Butler-Volmer (Ec. 16), se puede expresar de manera lineal como:

$$\log i = \log i_0 + \frac{(1 - \alpha)F}{2.3RT} \eta \quad (\text{Ec. 17})$$

A través de la aplicación de la Ec. 17, se obtuvieron los valores de coeficientes de transferencia de carga anódica α_a iguales a 0.54, 0.62 y 0.19 para AuNPs-30/GF, AuNPs-120/GF y GF respectivamente, donde se considera que el proceso de oxidación de glucosa es a través de la transferencia de $1 e^-$ por ion de glucosa (Figura 45). Debido a que estos valores son mayores a 0.5, por tanto se puede deducir que el proceso anódico está más favorecido en los electrodos modificados. Considerando ambas deposiciones, el proceso de oxidación de glucosa está más favorecido para el electrodo AuNPs-120/GF. Este hecho puede deberse al mayor número de partículas metálicas en la superficie del fieltro de grafito, mientras que el fieltro de grafito presenta

un valor de α_a menor a 0.5. Por tanto, se puede deducir que el proceso anódico está desfavorecido y la oxidación de glucosa se llevaron a cabo de manera lenta.

Estos valores de coeficiente de transferencia, evidencian que para iniciar el proceso de oxidación se debe aplicar un menor sobrepotencial pero para la reducción de iones se debe aplicar un mayor sobrepotencial. Esta diferencia en la aplicación de sobrepotencial se puede deber a que después del proceso de oxidación ocurren otras reacciones como cristalización, disociación, entre otros cambios en la superficie del electrodo que impide la transferencia de electrones en la superficie. Es decir, la reacción está desfavorecida para el proceso de reducción, y el sistema no es completamente reversible. De esta manera, este comportamiento favorece a los propósitos de la investigación. Por otro lado, la corriente de intercambio que se obtuvo a través del intercepto de la recta para las dos curvas (**Anexo – Sección 4, Figura A-6**) fue de $4.85 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ y $1.34 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, $2.75 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ para los electrodos modificados AuNPs-30/GF, AuNPs-120/GF y GF puro respectivamente.

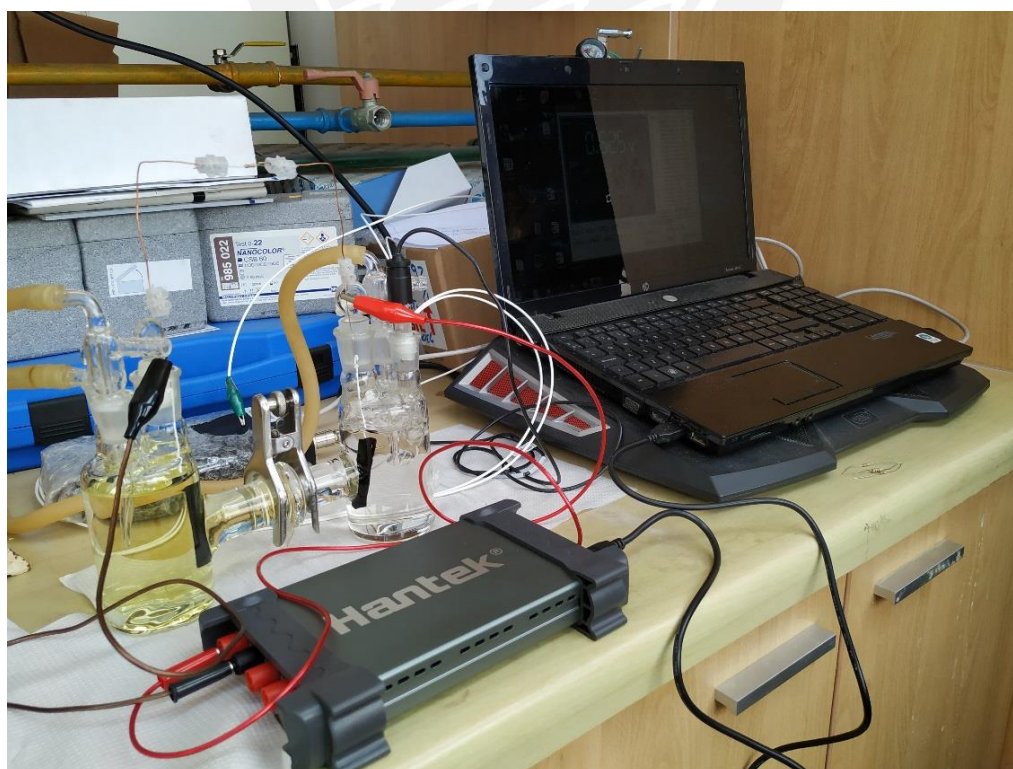
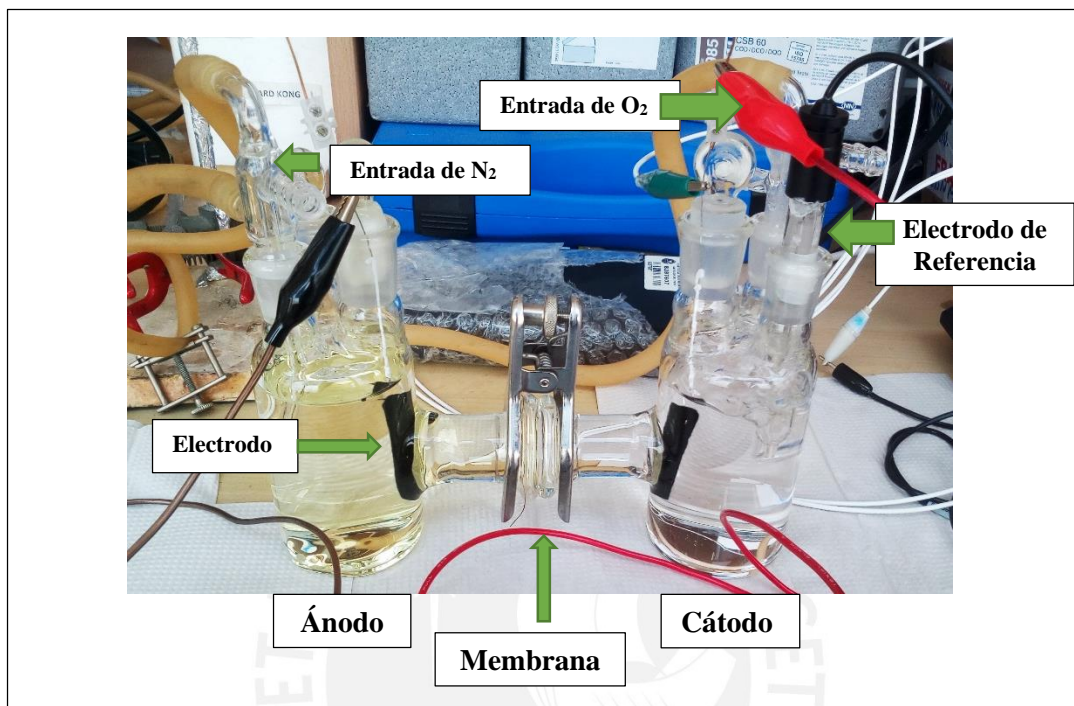
5.6 SISTEMA ELECTRO-FENTON

El sistema electro-Fenton consistió en la unión de dos celdas de vidrio de base circular. Ambos compartimientos tenían como dimensiones: 5.7 cm de diámetro y 14 cm de altura. El volumen total en cada compartimiento era de 300 mL, de los cuales 200 mL se utilizaron en los ensayos, dejando un espacio libre. En la unión entre los compartimientos se colocó una membrana Nafion de intercambio protónico. La membrana tenía un área de superficie disponible de 5.94 cm^2 . En el ánodo se colocó un electrodo de fieltro de grafito decorado con partículas de oro (AuNPs/GF) con un área geométrica de 1 cm de alto, 5 cm de ancho x 0.3 cm de grosor y se añadió solución de glucosa de 0.5 mol L^{-1} y 0.5 mol L^{-1} de KOH, controlando el pH alrededor de 12.5. Mientras que en el cátodo se colocó un fieltro de grafito modificado con partículas de magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs/GF}$) con un área geométrica de 1 cm x 5 cm x 0.3 cm en el cual se añadió una solución de 50 mmol L^{-1} de Na_2SO_4 a pH 3.02. Los electrodos estaban sostenidos por un alambre de platino de 0.5 cm de diámetro. Ambas celdas se unieron por un cable conectado a una resistencia externa de $1 \text{ k}\Omega$ (**Figura 49**).

5.6.1 Condiciones de funcionamiento

La celda electro-Fenton se puso en funcionamiento durante 60 días, con la finalidad de medir la estabilidad de producción de H_2O_2 y evaluación de la eficiencia de degradación del contaminante

ftalato ácido de potasio. Durante el funcionamiento, se monitoreó el pH en el compartimiento y se mantuvo fijo con la adición de H_2SO_4 a 1 mol L^{-1} . Se mantuvo un flujo continuo de oxígeno en el cátodo en 2.55 mL min^{-1} . Antes de iniciar la producción de H_2O_2 , se burbujeó la solución durante 20min hasta saturación. Así mismo, una mínima cantidad constante de flujo de nitrógeno ($<0.05 \text{ bar}$) se hizo circular en el compartimiento anódico.



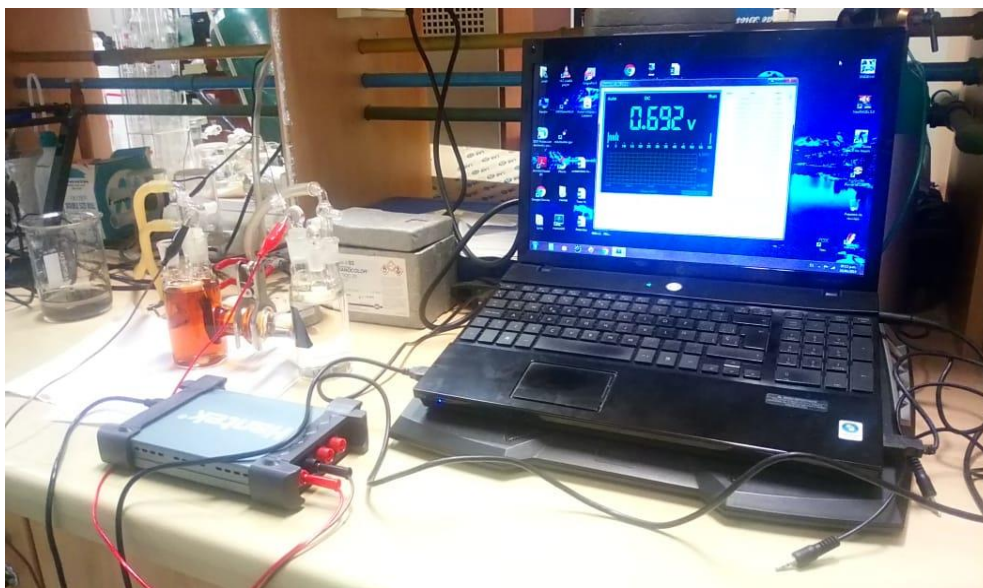


Figura 49. Celda electro-Fenton para descontaminación y generación de energía eléctrica.

5.6.2 Medidas de potencial

El voltaje de la celda se controló a través de la medición de la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo usando un registrador de datos Hantek 365-A conectado a un ordenador (**Figura 49**). Se registró el potencial generado en cada compartimiento, para lo cual se colocó un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}) en ambos compartimientos.

5.7 EVALUACIÓN DE POTENCIAL GENERADO EN COMPARTIMIENTO ANÓDICO

5.7.1 Cálculo de área electroactivo del ánodo AuNPs/GF

Con la finalidad de calcular el área electroactiva real del ánodo, se realizaron mediciones por voltametría cíclica de los electrodos modificados con nanopartículas de oro AuNPs/GF, empleando un electrodo con dimensiones de $0.5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$. Se utilizó un electrodo de disco de oro de 0.3 cm de diámetro como material de referencia de área electroactiva conocida. Las medidas se realizaron en un sistema de tres electrodos que consiste de un electrodo de trabajo (muestra), lámina de Pt como contraelectrodo y Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}) como electrodo de referencia. Se utilizó como electrólito 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 y purga de N_2 . El área electroactiva de los electrodos AuNPs/GF fue estimada considerando la relación de carga consumida entre la superficie de oro de 0.3 cm de diámetro (Trasatti & Petrii, 1991).

En la **Figura 50**, se observa el voltagrama cíclico para los electrodos modificados con nanopartículas de Au (tiempos de deposición de 30, 120 y fieltro de grafito pre-tratado en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} (1cyc)) y fieltro de grafito sin modificar. Además, en la imagen insertada, se puede observar los picos redox de oxidación y reducción características para un electrodo de oro de área conocida. Esta imagen muestra dos picos para el proceso de oxidación para el oro, los cuales representan a las dos orientaciones cristalográficas de la superficie del oro Au(100) y Au(111) que corresponden a los potenciales en 1.15 V y 1.26 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}) respectivamente (Nicol, 1980) y el pico en 0.95 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}), corresponde a la reducción de oro. Mientras que en los voltagramas obtenidos de todos los electrodos de fieltro de grafito modificado, se logra observar un pequeño pico de reducción de oro entre 0.9 y 1 V, evidenciando de esta forma la presencia de oro (Mohamed S El-Deab, et al., 2003). No obstante, el pico correspondiente al proceso de oxidación sólo se logró observar en el electrodo con pre-tratamiento (ciclado en H_2SO_4) previo a la deposición de Au. Esto puede deberse a que la ciclación en medio ácido aumenta la hidrofiliicidad del fieltro de grafito cuando se produce la polarización debido a los grupos carboxilos que se forman en la superficie del electrodo (Miao, et al., 2014). En el voltagrama de fieltro de grafito sin modificar se evidenció unos pequeños picos de reducción alrededor de 0.3 V. Esto probablemente fue ocasionado por la oxidación que se produce en los electrodos carbonosos a voltajes superiores de 1.2 V (Miao, et al., 2014). A pesar de esto, tales señales no interfieren para la identificación de picos de oro.

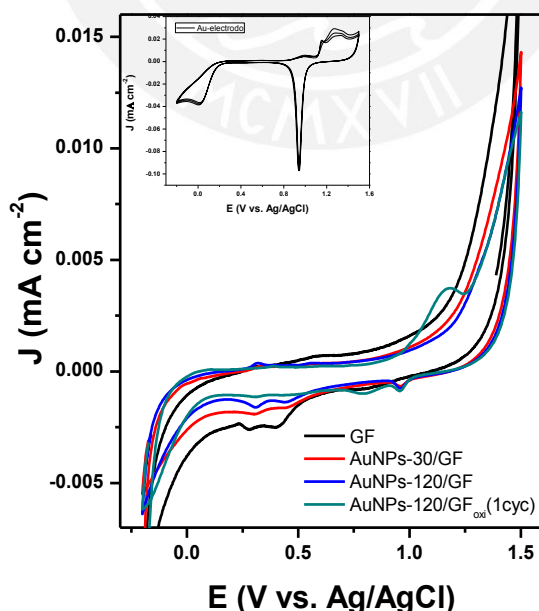


Figura 50. Voltametría cíclica para electrodo de fieltro de grafito sin modificar y modificado con Au (AuNPs/GF) para tiempos de electrodeposición en 30 y 120 s en solución de 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 a una velocidad de 10 mV s^{-1} . Inserto: voltametría cíclica del electrodo de disco de oro en 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 .

En la **Tabla 10**, se observan los valores de área electroactiva y masa total de nanopartículas de Au sobre la superficie de los fieltros de grafito, estos valores se obtuvieron a través del cálculo del área de los picos de reducción que se muestran en el voltograma y la cantidad de carga eléctrica respectivamente. Los resultados muestran que la aplicación de un mayor tiempo de deposición produce un mayor cargado de partículas. Durante 120 s de deposición se produce un crecimiento de 24 % mayor respecto a la deposición por 30 s.

Tabla 10. Comparación de cargado de Au a diferentes condiciones de electrodeposición.

<i>Electrodo</i>	<i>Tiempo de deposición (s)</i>	<i>Área electroactiva (cm²)</i>	<i>Masa de Au (g cm⁻²)</i>
Disco de oro	-	7 x 10 ⁻²	-
AuNPs-30/GF	30	2.27 x 10 ⁻⁴	4.521 x 10 ⁻⁹
AuNPs-120/GF	120	2.82 x 10 ⁻⁴	5.626 x 10 ⁻⁹
AuNPs-120/GF-1cyc	120	1.05 x 10 ⁻³	2.092 x 10 ⁻⁸

También, los resultados muestran que la deposición sobre un electrodo ciclado en 0.5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ favorece el crecimiento de partículas. De este modo, la masa de Au para un tiempo de deposición de 120 s aumenta 4.5 veces en comparación a la deposición por 30 s. Asimismo, se produce una mayor área electroactiva con el aumento del tiempo de deposición y al aplicar un ciclo de activación.

5.7.2 Potencial generado en el ánodo

Las mediciones se registraron en una gráfica que representa la variación de la diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo vs. tiempo . Además, se registraron los valores de potencial a circuito abierto (OCP) para ambos electrodos en función del tiempo.

Posteriormente, para determinar el potencial real de la celda se considera la siguiente relación:

$$E_{celda\ real} = E_{celda} - |\eta_{c,activación}| - |\eta_{a,activación}| - IR - \eta_{int} \quad (Ec. 18)$$

donde E_{celda} representa la suma de los potenciales de equilibrio en los compartimientos anódico y catódico, $\eta_{a,activación}$ y $\eta_{c,activación}$ representan a los sobrepotenciales en el ánodo y cátodo, η_{int} es el sobrepotencial de transporte de masa, y el producto IR corresponde a la contribución en caídas de voltaje óhmico debido al electrolito de glucosa, a la membrana utilizada y a la conexión entre electrodos. El potencial promedio obtenido por el sistema fue de 521.1 ± 33.6 mV, mientras que el promedio de los potenciales de equilibrio para el ánodo y cátodo fueron -303.1 mV y 313.7 mV respectivamente (**Figura 51**).

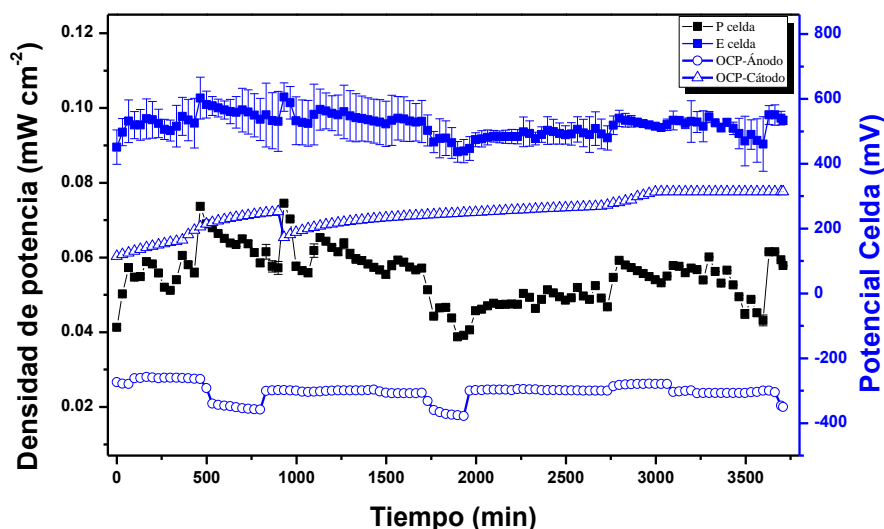


Figura 51. Potencial y densidad de potencia generados en sistema electro-Fenton con 0.5 mol L^{-1} de glucosa en 0.5 mol L^{-1} de KOH en el ánodo y 50 mmol L^{-1} de Na_2SO_4 en el cátodo ajustado con H_2SO_4 a pH 3. Los datos del potencial representan el promedio por triplicado de las medidas y su desviación estándar.

Por tanto, aplicando la **Ec. 18**, se puede obtener el valor de la caída de potencial total que afectan a la celda 95.7 mV [$\Delta E = 521.1 - (|-303.1 \text{ mV}| + |313.7 \text{ mV}|)$]. Este valor es alto y representa los diferentes sobrevoltajes y potencial de caída óhmica de los elementos que componen en el sistema. Es probable que una de las mayores contribuciones al sobrepotencial este dado por el cátodo ya que las nanopartículas de magnetita son semiconductoras. Asimismo, la energía libre de Gibbs producida por el sistema se puede obtener a través de:

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda real}} \quad (\text{Ec. 19})$$

Reemplazando los valores obtenidos en la **Ec. 19** se puede obtener $-50.28 \text{ kJ mol}^{-1}$, cuyo valor representa la energía química producida por el sistema.

Además, la potencia por unidad de área puede ser calculada a través de la siguiente relación (Scott & Yu, 2015):

$$P_A = \frac{E_{\text{Cel}}^2}{A_{\text{ánodo}} \times R_{\text{ext}}} \quad (\text{Ec. 20})$$

donde $A_{\text{ánodo}}$ es el área del ánodo y R_{ext} es la resistencia externa. Considerando el promedio del potencial de la celda, se logró obtener un valor de densidad de potencia de 0.055 mW cm^{-2} (**Figura 51**).

Adicionalmente, para realizar la eficiencia del potencial generado con otras investigaciones. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla II. Comparación de generación de energía eléctrica en sistemas que utilizan glucosa en medio alcalino como combustible.

Tipo de electrodo (ánodo)	Sustrato	I (mA cm⁻²)	P (mW cm⁻²)	Referencia
Au@CF	0.5 mol L ⁻¹ glucosa + 0.1 mol L ⁻¹ KOH (ajustado pH 11)	0.036	0.017	(Le, Esmilaire, et al., 2016)
Au@CF - enzima	10 mmol L ⁻¹ glucosa + 0.1 mol L ⁻¹ KOH (ajustado pH 11) +	--	0.31	(Le, Bechelany, et al., 2016)
PdNi@C + 5wt% PTFE como binder	0.5 mol L ⁻¹ glucosa + 7 mol L ⁻¹ KOH	115	38 ^a	(An, Zhao, Shen, Wu, & Chen, 2011)
Espuma Ag/Ni	1 mol L ⁻¹ glucosa + 2 mol L ⁻¹ KOH	2.82 mA	2.03 ^b	(J. Chen et al., 2012)
PtPdAu/papel de carbón	0.3 mol L ⁻¹ glucosa + 1 mol L ⁻¹ KOH	2	0.52	(Basu & Basu, 2012)
ZnO/Al/Au	5 mmol L ⁻¹ glucosa + buffer fosfato (pH 7.4)	0.11	0.016	(Slaughter & Sunday, 2014)
AuNPs/GF	0.5 mol L ⁻¹ glucosa + 0.5 mol L ⁻¹ KOH	0.53 mA	0.055	En este trabajo

^a temperatura: 60 °C

^b temperatura: 80 °C

5.8 EVALUACIÓN DEL PROCESO ELECTRO-FENTON EN LA DEGRADACIÓN DE FTALATO ÁCIDO DE POTASIO

Para estudiar el proceso de degradación de ftalato ácido de potasio, se determinó la demanda química de oxígeno utilizando el método de digestión y espectrometría especificado en la norma ASTM D1252-06. Se preparó una curva de calibración en un bajo rango de concentración de DQO de 2 a 150 mg O₂ L⁻¹ a partir de una solución de ftalato ácido de potasio (KHP) de 1mg/L. Para los cálculos se consideró una DQO teórica para el KHP de 1.176 mg O₂/mg.

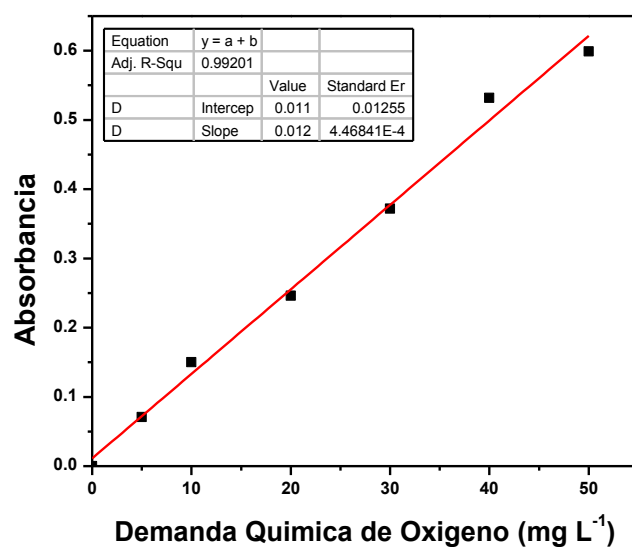


Figura 52. Curva de calibración para la determinación de la demanda química de oxígeno a concentraciones menores a $150 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

En la **Figura 52** se observa la curva de calibración para diferentes concentraciones de ftalato ácido de potasio $0.001, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.01 \text{ mmol L}^{-1}$ correspondiente a un rango bajo de concentración de DQO. La curva obtenida siguió una tendencia lineal representada por una regresión de Pearson $R^2 = 0.992$.

Por otro lado, para la determinación de la cinética de degradación del proceso electro-Fenton, en el compartimiento catódico se mezcló $0.453 \text{ mmol L}^{-1}$ del contaminante acuoso ftalato ácido de potasio con 50 mmol L^{-1} de Na_2SO_4 , y se ajustó la solución a pH 3 adicionando H_2SO_4 . Antes de encender el sistema, se tomó una alícuota de 5 mL correspondiente al tiempo cero, después de encender el sistema electro-Fenton, se tomaron volúmenes de la solución del cátodo cada 5 h y el volumen se repuso con un volumen equivalente de una solución de Na_2SO_4 sin el contaminante. Las soluciones extraídas, fueron almacenadas a $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Durante todo el proceso de degradación, se mantuvo constante el pH del sistema con la adición de alícuotas de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 . Se cerraron herméticamente ambos compartimientos, y se colocó la celda en un área cerrada tratando de evitar el contacto con la luz.

Las soluciones extraídas fueron digeridas en una solución de sulfato de plata como catalizador y dicromato de potasio en medio de H_2SO_4 concentrado. Posteriormente, las muestras se colocaron en un bloque calefactor a $148 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas . Las mediciones por espectrofotometría se realizaron en un amplio rango de longitud de onda $190 - 750 \text{ nm}$.

En la **Figura 53** se observa la curva para la absorbancia de las muestras de ftalato tratadas en la celda electro-Fenton. En la curva de absorbancia se representa el decaimiento de la banda de absorción en 348 nm, característica del ion dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, debido a su consumo en la reacción de oxidación de materia orgánica (**Ec. 6**). Para la determinación de la concentración de DQO, se consideró el máximo de absorción en 348 nm, el cual es tomado como referencia para un rango bajo de DQO (DIN ISO 150705).

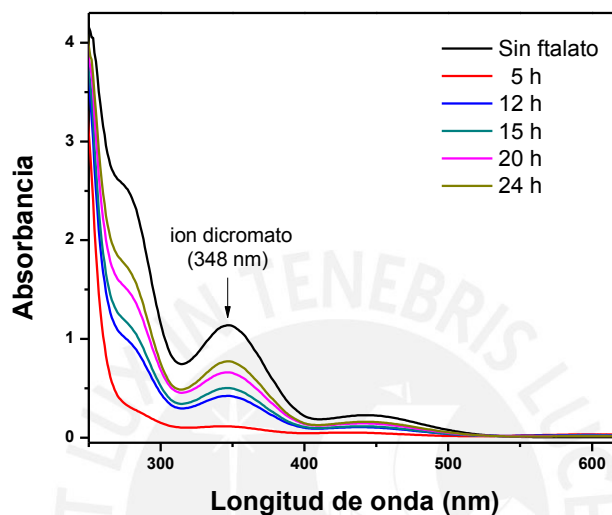


Figura 53. Curvas de absorbancia para la evolución del decaimiento del ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en el tratamiento de ftalato en el sistema electro-Fenton.

En la **Figura 54** se observa la tendencia que sigue el proceso de degradación del ftalato ácido de potasio durante el tratamiento en la celda electro-Fenton a pH 3. Los puntos de la curva se ajustaron a una función exponencial con un valor de regresión de Pearson $R^2 = 0.997$. Por tanto, se puede asumir que el proceso de degradación sigue una aparente cinética de primer orden y puede ser representado de la siguiente manera:

$$\ln \frac{DQO_t}{DQO_0} = -\kappa_{DQO} t \quad (\text{Ec. 21})$$

De este modo, se determinó que la constante de velocidad para el proceso aplicado tiene un valor de 0.048 h^{-1} (**Figura 54**). Adicionalmente, se graficó el decaimiento de la concentración de ftalato ácido de potasio en el tiempo (**Figura 55**). En la figura se observa que después de 23 h de tratamiento, se logró descomponer 0.35 mmol L^{-1} del contaminante. Este valor es equivalente a la descomposición del 77.3 % de ftalato ácido de potasio.

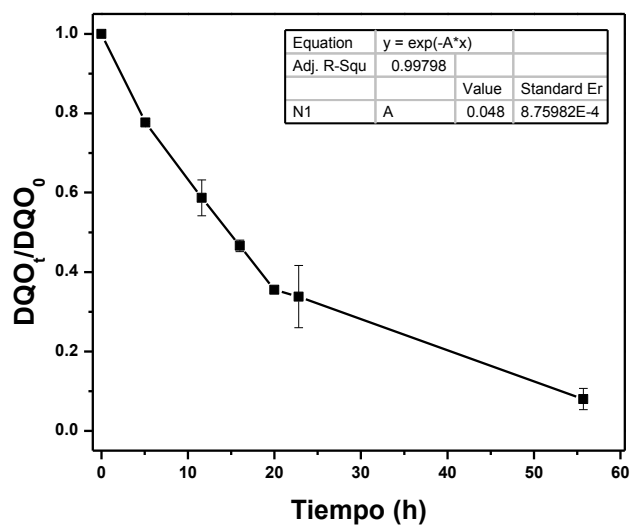


Figura 54. Cinética del proceso de degradación de 0.2 mol L^{-1} de ftalato ácido de potasio. Los datos representan el promedio por triplicado de las medidas de DQO y su desviación estándar.

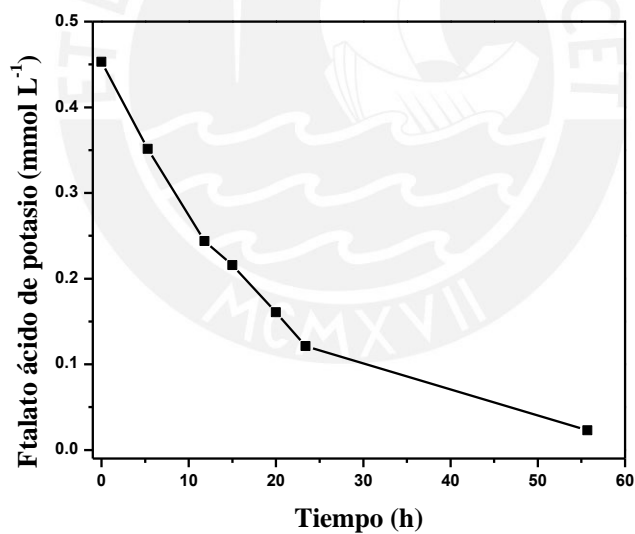


Figura 55. Decaimiento de la concentración de la solución de ftalato ácido de potasio en el cátodo de la celda electro-Fenton.

5.9 ESTUDIO DEL EFECTO DEL TIEMPO DE OPERACIÓN

5.9.1 Ánodo

Durante el proceso de generación de energía eléctrica en el compartimiento anódico, se observó el cambio de color de la solución de glucosa de transparente a naranja oscuro durante las 62 h de operación (**Figura 56**).



Figura 56. Cambio de color que se produce en la solución de 0.5 mol L^{-1} glucosa y 0.5 mol L^{-1} de KOH en el compartimiento anódico.

Para realizar el análisis de los cambios que se produjeron debido al tiempo del proceso, se extrajeron alícuotas de la solución en diferentes días y se almacenaron en frascos ámbar y a temperatura ambiente. Las soluciones se analizaron por fotoespectrometría UV-Vis.

En la **Figura 57**, se observa el espectro UV-Vis para la solución de KOH 0.5 mol L^{-1} usado como referencia y glucosa en medio de KOH después de 5 días de operación en la celda.

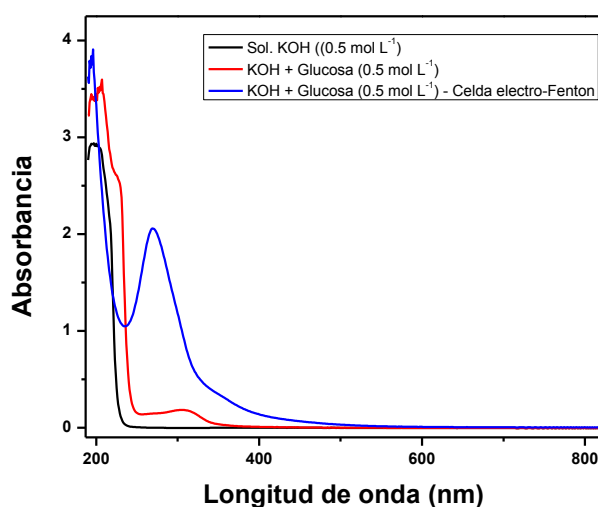


Figura 57. Espectro UV-Vis de solución de glucosa en medio básico antes y después de usarse en la celda para la generación de corriente.

El único pico de absorción se obtuvo a 270 nm (C=C), el cual correspondería a la formación de enediones de la glucosa, usualmente generados en medio alcalino. La reacción del proceso puede representarse de la siguiente forma:

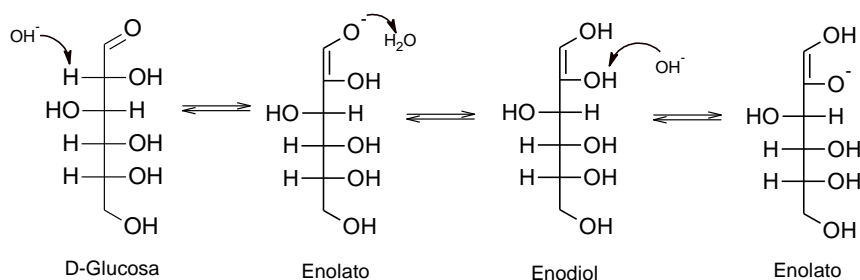


Figura 58. Reordenamiento enodiol para la glucosa catalizada por KOH.

5.9.2 Cátodo

Para determinar la estabilidad de las partículas de magnetitas soportadas sobre el fieltro de grafito, se analizó por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) la solución que contenía el compartimiento catódico. La solución analizada fue tomada después de una semana de operación en la celda. El análisis arrojó una pérdida de masa de partículas del electrodo de 2.3 ppm de Fe. Este resultado muestra que existe una pérdida significativa por disolución de las partículas depositadas sobre el fieltro. Sin embargo, este hecho no significa una disminución de la eficiencia de remoción, debido a que las partículas en solución siguen cumpliendo la función de catalizadores del proceso electro-Fenton. Adicionalmente, estas partículas de magnetita pueden ser removidas fácilmente con un imán por ser de naturaleza magnética.

DISCUSIONES

La importancia de los procesos de oxidación avanzada para la descontaminación y su aplicación en la actualidad va a depender principalmente de los gastos en su implementación y su optimización. Con esta finalidad se han ido fabricando distintos electrodos y modificando diferentes variables que puedan mejorar el proceso electro-Fenton.

Cátodo

Uno de los electrodos fabricados en esta investigación fue fieltro de grafito con nanopartículas de magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}/\text{GF}_{\text{oxi}}$). Se pudo impregnar partículas de magnetita sobre el fieltro de grafito a través del método de autoensamblado capa por capa. Una simple y rápida síntesis por precipitación, bajo burbujeo constante de N_2 , permitió la obtención de nanopartículas de magnetita. La adición de citrato como agente estabilizante evitó un excesivo crecimiento y aglomeración de partículas. Mediante SEM-EDS y DLS, se determinó el tamaño aproximado de las partículas en 100 nm con morfología pseudo circular.

Los resultados de caracterización por espectroscopia Raman y DRX demostraron que empleando únicamente Fe^{2+} como precursor en la síntesis de magnetita no dificultó la obtención de magnetita pura (numerosos estudios han demostrado la necesidad de una proporción 2:1 de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, proporción que corresponde a la estequiometría de la reacción: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Khoh & Hong, 2013)). En este caso, la síntesis de magnetita pudo facilitarse por la velocidad de conversión de Fe^{2+} a Fe^{3+} , que produce en el proceso de la reacción la generación de Fe^{3+} en solución y, de esta manera, se produce una proporción 1:1 en presencia de oxígeno (RuizMoreno, et al., 2013). Además, es posible que el proceso de hidrólisis del FeSO_4 , como sugiere la reacción en **Ec. 10**, genere partículas de magnetita. Por tanto, en esta síntesis no fue necesario utilizar una sal de Fe^{3+} .

Asimismo, la necesidad de burbujeo de N_2 durante la síntesis de magnetita significó un factor importante para evitar la generación de una mezcla de óxidos de hierro. Por otra parte, la temperatura en 50 °C durante y después de la síntesis facilitó la alineación de spin y disminución de la histéresis magnética (P. Hu et al., 2019) para producir partículas ferro-magnéticas con un valor de magnetización de 52.18 emu g^{-1} .

Los estudios por voltametría cíclica realizados a los electrodos modificados ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}/\text{GF}_{\text{oxi}}$), a través del análisis de los picos de reducción característicos alrededor de -0.2 V y -0.65 V, confirman la presencia de partículas de magnetita sobre la superficie del electrodo, y se logró calcular la cantidad máxima de capas de partículas estables que son posible soportar sobre la

superficie del fieltro de grafito (**Figura 24**). Cabe señalar que el método de autoensamblado implica la superposición de capas de partículas sobre un sustrato para cada ciclo aplicado (**Figura 6**). Sin embargo, las imágenes SEM de la superficie modificada de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}/\text{GF}_{\text{oxi}}$ (**Figura 25**) no mostraron una superficie homogénea con varias capas de partículas sobre el electrodo. Por tanto, estos resultados demuestran que, en ciertas regiones del electrodo, es energéticamente probable la deposición de partículas; mientras que en otras regiones, a pesar de la interacción electrostática, no es posible soportar partículas.

La evaluación de la actividad electrocatalítica del $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GF}_{\text{oxi}}$, para la generación de H_2O_2 , se realizó a través de los estudios por voltametría. Se determinó el voltaje necesario para producir la reducción del oxígeno, y los resultados mostraron que el electrodo fabricado puede producir como máximo 20 mg L^{-1} de H_2O_2 a pH 3 cuando se aplica un voltaje constante de -0.25 V .

Por otro lado, la evaluación de la capacidad de remoción de iones manganesos, proporcionó información sobre los niveles de magnetización de la muestra de magnetita (**Anexo – Sección 1**). Los resultados mostraron una mejora significativa de la remoción cuando se aplicó baño ultrasónico (**Tabla A-1**). Por tanto, se logró demostrar la capacidad de remoción de las nanopartículas sobre los contaminantes magnéticos. Estos resultados pueden resultar de gran interés para próximas investigaciones, ya que los electrodos fabricados $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}/\text{GF}_{\text{oxi}}$ pueden ser utilizados en una celda Fenton para el tratamiento de agua con problemas de contaminación con metales pesados (J. Hu, Lo, & Chen, 2007), (Pérez & Campos, 2015).

Ánodo

Para la fabricación del ánodo, resultó conveniente depositar nanopartículas sobre la superficie del fieltro de grafito (AuNPs/GF). Para facilitar el proceso, se sintetizaron y depositaron nanopartículas simultáneamente a través del método de deposición electroquímica. Los resultados por microscopía electrónica de barrido, mostraron el crecimiento de partículas en forma circular, y se determinó un tamaño promedio de 30 nm . Además, el estudio por DRX ayudó a confirmar la presencia de partículas de Au sobre la superficie del fieltro de grafito. Adicionalmente, se realizaron otros estudios para comparar fieltro de grafito puro y fieltro de grafito activado a través de la aplicación de 20 barridos cíclicos en solución de $\text{H}_2\text{SO}_4 0.5 \text{ mol L}^{-1}$. A pesar que la aplicación de voltaje en medio ácido tuvo como finalidad lograr una mayor área superficial y generar grupos funcionales, que aumentarían los sitios activos en la superficie del fieltro y permitiera una mayor interacción para facilitar la oxidación de glucosa, los resultados por SEM mostraron que la superficie generada produce la aglomeración de las partículas cuando se realiza la electrodeposición (**Figura 40** y **Figura 41**), mientras que los estudios por voltametría cíclica mostraron que el proceso de oxidación de glucosa no se produce (**Figura 46**). Estudios adicionales realizados a la superficie del electrodo activado $\text{AuNPs}/\text{GF}_{\text{oxi}}$ revelaron que la intensidad del pico

de difracción del oro decrece después de sumergir el electrodo en la solución de glucosa (**Anexo – Sección 5, Figura A-6**). Por tanto, estos resultados demostrarían la poca estabilidad de las partículas de oro electrodepositadas en superficies activadas.

Los resultados del área electroactiva de los electrodos AuNPs/GF muestran que es conveniente llevar a cabo la deposición durante 120 s; mientras que la activación de la superficie con un ciclado facilita el proceso de deposición (**Tabla 10**). Cabe resaltar que el área electroactiva obtenida tiene un valor menor que el área geométrica proyectada y que el área electroquímica del filtro sin modificar. Asimismo, a través del estudio por voltametría cíclica, se logró demostrar que solo se produce la oxidación de glucosa en el electrodo modificado (**Figura 43 y Figura 44**) ya que las nanopartículas de oro sirvieron como catalizadores para el proceso.

Celda

El cálculo de la densidad de potencia generada por el sistema se puede realizar en función de esta área. De este modo, el valor de la densidad de potencia generada en función del área electroactiva es de 26.2 mW cm^{-2} . Sin embargo, con fines de comparación con otros sistemas, se consideró el área proyectada para el cálculo de la densidad de potencia de 0.055 mW cm^{-2} . A pesar que este valor es bastante pequeño, otras investigaciones que usaron un sistema similar para la generación de energía eléctrica alcanzaron densidades de potencia menores (**Tabla 11**). Los resultados muestran que el sistema utilizado en esta investigación generó una mayor densidad de potencia que otros sistemas con electrodos de oro, mientras que los electrodos a base de otros elementos metálicos, como Pt y Pd, presentaron un mayor desempeño eléctrico. No obstante, estos metales utilizados son bastante costosos, lo que puede limitar su aplicación a diferencia del electrodo de Au fabricado, el cual contiene una mínima cantidad de oro formando nanopartículas. Adicionalmente, para el sustrato se utilizó una cantidad suficiente de KOH 0.5 mol L^{-1} (pH 12) que permitiera una buena conductividad en el sistema, sin limitar el proceso de oxidación de la glucosa, ya que algunos estudios demostraron que el proceso de oxidación de glucosa muestran una mayor generación de productos de oxidación en un rango de pH entre 9-12 (Abbadi & Van Bekkum, 1995). Además, el uso de una mayor concentración de KOH también puede limitar su aplicación, debido a la dificultad de manipulación de sistemas muy alcalinos.

Proceso electro-Fenton para remoción de ftalato ácido de potasio

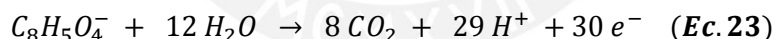
El proceso de electro-Fenton para la remoción del ftalato ácido de potasio, llevado a cabo en el cátodo, siguió una pseudo cinética de primer orden, donde se produjo casi un 50% de remoción en las 10 primeras horas de operación en la celda. Sin embargo, para lograr la mineralización del contaminante se necesitó un mayor número de horas de operación, la extrapolación de la curva

(Figura 58) mostró un valor aproximado de 56 h. Para calcular el porcentaje de descontaminación se puede utilizar los valores de DQO, por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Decaimiento DQO (\%)} = \frac{(\Delta DQO)_t}{DQO_0} \times 100 \quad (\text{Ec. 22})$$

Donde ΔDQO corresponde a lo removido en un tiempo t de electrolisis el cual es representado en unidades de $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ y DQO_0 representa a los valores iniciales de DQO antes del tratamiento. Después de realizar los cálculos se obtuvo un porcentaje de decaimiento de DQO de 73.22 % durante 23 h de funcionamiento. Este resultado muestra que el sistema fabricado puede degradar un contaminante tipo aromático como el ftalato ácido de potasio sin la necesidad de la aplicación de corriente externa. Asimismo, el resultado presentado muestra que un porcentaje del contaminante permaneció en solución. Esto puede deberse a ciertas limitaciones del sistema, como la conductividad del electrodo y la cantidad de corriente que recibe el electrodo. Esta cantidad de corriente que recibe el electrodo catódico se puede calcular considerando el valor OCP del ánodo y la caída de potencial en la celda ($E_{\text{celda}} - \Delta E_e$) entre la resistencia. Por consiguiente, el voltaje real que llega hacia el electrodo es de 207.4 mV. Este voltaje es cercano a los utilizados en otras investigaciones (Nidheesh & Gandhimathi, 2012). No obstante, se puede apreciar que este valor es menor al potencial máximo para la generación de peróxido en el electrodo de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs/GF}$ a pH 3 (Figura 29). Por tanto, el tiempo para la remoción total del contaminante puede prolongarse.

Adicionalmente, considerando que la reacción para la mineralización del ftalato ácido de potasio, se presenta como:



Entonces, en la Ec. 23 se puede observar que para lograr la mineralización del ftalato es necesario consumir 30 electrones, por tanto, es necesario que los electrones que llegan al cátodo sean utilizados para el proceso. Sin embargo, no todos los electrones que alcanzan el cátodo, son consumidos para destruir a la molécula contaminante ya que un porcentaje de electrones puede ser consumido cuando ocurren reacciones parásitas en el cátodo.

Finalmente, se puede resaltar el cero consumo de energía aplicado externamente en el sistema desarrollado lo cual hace viable su empleo en la degradación de contaminantes más complejos.

CONCLUSIONES

Se logró diseñar un sistema electro-Fenton de dos compartimientos, separados por una membrana de intercambio catiónico, para la remoción de ftalato ácido de potasio usado como contaminante modelo. Para esto se usó fieltro de grafito modificado con nanopartículas de magnetita en el cátodo $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}/\text{GF}_{\text{oxi}}$.

La presencia de tales nanopartículas de oro sobre el ánodo de fieltro de grafito ayudó a catalizar la oxidación de glucosa, y permitió la generación de energía eléctrica que sirvió para poner en funcionamiento el sistema electro-Fenton. En consecuencia, para producir el proceso electro-Fenton, no fue necesario aplicar voltaje con una fuente externa, ya que el sistema desarrollado generó su propia fuente de energía eléctrica. La densidad de potencia generada por el sistema fue de 550 mW m^{-2} .

Los resultados por DQO mostraron la eficiencia del proceso para la remoción de contaminantes acuosos en 73.22 % respecto a su contenido original, luego de 23 h de tratamiento. Estos resultados son de gran importancia, ya que fue posible reducir los gastos de consumo de energía para el proceso de remediación. Asimismo, la energía eléctrica generada puede ser almacenada y utilizada para encender otros dispositivos, los cuales pueden ser objetivo de posteriores investigaciones.

RECOMENDACIONES

- Debido a que en esta investigación solo utilizó un contaminante modelo para verificar la eficiencia de degradación del proceso electro-Fenton, se podría extender el estudio utilizando otros contaminantes aromáticos como los colorantes.
- Se podría optimizar el proceso de degradación del contaminante, a través del aumento de la porosidad en la superficie del electrodo en el cátodo.
- Para estudiar la cinética de degradación del contaminante, es recomendable la determinación del carbono orgánico total y evitar la determinación de la demanda química de oxígeno ya que utiliza Hg durante su aplicación.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- Abbadi, A., & Van Bekkum, H. (1995). Effect of pH in the Pt-catalyzed oxidation of D-glucose to D-gluconic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 97(2), 111-118.
- An, L., Zhao, T., Shen, S., Wu, Q., & Chen, R. (2011). Alkaline direct oxidation fuel cell with non-platinum catalysts capable of converting glucose to electricity at high power output. *Journal of Power Sources*, 196(1), 186-190.
- Área de Edafología. (2005). Edafología. Componentes del suelo. Fase líquida Retrieved junio 19, 2018, from <http://www.eweb.unex.es/eweb/edafo/ECAP/ECAL4FaseLiq.htm>
- ASTM, A. (2012). Standard test methods for chemical oxygen demand (dichromate oxygen demand) of water.
- Autoridad Nacional del Agua, A. (2015). Plan Nacional de Recursos Hídricos Retrieved junio 18, 2018, from <http://www.ana.gob.pe/>
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (Vol. 2): Wiley New York.
- Basu, D., & Basu, S. (2012). Performance studies of Pd–Pt and Pt–Pd–Au catalyst for electro-oxidation of glucose in direct glucose fuel cell. *International Journal of Hydrogen energy*, 37(5), 4678-4684.
- 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.
- Burke, L., & Nugent, P. (1997). The electrochemistry of gold: I the redox behaviour of the metal in aqueous media. *Gold Bulletin*, 30(2), 43-53.
- Cao, G. (2004). *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. London Imperial college press.
- Castañeda, L. F., Walsh, F. C., Nava, J. L., & de Leon, C. P. (2017). Graphite felt as a versatile electrode material: Properties, reaction environment, performance and applications. *Electrochimica Acta*.
- Clarence G. Johnson (chair), D. G. M., & Pivinski, J. T. (1989). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (17th Edition ed.). Washington, D.C.
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*: John Wiley & Sons.
- Chen, J., Zhao, C. X., Zhi, M. M., Wang, K., Deng, L., & Xu, G. (2012). Alkaline direct oxidation glucose fuel cell system using silver/nickel foams as electrodes. *Electrochimica Acta*, 66, 133-138.
- Chen, Q., Li, J., & Li, Y. (2015). A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial synthesis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(42), 424005.
- Chukwuchekwa, N. (2011). *Investigation of magnetic properties and Barkhausen noise of electrical steel*. Cardiff University.
- Decher, G., & Hong, J. D. (1991). *Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces*. Paper presented at the Macromolecular Symposia
- Decher, G., & Schlenoff, J. B. (2006). *Multilayer thin films: sequential assembly of nanocomposite materials*. Weinheim: John Wiley & Sons.
- Domingo, C. (2011). Técnicas de espectroscopía Raman aplicadas en conservación.
- Dutrow, B. L., & Clark, C. M. (2018). X-ray Powder Diffraction (XRD), from https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html

- El-Deab, M. S., Okajima, T., & Ohsaka, T. (2003). Electrochemical reduction of oxygen on gold nanoparticle-electrodeposited glassy carbon electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, *150*(7), A851-A857.
- El-Deab, M. S., Sotomura, T., & Ohsaka, T. (2005). Morphological selection of gold nanoparticles electrodeposited on various substrates. *Journal of the Electrochemical Society*, *152*(11), C730-C737.
- Feng, C.-H., Li, F.-B., Mai, H.-J., & Li, X.-Z. (2010). Bio-electro-Fenton process driven by microbial fuel cell for wastewater treatment. *Environmental science & technology*, *44*(5), 1875-1880.
- Fischer, E., & van den Berg, C. M. (1999). Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate. *Analytica Chimica Acta*, *385*(1-3), 273-280.
- Friák, M., Schindlmayr, A., & Scheffler, M. (2007). Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. *New journal of physics*, *9*(1), 5.
- Ganiyu, S. O., Le, T. X. H., Bechelany, M., Esposito, G., Van Hullebusch, E. D., Oturan, M. A., & Cretin, M. (2017). A hierarchical CoFe-layered double hydroxide modified carbon-felt cathode for heterogeneous electro-Fenton process. *Journal of Materials Chemistry A*, *5*(7), 3655-3666.
- García-Rodríguez, O., Bañuelos, J. A., El-Ghenymy, A., Godínez, L. A., Brillas, E., & Rodríguez-Valadez, F. J. (2016). Use of a carbon felt-iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of Malachite Green dye by heterogeneous electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *767*, 40-48.
- Ghonim, A., El-Anadoul, B., & Saleh, M. (2013). Electrocatalytic glucose oxidation on electrochemically oxidized glassy carbon modified with nickel oxide nanoparticles. *Electrochimica Acta*, *114*, 713-719.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*: Springer.
- Gonzales, G. F., Zevallos, A., Gonzales-Castañeda, C., Nuñez, D., Gastañaga, C., Cabezas, C., . . . Steenland, K. (2014). Contaminación ambiental, variabilidad climática y cambio climático: una revisión del impacto en la salud de la población peruana. *Revista peruana de medicina experimental y salud pública*, *31*, 547-556.
- Hanesch, M. (2009). Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, *177*(3), 941-948.
- Hezard, T., Fajerweg, K., Evrard, D., Collière, V., Behra, P., & Gros, P. (2012). Gold nanoparticles electrodeposited on glassy carbon using cyclic voltammetry: Application to Hg (II) trace analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *664*, 46-52.
- Hu, J., Lo, I. M., & Chen, G. (2007). Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr (VI) removal. *Separation and Purification Technology*, *56*(3), 249-256.
- Hu, P., Chang, T., Chen, W.-J., Deng, J., Li, S.-L., Zuo, Y.-G., . . . Volinsky, A. A. (2019). Temperature effects on magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by the sol-gel explosion-assisted method. *Journal of Alloys and Compounds*, *773*, 605-611.
- Ingham, B. (2015). X-ray scattering characterisation of nanoparticles. *Crystallography Reviews*, *21*(4), 229-303.
- Inoue, K., Nakata, T., & Watanabe, T. (2001). Surface morphology and crystallographic orientation of electrodeposited Fe film. *Journal of the Japan Institute of Metals(Japan)*, *65*(4), 229-235.
- Ishida, T., Kinoshita, N., Okatsu, H., Akita, T., Takei, T., & Haruta, M. (2008). Influence of the support and the size of gold clusters on catalytic activity for glucose oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*, *47*(48), 9265-9268.
- JCPDS-ICDD. (2000a). PDF-3/powder diffraction files Au 04-0748. Newtown Square, USA: International Center for diffraction Data.

- JCPDS-ICDD. (2000b). PDF-3/powder diffraction files Fe₃O₄ 079-0416. Newtown Square, USA: International Center for Diffraction Data.
- JCPDS-ICDD. (2000c). PDF-3/powder diffraction files Grafita 041-1487. Newtown Square, USA: International Center for Diffraction Data
- Kato, K., Kano, K., & Ikeda, T. (2000). Electrochemical Characterization of Carbon Felt Electrodes for Bulk Electrolysis and for Biocatalyst-Assisted Electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(4), 1449-1453.
- Khoh, W.-H., & Hong, J.-D. (2013). Layer-by-layer self-assembly of ultrathin multilayer films composed of magnetite/reduced graphene oxide bilayers for supercapacitor application. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436, 104-112.
- Kim, S.-E., & Lee, S.-W. (2012). Facile synthesis of titania-encapsulated magnetites with controlled magnetism and surface morphology. *Materials Research Bulletin*, 47(10), 2969-2973.
- Klassen, N. V., Marchington, D., & McGowan, H. C. (1994). H₂O₂ determination by the I₃-method and by KMnO₄ titration. *Analytical Chemistry*, 66(18), 2921-2925.
- Larkin, P. (2011). *Infrared and Raman spectroscopy; principles and spectral interpretation*: Elsevier.
- Le, T. X. H., Bechelany, M., Engel, A. B., Cretin, M., & Tingry, S. (2016). Gold particles growth on carbon felt for efficient micropower generation in a hybrid biofuel cell. *Electrochimica Acta*, 219, 121-129.
- Le, T. X. H., Esmilaire, R., Drobek, M., Bechelany, M., Vallicari, C., Nguyen, D. L., . . . Cretin, M. (2016). Design of a novel fuel cell-Fenton system: a smart approach to zero energy depollution. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(45), 17686-17693.
- Li, Y.-S., Church, J. S., & Woodhead, A. L. (2012). Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(8), 1543-1550.
- Liu, H., & Di Valentin, C. (2017). Band gap in magnetite above Verwey temperature induced by symmetry breaking. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(46), 25736-25742.
- Lu, M., & Compton, R. G. (2014). Voltammetric pH sensor based on an edge plane pyrolytic graphite electrode. *Analyst*, 139(10), 2397-2403.
- 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.
- MINAM. (2010). La calidad del agua y la contaminación de aguas superficiales Retrieved junio 19, 2018, from <http://www.minam.gob.pe>
- Mohanty, U. (2011). Electrodeposition: a versatile and inexpensive tool for the synthesis of nanoparticles, nanorods, nanowires, and nanoclusters of metals. *Journal of applied electrochemistry*, 41(3), 257-270.
- Monteiro, J., Ivanova, Y. A., Kovalevsky, A., Ivanou, D., & Frade, J. (2016). Reduction of magnetite to metallic iron in strong alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 193, 284-292.
- Nicol, M. J. (1980). The anodic behaviour of gold. *Gold Bulletin*, 13(2), 46-55.
- Nidheesh, P., & Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination*, 299, 1-15.
- Nidheesh, P., Gandhimathi, R., Velmathi, S., & Sanjini, N. (2014). Magnetite as a heterogeneous electro Fenton catalyst for the removal of Rhodamine B from aqueous solution. *Rsc Advances*, 4(11), 5698-5708.
- OPS/OMS. (2017). Las consecuencias de la contaminación ambiental: 1,7 millones de defunciones infantiles anuales, según la OMS Retrieved julio 7, 2018, from https://www.paho.org/per/index.php?option=com_content&view=article&id=3692:las

- consecuencias-de-la-contaminacion-ambiental-1-7-millones-de-defunciones-infantiles-anuales-segun-la-oms&Itemid=900
- Oturan, M. (2000). An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: application to herbicide 2, 4-D. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30(4), 475-482.
- Pasta, M., La Mantia, F., & Cui, Y. (2010). Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface. *Electrochimica Acta*, 55(20), 5561-5568.
- Pecora, R. (2000). Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids. *Journal of nanoparticle research*, 2(2), 123-131.
- Pérez, R. S., & Campos, V. M. (2015). Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para la remoción de arsénico del agua de consumo humano. *Tecnología en Marcha*, 28(3), 45-54.
- Posada, J. O. G., & Hall, P. J. (2016). Controlling hydrogen evolution on iron electrodes. *international journal of hydrogen energy*, 41(45), 20807-20817.
- Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S. D., Verhaege, M., & Verstraete, W. (2004). Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. *Appl. Environ. Microbiol.*, 70(9), 5373-5382.
- Rabaey, K., Lissens, G., Siciliano, S. D., & Verstraete, W. (2003). A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnology letters*, 25(18), 1531-1535.
- Revelo, D. M., Hurtado, N. H., & Ruiz, J. O. (2013). Celdas de combustible microbianas (CCMs): Un reto para la remoción de materia orgánica y la generación de energía eléctrica. *Información tecnológica*, 24(6), 17-28.
- Rico, Y., Elsner, C. I., & Bidegain, J. C. (2007). La voltamperometría de micropartículas en la diferenciación de óxidos y oxihidróxidos de hierro. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 62(3), 417-424.
- RuizMoreno, R., Martínez, A., Castro-Rodríguez, R., & Bartolo, P. (2013). Synthesis and characterization of citrate coated magnetite nanoparticles. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 26(3), 709-712.
- Russo, P., Acierno, D., Palomba, M., Carotenuto, G., Rosa, R., Rizzuti, A., & Leonelli, C. (2012). Ultrafine magnetite nanopowder: Synthesis, characterization, and preliminary use as filler of polymethylmethacrylate nanocomposites. *Journal of Nanotechnology*, 2012.
- Scott, K., & Yu, E. H. (2015). *Microbial electrochemical and fuel cells: fundamentals and applications*: Woodhead Publishing.
- Shebanova, O. N., & Lazor, P. (2003). Raman spectroscopic study of magnetite (Fe₃O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, 174(2), 424-430.
- Shen, L.-h., Bao, J.-f., Wang, D., Wang, Y.-x., Chen, Z.-w., Ren, L., . . . Yang, A.-q. (2013). One-step synthesis of monodisperse, water-soluble ultra-small Fe₃O₄ nanoparticles for potential bio-application. *Nanoscale*, 5(5), 2133-2141.
- Shim, K., Lee, W.-C., Park, M.-S., Shahabuddin, M., Yamauchi, Y., Hossain, M. S. A., . . . Kim, J. H. (2019). Au decorated core-shell structured Au@Pt for the glucose oxidation reaction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 278, 88-96.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of instrumental analysis*: Cengage learning.
- Slaughter, G., & Sunday, J. (2014). A membraneless single compartment abiotic glucose fuel cell. *Journal of Power Sources*, 261, 332-336.
- Slavov, L., Abrashev, M., Merodiiska, T., Gelev, C., Vandenberghe, R., Markova-Deneva, I., & Nedkov, I. (2010). Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(14), 1904-1911.
- Smith, R. E., Davies, T. J., Baynes, N. d. B., & Nichols, R. J. (2015). The electrochemical characterisation of graphite felts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 747, 29-38.

- Suppiah, D. D., & Hamid, S. B. A. (2016). One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 414, 204-208.
- Thapa, D., Palkar, V., Kurup, M., & Malik, S. (2004). Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. *Materials Letters*, 58(21), 2692-2694.
- Tian, J., Zhao, J., Olajuyin, A. M., Sharshar, M. M., Mu, T., Yang, M., & Xing, J. (2016). Effective degradation of rhodamine B by electro-Fenton process, using ferromagnetic nanoparticles loaded on modified graphite felt electrode as reusable catalyst: in neutral pH condition and without external aeration. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(15), 15471-15482.
- Tominaga, M., Shimazoe, T., Nagashima, M., & Taniguchi, I. (2005). Electrocatalytic oxidation of glucose at gold nanoparticle-modified carbon electrodes in alkaline and neutral solutions. *Electrochemistry Communications*, 7(2), 189-193.
- Trasatti, S., & Petrii, O. (1991). Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure and applied chemistry*, 63(5), 711-734.
- Verink Jr, E. (2011). Simplified procedure for constructing Pourbaix diagrams. *Uhlig's corrosion handbook*, 111-124.
- Wang, S., & Ye, B. (2008). Determination of Trace Manganese by Square-Wave Stripping Voltammetry. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 20(9), 984-988.
- Yang, W., Zhou, M., Cai, J., Liang, L., Ren, G., & Jiang, L. (2017). Ultrahigh yield of hydrogen peroxide on graphite felt cathode modified with electrochemically exfoliated graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(17), 8070-8080.
- Yang, W., Zhou, M., & Liang, L. (2018). Highly efficient in-situ metal-free electrochemical advanced oxidation process using graphite felt modified with N-doped graphene. *Chemical Engineering Journal*, 338, 700-708.
- Ye, J.-S., Liu, Z.-T., Lai, C.-C., Lo, C.-T., & Lee, C.-L. (2016). Diameter effect of electrospun carbon fiber support for the catalysis of Pt nanoparticles in glucose oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 283, 304-312.
- Yong, X.-Y., Gu, D.-Y., Wu, Y.-D., Yan, Z.-Y., Zhou, J., Wu, X.-Y., . . . Yong, Y.-C. (2017). Bio-Electron-Fenton (BEF) process driven by microbial fuel cells for triphenyltin chloride (TPTC) degradation. *Journal of hazardous materials*, 324, 178-183.
- Yu, F., Zhou, M., & Yu, X. (2015). Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H₂O₂ electro-generation without external aeration. *Electrochimica Acta*, 163, 182-189.
- Zhang, T., Zeng, Y., Chen, S., Ai, X., & Yang, H. (2007). Improved performances of E. coli-catalyzed microbial fuel cells with composite graphite/PTFE anodes. *Electrochemistry Communications*, 9(3), 349-353.
- Zhou, M., Oturan, M. A., & Sirés, I. (2018). *Electro-Fenton Process*. Singapore: Springer Nature.

ANEXO

Sección 1. Evaluación de capacidad de remoción de Fe₃O₄ NPs/GF_{oxi}

Para la evaluación de capacidad de remoción de iones manganeso, se utilizó fieltro de grafito modificado con nanopartículas de magnetita de 1 cm x 1 cm x 0.3 cm de área geométrica. Para diferenciar el efecto de remoción entre un proceso magnético o vía absorción, las pruebas se realizaron en fieltros de grafito modificados con nanopartículas de magnetita con un valor de magnetización de 52.18 emu g⁻¹ (Fe₃O₄) y fieltro de grafito sin modificar. Además, para la evaluación de capacidad de remoción, el proceso se realizó bajo los procesos convectivos de agitación y baño ultrasónico así como sin convección (inmersión). Se colocaron los electrodos dentro de los recipientes que contenían 50 mL de solución de estándar de Mn (II) con 0.5 ppm de concentración y se sumergieron durante 20 minutos aplicando los procesos de convección/inmersión antes mencionados. Posteriormente, se determinó la concentración de iones manganeso remanente por voltametría de redisolución anódica.

Determinación de Mn²⁺ por voltametría de redisolución anódica

Para la determinación de iones Mn, fue necesario un electrodo con película de Hg. Para esto, se generó una película de Hg *ex-situ* sobre un electrodo de carbón vítreo. Antes de realizar los ensayos, los electrodos fueron limpiados siguiendo el protocolo de limpieza ya descrito. La deposición electroquímica de Hg se realizó en una solución de electrólito soporte de 2 mmol L⁻¹ de Hg(NO₃)₂, el tiempo de deposición fue de 300 s, aplicando un potencial de -1.1 V bajo agitación constante. Posteriormente, se registró el voltagrama en un rango de potencial de -0.95 a -0.4 V versus Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L⁻¹), utilizando como contraelectrodo una barra de grafito. Los parámetros del pulso diferencial fueron: amplitud de pulso de 20 mV, una frecuencia de 40 Hz y un incremento de potencial de 5 mV. Se generó una película fresca de Hg para cada determinación de Mn.

Con la aplicación de pulso diferencial, se logró observar en la superficie del carbón vítreo la formación de una película blanca como evidencia la oxidación de Hg. En la **Figura A-1** se puede observar el pico de oxidación del Hg alrededor de -0.45 V, el cual coincide con estudios previos (Fischer & van den Berg, 1999). Además, se logró observar un aumento de corriente con una mayor cantidad de películas depositadas.

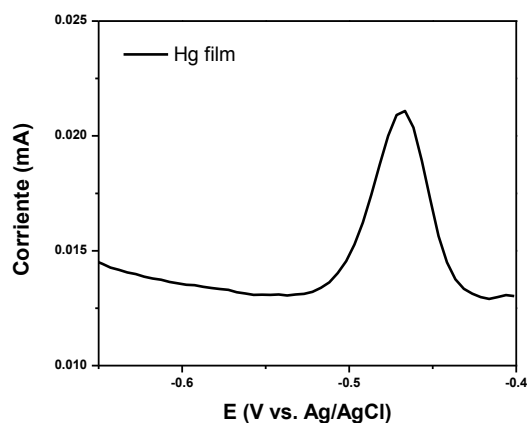


Figura A-1 Voltametría de barrido lineal de carbón vítreo con película de Hg en presencia de buffer H_3BO_4 a una velocidad de 100 mV s^{-1} vs Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}).

Para la determinación de Mn, la redisolución se llevó a cabo por pulso diferencial. La concentración de Mn en la muestra problema se calculó por el método de adición estándar. Se utilizó como electrólito soporte 40 mL de buffer H_3BO_3 0.2 mol L^{-1} ajustado a pH 8 con la adición de NaOH (Wang & Ye, 2008). El potencial de deposición aplicado fue de -1.5 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}) durante 20 s. El proceso se llevó a cabo bajo agitación constante. Se registró el voltograma en un rango de potencial de -1.75 a -1.45 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}) utilizando como contraelectrodo una barra de grafito. Además, se utilizó una amplitud de pulso de 20 mV , una frecuencia de 25 Hz y un incremento de potencial de 1 mV .

En la **Figura A-2** se muestra la voltametría de redisolución anódica para el cálculo de iones Mn remanentes en solución, no absorbidos por el electrodo de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GF}_{\text{oxi}}$, con una concentración inicial de 0.5 ppm de un estándar de Mn(II). Los voltagramas muestran que se produce una relación directa entre la concentración de Mn y la corriente generada. Los valores de coeficiente de regresión de Pearson se encuentran entre 0.965 y 0.995 , lo cual representa la precisión para la determinación de la concentración a través de este método. Adicionalmente, los resultados muestran la alta sensibilidad que posee el método, pues se obtiene una señal de corriente alrededor de $3 \mu\text{A}$ a concentraciones menores a 0.5 ppm . Por otro lado, se puede observar que el uso del electrólito H_3BO_3 , no interfiere en las mediciones, ya que no se produce ninguna señal de corriente significativa. En algunas determinaciones se observó un pequeño desplazamiento en el potencial de oxidación del Mn, a potenciales menos negativos. Estas diferencias se pueden deber el proceso de deposición de Mn^{2+} ($\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$) en el cual pueden aparecer algunos interferentes que impiden una buena acumulación de Mn^{2+} , como ciertos cationes y el hidrógeno producido (Wang

& Ye, 2008). También, este desplazamiento puede estar ocasionado por las diferencias en el espesor de las películas frescas de Hg, formadas sobre el carbón vítreo en cada medición.

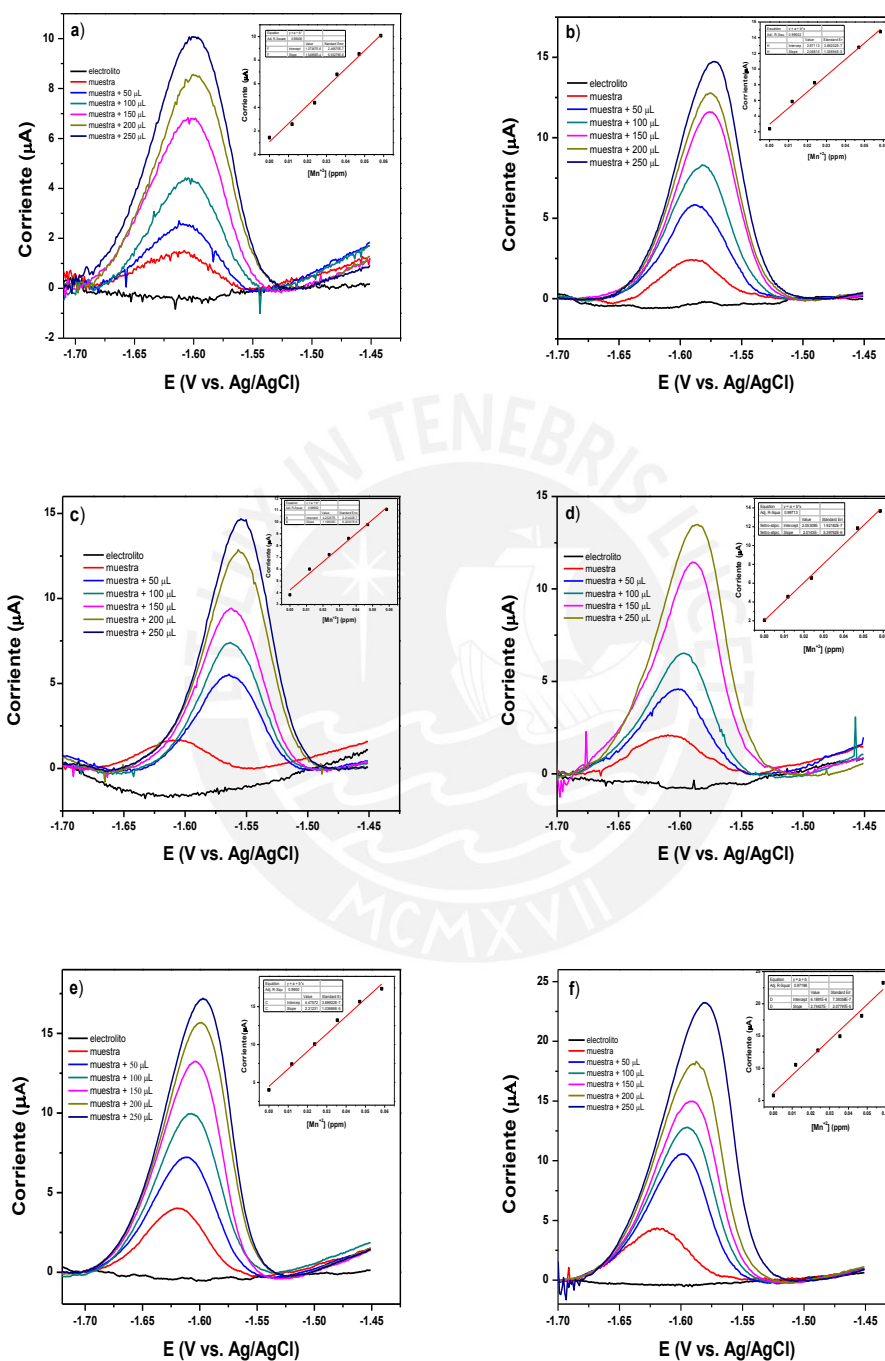


Figura A-2. Voltametría de redisolución de muestra remanente de Mn después del tratamiento con (a, c y e) Fe₃O₄/GF y (c, f, i) GF. En condiciones (a y b) agitación constante; (c y d) baño ultrasónico y (e y f) inmerso en solución a diferentes adiciones de Mn²⁺ de 10 ppm. Insertos: Regresión lineal de la dependencia de la concentración con la altura de pico de corriente.

En la **Figura A-2** se muestran los resultados para la remoción de iones Mn^{2+} atraídos magnéticamente por nanopartículas de Fe_3O_4 soportadas en fieltro de grafito. Los valores de remoción del fieltro de grafito sin modificar y modificado permitieron distinguir entre la remoción por absorción producida por la alta porosidad del electrodo y la remoción llevada a cabo por atracción magnética entre ambas especies. La inmersión del electrodo modificado en la solución de Mn^{2+} generó la atracción de 1.62×10^{-3} ppm cm^{-2} iones Mn^{2+} por área de electrodo, lo cual demuestra que las nanopartículas poseen un poder de atracción magnético con la capacidad de contribuir a la remoción de contaminantes acuosos con propiedades magnéticas como As y Mn. Entre las técnicas de convección aplicadas, se observa el uso de ultrasonido facilita una mayor remoción de iones Mn^{2+} , esto se puede deber a que se favorece el transporte de iones durante el proceso, logrando que un mayor número de iones se encuentren a corta distancia de la superficie del electrodo y, de este modo, producir la captura de iones Mn^{2+} . La aplicación de ultrasonido mejoró la remoción en un 18.1 % respecto al proceso sin convección. Mientras que, si bien la aplicación de agitación produce la movilidad de iones, este proceso no mejoró la remoción. Esto se puede deber a que la agitación pudo ocasionar el desprendimiento de las partículas de Fe_3O_4 de la superficie del electrodo, lo cual disminuye la atracción en la superficie del fieltro.

Tabla A-1. Resultados de concentración de remoción de iones Mn^{2+}

	<i>Concentración de Mn^{2+} (ppm)</i>		<i>Total de iones removidos por Fe_3O_4NPs/GF (ppm cm^{-2})</i>
	<i>Fe_3O_4NPs/GF</i>	<i>GF puro</i>	
<i>Baño ultrasónico</i>	0.2140	0.2932	1.62×10^{-3}
<i>Inmersión</i>	0.4065	0.4736	1.37×10^{-3}
<i>Agitación</i>	0.2744	0.3017	5.57×10^{-4}

Sección 2. Síntesis de partículas de Fe_3O_4 *: Se utilizó 100 mL de una solución precursora de sulfato de hierro heptahidratado 0.1 mol L^{-1} . La formación del precipitado se llevó a cabo con la adición gota a gota de NaOH 0.45 mol L^{-1} a la solución de hierro. El pH se monitoreó continuamente y el proceso finalizó a un pH 12. Durante la síntesis se usó un baño de agua para regular la temperatura a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, la solución se mantuvo en agitación constante a 1000 rpm. No se burbujeo N_2 .

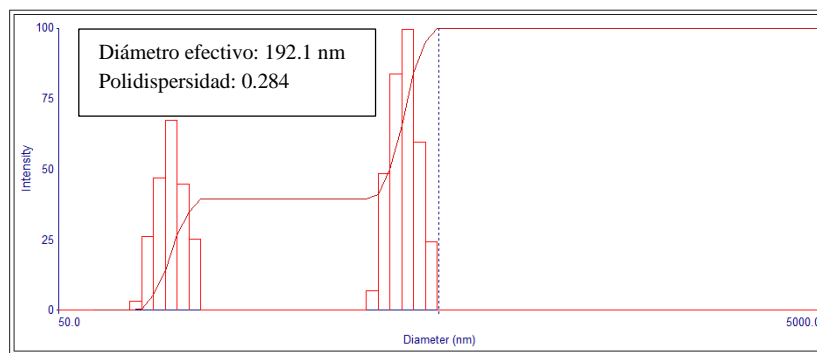


Figura A-3. DLS de partículas de Fe_3O_4^*

Sección 3. Estudio de electrodeposición de AuNPs sobre GC

Previo a los ensayos, se aplicó un barrido cíclico entre 0 a 1.1 V, utilizando una solución de $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ 0.11 mmol L^{-1} en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} como electrólito soporte, para la identificación del potencial de reducción del oro. Posteriormente, se realizó un voltagrama cíclico al carbón vítreo en una solución de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} en ambiente de N_2 .

En la **Figura A-4** se muestra el pico de reducción del Au (III) a Au(0) alrededor de 0.85 V, el cual produce la deposición de nanopartículas de oro sobre la superficie del carbón vítreo. Además, se observa que para el primer ciclo la corriente de reducción es mayor que para los barridos siguientes. Este resultado es coherente con la termodinámica que predice una menor variación de energía cuando se deposita partículas oro sobre una superficie que ya contiene oro que depositar sobre carbón (Hezard et al., 2012).

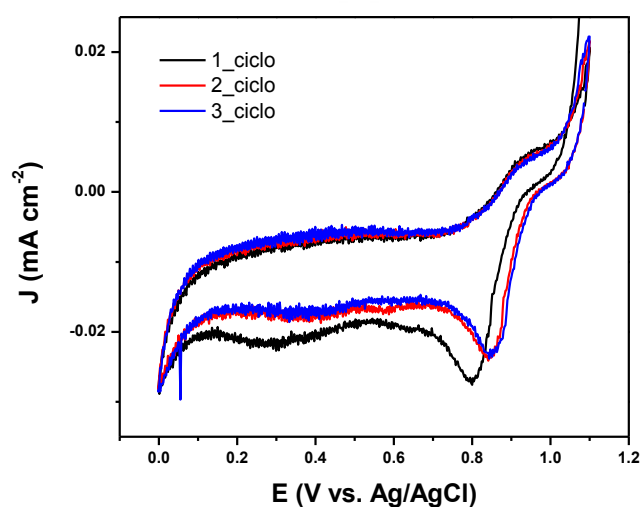


Figura A-4. Voltametría cíclica de carbón vítreo en una solución de $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ a 0.11 mmol L^{-1} y H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a una velocidad de 10 mVs^{-1} vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3.5 mol L^{-1}).

Asimismo, el desplazamiento en el potencial de reducción en 0.05 V que se produce a partir del segundo barrido, se puede asociar a la diferencia de conductividad entre ambas superficies. Por consiguiente, es mucho más fácil producir la reducción sobre una película de oro que sobre la superficie de carbón vítreo, en el cual se ejerce un cierto impedimento de polarización. Se determinó que un potencial adecuado para la generación de nanopartículas es en 0.9 V, ya que se espera que la energía aplicada sea la suficiente para iniciar la nucleación y crecimiento de las partículas, pero manteniendo un control en el tamaño.

Caracterización de Au/GF por Voltametría Cíclica

La caracterización del electrodo se llevó a cabo a través de voltametría cíclica. Se midió el potencial redox del oro depositado en una solución de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} . La **Figura A-5** muestra el potencial de reducción alrededor de 0.95 V vs. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}), el cual es característico para el oro. Sin embargo, no se logra observar el pico de oxidación para el oro policristalino en 1.2 Vs. Ag/AgCl/KCl (sat) (Burke & Nugent, 1997). Esto se puede deber a la mínima cantidad de oro depositado en la superficie. Estos resultados demuestran que se logró depositar partículas de oro y que se mantienen estables en la superficie del fieltro, ya que el valor de la densidad de corriente no cambia significativamente.

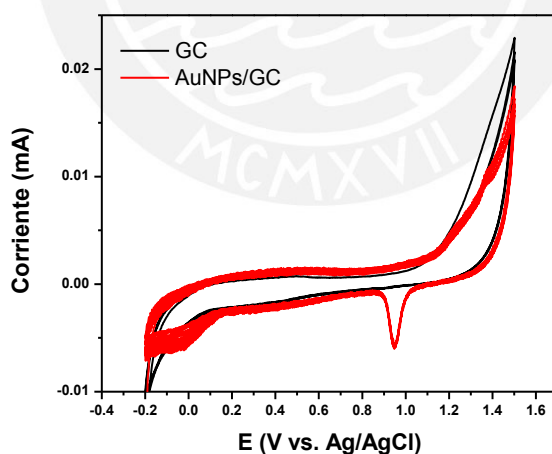


Figura A-5. Voltametría cíclica de carbón vítreo con partículas de oro (Au/GC) en presencia de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} como electrolito soporte, obtenido a una velocidad de 10 mVs^{-1} vs Ag/AgCl/KCl (3.5 mol L^{-1}).

Sección 4. Determinación gráfica de la corriente de intercambio (i). La corriente de intercambio puede determinarse gráficamente trazando dos rectas tangentes para ambas regiones,

que representan la oxidación y reducción del proceso. La intersección de ambas rectas representa la corriente de intercambio, mientras que las distancias entre el punto de intersección de cada rama y la recta paralela al eje, que cruza el punto de intersección, representan respectivamente a los coeficientes de transferencia anódico y catódico α_a y α_c . Se utilizó el software Autolab-Nova 2.0, y el ajuste de las rectas se realizó considerando un valor de chi-cuadrado cercano a 0.

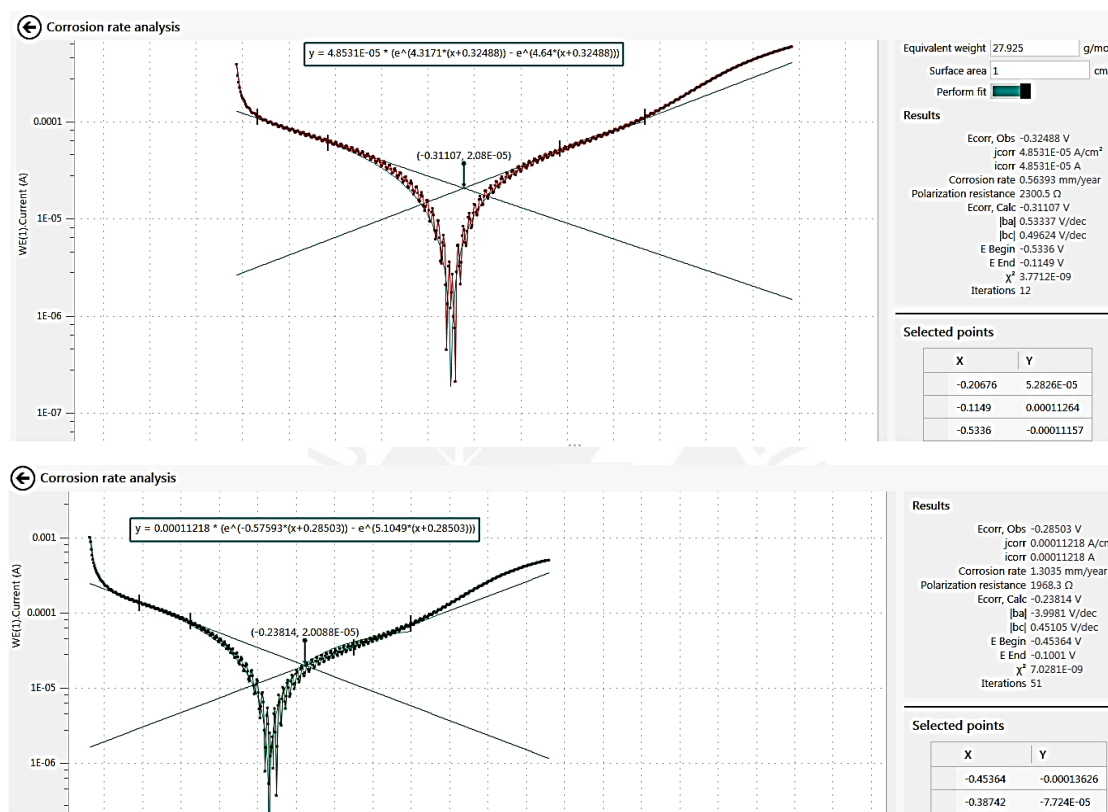


Figura A-6. Curva Tafel para electrodo de AuNPs/GF fabricado durante 30 s de deposición.

Sección 5. DRX de electrodo AuNPs/GF_{oxi}. Se analizó por DRX a la muestra de fieltro de grafito activado antes y después de ser usado como electrodo para la catálisis de la oxidación de glucosa. Para el análisis, el electrodo AuNPs/GF_{oxi} se colocó en un sistema de tres electrodos que contenía 10 mmol L⁻¹ glucosa y 0.1 mol L⁻¹ KOH, y se burbujeó con N₂ durante 5 min. Posteriormente, se aplicaron 3 barridos cíclicos en un rango de potencial de -0.6 a 0.8 V vs. Ag/AgCl/KCl(3.5 mol L⁻¹) a una velocidad de 100 mV s⁻¹. La muestra fue retirada de la celda y se secó en una cámara de flujo de aire laminar para su posterior análisis en DRX.

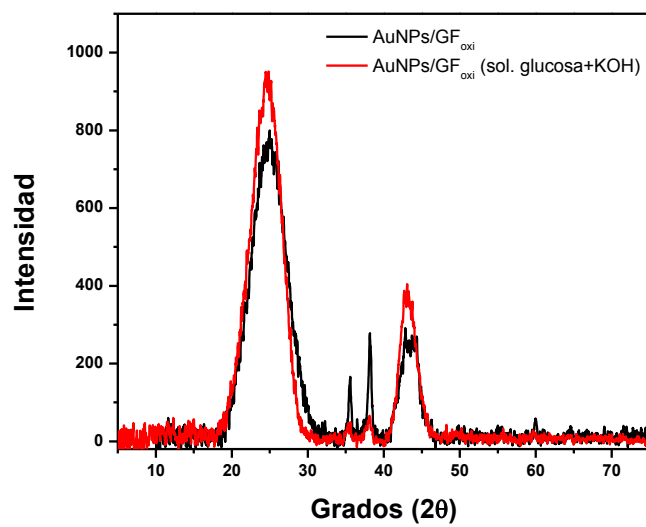


Figura A-6. Análisis por DRX para muestras de AuNPs/GF_{oxi} antes y después de usarse como ánodo para la catálisis de la oxidación de la glucosa.

