

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE FIELTRO DE GRAFITO CON
NANOALEACIONES DE Cu y Ag PARA APLICACIONES EN PROCESOS
ELECTRO-FENTON**

TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGISTER EN QUÍMICA

AUTOR:

FERNANDO GRANDEZ ARIAS

ASESOR:

MAYNARD JORGE KONG MORENO

Lima-Perú,

Agosto del 2017

Dedico este trabajo a mis padres y a mi hermano, ya que con su constante esfuerzo y cariño me han enseñado de una manera simple lo que necesito para superar cualquier reto.

Asimismo cada una de las personas de las cuales aprendí mucho y que con su ayuda hicieron posible la realización de este proyecto.

Finalmente agradezco al programa CIENCIA ACTIVA de CONCYTEC y a los programas de Maestría en Universidades Peruanas. Al convenio 035-2015 FONDECYT, por haber financiado mis estudios en el programa de Maestría en Química de la PUCP

I. RESUMEN

En la presente tesis de maestría se reporta la preparación, caracterización y evaluación de electrodos de fieltro de grafito modificados con nanoaleaciones de Cu-Ag (NPs Cu-Ag), para su aplicación en procesos electro Fenton. El fieltro de grafito fue caracterizado mediante voltametría cíclica (VC), para evaluar su comportamiento electroquímico, encontrándose una mejor eficiencia al ser activado en un rango de voltaje de -2 a 2 V. Los electrodos activados fueron tratados mediante electro oxidación en presencia de HNO₃ 1 M y luego se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Los electrodos tratados fueron modificados mediante la deposición de NPs Ag, Cu y Cu-Ag, en medio ligeramente ácido, mediante el método de amperometría de pulso diferencial (DPA). La presencia de las NPs se confirmó mediante análisis por UV-vis de reflectancia difusa. El análisis estructural y morfológico se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM). La evaluación de los electrodos en procesos Fenton se llevó a cabo mediante la determinación de la cantidad de H₂O₂ producida luego de 1 h de tratamiento, a valores de pH de 3, 7 y 10 y empleando voltajes de -1, -2 y -3 V. Se encontró que a voltajes entre -1 y -2 V, los electrodos modificados para la producción de H₂O₂ presentan una eficiencia por debajo de la de los electrodos tratados con HNO₃, y que a -3 V, la eficiencia de los electrodos activados se multiplica solo por un factor 1,4 (40 %), mientras que la de los electrodos modificados se multiplica por factores entre 3 – 8,7, dependiendo de la relación Cu:Ag y del pH. Finalmente se determinó que es posible modificar el pH al cual se produce la máxima cantidad de H₂O₂, variando la proporción molar Cu:Ag.

Palabras clave: Nanoaleaciones, fieltro de grafito, amperometría de pulso diferencial, eficiencia, proporción molar.

I. ABSTRACT

In the present Master Degree thesis it is reported the preparation, characterization and evaluation of graphite felt electrodes modified with Cu-Ag nanoalloys (Cu-Ag NPs), for applications in Fenton processes. The graphite felt was characterized by cyclic voltammetry (CV) in order to study its electrochemical behaviour, and it was found that it yielded better efficiency when activated in a voltage range of -2 to 2 V. The activated electrodes were treated by electro oxidation in presence of HNO₃ 1 M and thereafter they were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The treated electrodes were modified by the deposition of Ag, Cu and Cu-Ag NPs in neutral media by means of the differential pulse amperometry method (DPA). The presence of those NPs was confirmed by diffuse reflectance UV-vis spectroscopy. The structural and morphological analysis was carried out by X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM). As for the production of H₂O₂ after 1 h of its electro-generation, at pH values of 3, 7 and 10, and using voltages of -1, -2 and 3 V, it was found that at voltages between -1 and -2 V, the efficiency for producing H₂O₂ was lower for the modified electrodes than for the electrodes treated by electro-oxidizing in HNO₃; and that at -3 V, the efficiency of the treated electrodes is multiplied by a factor of 1,4 (40 %), while that of the modified electrodes is multiplied by factors between 3 – 8,7, depending on the Cu: Ag ratio and pH. Finally, it was determined that the pH value at which the maximum amount of H₂O₂ is produced can vary according to the molar ratio Cu:Ag in these NPs.

Keywords: Nanoalloys, graphite felt, differential pulse amperometry, efficiency, molar ratio.

INDICE

| | |
|--|----|
| I. RESUMEN | 1 |
| I. ABSTRACT | 2 |
| II. OBJETIVOS | 5 |
| III. INTRODUCCIÓN | 10 |
| IV. MARCO TEÓRICO..... | 12 |
| IV.1 Nanopartículas de plata | 12 |
| IV.2 Nanopartículas de cobre | 15 |
| IV.3 Procesos de oxidación avanzada..... | 19 |
| IV.3.1 Proceso Fenton | 19 |
| IV.3.2 Filtro de grafito | 21 |
| IV.4 Técnicas de caracterización | 22 |
| IV.4.1 Espectroscopia UV-vis | 22 |
| IV.4.2 Voltametría cíclica..... | 24 |
| IV.4.3 Difracción de rayos X (DRX)..... | 26 |
| IV.4.4 Fluorescencia de Rayos X (FRX)..... | 27 |
| IV.4.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)..... | 32 |
| IV.4.6 Espectroscopia infrarroja (IR)..... | 34 |
| V. HIPÓTESIS..... | 38 |
| VI. SECCIÓN EXPERIMENTAL | 39 |
| VI.1 Descripción del material y el equipo utilizado..... | 39 |
| VI.1.1 Materiales y reactivos | 39 |
| VI.1.2 Equipos..... | 39 |
| VI.2 Metodología..... | 40 |
| VI.3 Caracterización del filtro de grafito | 41 |
| VI.4 Electrodeposición de NPs Ag | 42 |
| VI.5 Electrodeposición de NPs Cu | 43 |
| VI.6 Electrodeposición de nanoaleaciones Cu-Ag..... | 43 |
| VI.7 Producción de H ₂ O ₂ | 44 |
| VI.8 Caracterización de los electrodos | 45 |
| VII. RESULTADOS | 47 |
| VII.1 Caracterización del filtro de grafito | 47 |
| VII.1.1 Caracterización por voltametría cíclica..... | 47 |
| VII.1.2 Caracterización por FT-IR | 50 |
| VII.2 Espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa..... | 52 |
| VII. 3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)..... | 55 |

| | |
|---|----|
| VII.4 Análisis composicional por EDS..... | 58 |
| VII.5 Difracción de Rayos X (DRX)..... | 61 |
| VII. 4 Producción de H ₂ O ₂ | 63 |
| VIII. DISCUSION DE RESULTADOS..... | 66 |
| VIII.1 Síntesis..... | 66 |
| VIII.1.1 Efecto del pH:..... | 66 |
| VIII.1.2 Presencia de agentes estabilizantes y antioxidantes..... | 67 |
| VIII.1.3 Efecto del potencial de deposición..... | 67 |
| VIII.1.4 Efecto de la relación molar Cu:Ag..... | 68 |
| VIII.1.5 Efecto del tiempo de deposición..... | 68 |
| VIII.1.6 Efecto del tiempo de residencia..... | 68 |
| VIII.2 Caracterización de los electrodos..... | 69 |
| VIII.3 Espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa..... | 70 |
| VIII.4 Microscopía electrónica de barrido..... | 72 |
| VIII.5 Análisis composicional por EDS..... | 73 |
| VIII.6 Difracción de rayos X..... | 74 |
| VIII.7 Producción de H ₂ O ₂ | 75 |
| IX. CONCLUSIONES..... | 76 |
| X. RECOMENDACIONES..... | 76 |
| XI. REFERENCIAS BIBLOGRÁFICAS..... | 77 |
| XII. ANEXO..... | 86 |
| XII.1 Anexo 1: Optimización del proceso de síntesis..... | 86 |

II. OBJETIVOS

GENERAL

- i. Modificar y caracterizar electrodos de fieltro de grafito mediante la electrodeposición de nanoaleaciones de Cu y Ag y evaluar su eficiencia para la producción de H_2O_2 .

ESPECÍFICOS

- i. Electrodepositar nanoaleaciones de Cu y Ag sobre electrodos de fieltro de grafito, a partir de soluciones acuosas de $AgNO_3$ y $Cu(NO_3)_2$, usando el método de doble pulso potencioestático.
- ii. Optimizar el proceso de deposición de NPs Cu-Ag mediante variaciones del pH, concentraciones relativas de los precursores de plata y cobre, presencia de un agente estabilizante y antioxidante, voltaje aplicado y tiempo de deposición.
- iii. Caracterizar los electrodos modificados mediante espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa, voltimetría cíclica, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X (DRX).
- iv. Evaluar la eficiencia del electrodo modificado para la reducción de O_2 y la consecuente producción de H_2O_2 , mediante el monitoreo por permanganometría.

LISTADO DE ABREVIATURAS

| Abreviatura | Nombre completo |
|--------------------------|--|
| AC | Ácido cítrico |
| AFM | Microscopía de fuerza atómica |
| BSE | Electrones retrodispersados |
| COP | Compuesto orgánico persistente |
| DRX | Difracción de rayos X |
| EDS/EDAX/EDX | Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva |
| EG | Etilenglicol |
| ERSM | Espectroscopia Raman de superficie mejorada |
| ESEM | Microscopía electrónica de barrido a condiciones ambientales |
| FRX | Fluorescencia de rayos X |
| FRX-ED | Fluorescencia de rayos X de energía dispersiva |
| FRX-LOD | Fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva |
| FT-IR | Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier |
| IR, IRC, IRM, IRL | Infrarrojo; infrarrojo cercano, medio y lejano. |
| NPs | Nanopartículas |
| NPs Ag | Nanopartículas de plata |
| NPs Cu | Nanopartículas de cobre |
| NPs Cu-Ag | Nanoaleaciones de cobre y plata |
| PAN | Poliacrilonitrilo |
| PEOA | Proceso electroquímico de oxidación avanzada |
| POA | Proceso de oxidación avanzada |
| PVP | Polivinilpirrolidona |
| RGO | Óxido de grafeno reducido |
| RPS | Resonancia del plasmón superficial |
| SE | Electrones secundarios |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| TEM | Microscopía electrónica de transmisión |
| VC | Voltametría cíclica |
| UV-vis | Ultravioleta-visible |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Solución precursora de nitrato de plata (izquierda) y solución coloidal NPs Ag (derecha) [25]..... | 13 |
| Figura 2. Espectro UV-vis de absorción de NPs esféricas de plata obtenidas con distintos agentes reductores [26]..... | 14 |
| Figura 3. Comparación del patrón de difracción de una muestra de NPs Ag con sistema FCC (a) con (b) el estándar JCPDS file No. 04-0783 [27]..... | 15 |
| Figura 4. Espectro de absorción UV-Vis típico de NPs Cu. Se observa la banda de RPS a aproximadamente 580 nm [33]..... | 17 |
| Figura 5. Difractograma de NPs Cu con sistema FCC. Se muestran los índices de Miller de las tres difracciones más intensas [34]..... | 17 |
| Figura 6. Difractograma simulado del estándar JCPDS, copper file No. 04-0836, de una muestra de polvo de cobre [35]..... | 18 |
| Figura 7. Micrografía SEM de nanopartículas de cobre depositadas sobre fieltro de grafito [31]..... | 18 |
| Figura 8. Esquema general de un espectrofotómetro UV [51]..... | 23 |
| Figura 9. Esquema general de un voltamograma [57]..... | 25 |
| Figura 10. Representación gráfica de la ley de Bragg [60]..... | 27 |
| Figura 11. Esquema general de un equipo de FRX [62]..... | 28 |
| Figura 12. Principales transiciones atómicas observadas en la fluorescencia de rayos X [64]... | 29 |
| Figura 13. Espectro típico de FRX-ED [66]..... | 31 |
| Figura 14. Espectro EDX de NPs Cu-Ag [67]..... | 32 |
| Figura 15. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido [69]..... | 33 |
| Figura 16. Espectro IR de una muestra de octano [75]..... | 36 |
| Figura 17. Activación de fieltros por voltametría cíclica..... | 41 |
| Figura 18. Deposición de NPs Cu-Ag sobre fieltro de grafito activado..... | 44 |
| Figura 19. Sistema para la generación de H ₂ O ₂ | 45 |
| Figura 20. Voltamograma del proceso de preactivación del fieltro de grafito. Se empleó una velocidad de barrido de 0.05 V/s..... | 47 |
| Figura 21. Voltamograma del proceso de activación del fieltro de grafito. Se empleó una velocidad de barrido de 0.05 V/s..... | 48 |
| Figura 22. Voltamograma del fieltro activado en la región de -1 a 1 V..... | 48 |
| Figura 23. Voltamogramas del fieltro activado, tratado a distintas concentraciones de HNO ₃ , de -1 a 1V. Se empleó una velocidad de barrido de 0.01 V/s..... | 49 |
| Figura 24. Voltamogramas del fieltro activado, tratado a distintas concentraciones de HNO ₃ , de -0.6 a 1.2 V. Se empleó una velocidad de barrido de 0.01 V/s..... | 49 |
| Figura 25. Espectro IR del fieltro sin activar..... | 50 |
| Figura 26. Espectro IR del fieltro activado..... | 50 |
| Figura 27. Espectro IR de fieltro modificado con NPs CuAg, con una relación molar Cu:Ag de 1:1..... | 51 |
| Figura 28. Espectro UV-vis de NPs Ag depositadas sobre fieltro de grafito activado..... | 52 |
| Figura 29. Espectro UV-vis de NPs Ag depositadas sobre fieltro de grafito activado..... | 52 |
| Figura 30. Espectro UV-vis de NPs Cu-Ag, en relación Cu:Ag de 1:1, depositadas sobre fieltro de grafito activado..... | 53 |
| Figura 31. Espectro UV-vis de NPs Cu-Ag, en relación Cu:Ag de 2:1, depositadas sobre fieltro de grafito activado..... | 53 |

| | |
|---|----|
| Figura 32. Espectro UV-vis de NPs Cu-Ag, en relación Cu:Ag de 1:2, depositadas sobre fieltro de grafito activado | 54 |
| Figura 33. Comparación de los espectros UV-vis de NPs Cu-Ag en con relaciones Cu:Ag de 1:1, 2:1 y 1:2..... | 54 |
| Figura 34. Estructura del fieltro sin activar | 55 |
| Figura 35. Estructura del fieltro activado..... | 55 |
| Figura 36. Fieltro modificado con NPs Ag | 56 |
| Figura 37. Fieltro modificado con NPs Cu | 56 |
| Figura 38. Fieltro modificado con NPs Cu-Ag (2:1) | 56 |
| Figura 39. Fieltro modificado con NPs Cu-Ag (5:1) | 57 |
| Figura 40. Análisis EDS del fieltro modificado con NPs Ag..... | 58 |
| Figura 41. Análisis EDS del fieltro modificado con NPs Cu..... | 59 |
| Figura 42. Análisis EDS del fieltro modificado con NPs CuAg, obtenidas a partir de una solución con una relación molar Cu:Ag de 2:1 | 59 |
| Figura 43. Análisis EDS del fieltro modificado con NPs CuAg, obtenidas a partir de una solución con una relación molar Cu:Ag de 5:1 | 60 |
| Figura 44. Difractograma del fieltro de grafito | 61 |
| Figura 45. Difractograma de la muestra de NPs Ag | 61 |
| Figura 46. Difractograma de la muestra de NPs Cu | 62 |
| Figura 47. Difractograma de la muestra de NPs Cu@Ag..... | 62 |
| Figura 48. Concentración de H ₂ O ₂ en función del pH, a un voltaje de -1 V (vs Ag/AgCl), luego de una hora de tratamiento..... | 64 |
| Figura 49. Concentración de H ₂ O ₂ en función del pH, a un voltaje de -2 V (vs Ag/AgCl), luego de una hora de tratamiento..... | 64 |
| Figura 50. Concentración de H ₂ O ₂ en función del pH, a un voltaje de -3 V (vs Ag/AgCl), luego de una hora de tratamiento..... | 64 |
| Figura 51. Concentración de H ₂ O ₂ en función del pH, a un voltaje de -3 V (vs Ag/AgCl), luego de una hora de tratamiento..... | 65 |

INDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Rangos de las 3 regiones del espectro infrarrojo, en longitud de onda y número de onda [72] | 36 |
| Tabla 2. Especificaciones técnicas del fieltro de grafito utilizado [76] | 39 |
| Tabla 3. Composición elemental del fieltro modificado con NPs Ag | 58 |
| Tabla 4. Composición elemental del fieltro modificado con NPs Cu | 59 |
| Tabla 5. Composición elemental del fieltro modificado con NPs Cu-Ag, obtenidas a partir de una solución con una relación molar Cu:Ag de 2:1 | 60 |
| Tabla 6. Composición elemental del fieltro modificado con NPs Cu-Ag, obtenidas a partir de una solución con una relación molar Cu:Ag de 5:1 | 60 |
| Tabla 7. Concentración de H ₂ O ₂ (ppm) producido luego de una hora de tratamiento, a distintos voltajes y valores de pH | 63 |
| Tabla 8. Resumen de las condiciones óptimas para la modificación de los electrodos de fieltro de grafito | 69 |
| Tabla 9. Listado de algunas energías de emisión de FRX para Cu y Ag | 73 |
| Tabla 10. Variables en el estudio del efecto del pH | 86 |
| Tabla 11. Variables en el estudio de la presencia de agentes estabilizantes y antioxidantes | 86 |
| Tabla 12. Variables en el estudio del tiempo de deposición | 87 |
| Tabla 13. Variables en el estudio del efecto de la relación molar Cu:Ag | 87 |
| Tabla 14. Variables en el estudio del efecto del potencial de deposición | 87 |
| Tabla 15. Variables en el estudio del efecto del tiempo de residencia | 88 |

III. INTRODUCCIÓN

La ineficiencia de los métodos convencionales de tratamiento de aguas para destruir contaminantes orgánicos recalcitrantes (otra forma de referirse a los compuestos orgánicos persistentes o COPs) ha impulsado la búsqueda de métodos más potentes para tal fin. En ese contexto, los métodos electroquímicos han recibido especial atención como una alternativa para la solución de dicho problema, siendo el motivo de ello su compatibilidad con el medio ambiente, la cual se debe a que la principal especie reactiva involucrada, el electrón, es completamente “limpio” [1]. La electroquímica ofrece además otras ventajas como su versatilidad, alta eficiencia energética, susceptibilidad de automatización y seguridad (debido a que se opera a condiciones suaves). Sin embargo, tratamientos tradicionales como la electrocoagulación, electrofloculación, reducción electroquímica y electrocloración, solo remueven parcialmente los COPs y/o dan como resultado productos secundarios peligrosos.

Desde hace ya varios años, los procesos de oxidación avanzada (POA) han atraído mucho el interés de diversos grupos de investigación, debido a que constituyen métodos eficientes para la remoción de COPs del agua [2, 3]. Al respecto, los POA son métodos químicos, fotoquímicos o electroquímicos ambientalmente amigables, cuya característica común es la producción in situ del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) como principal agente oxidante. El POA más conocido es el Fenton [4], proceso en el que una mezcla de Fe^{2+} y H_2O_2 (Reactivo Fenton) es usada para degradar COPs y materia orgánica en general. El poder oxidativo de este proceso puede ser mejorado mediante la exposición del efluente frente a luz UV (método foto Fenton) [5], luz solar (Foto Fenton solar) [6], o combinándolo con procesos electroquímicos, dando como resultado lo que se denominan procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs) [7]. Los PEOAs son tratamientos electroquímicos basados en la destrucción de COPs en el ánodo o en el uso del reactivo Fenton, generado completa o parcialmente en los electrodos. Entre los PEOAs, el más conocido es el proceso electro Fenton, en el cual se genera H_2O_2 en el cátodo, mediante suministro constante de O_2 o aire, mientras se agrega un catalizador (normalmente Fe^{2+} , Fe^{3+} u óxidos de hierro) al efluente. Adicionalmente se han reportado métodos electro Fenton combinados tales como la peroxi-coagulación [8],

fotoelectro-Fenton [9], fotoelectro-Fenton solar [10], fotoperoxi coagulación [8], sonoelectro-Fenton y generación catódica de Fe^{2+} , así como los procesos electro Fenton en los que el H_2O_2 es adicionado o producido indirectamente, incluyendo en este caso al método Fered-Fenton [11], peroxidación electroquímica [12], tratamiento anódico Fenton [13], etc. En los PEOAs la capacidad de electrogeneración de H_2O_2 en el cátodo y su acumulación en la solución se evalúa mediante su eficiencia de corriente, mientras que parámetros como la demanda química de oxígeno, carbono orgánico total, eficiencia instantánea de corriente y corriente de mineralización efectiva se usan para describir la tasa de degradación de los COPs.

Entre las variantes existentes del método electro Fenton, aquellas que implican la modificación del cátodo (normalmente para una mejora en la eficiencia de formación de H_2O_2) han despertado especial interés por la amplia gama de propiedades añadidas que se les puede dar a los electrodos usados en estos procesos, los cuales son principalmente de fieltro de grafito.

En base a lo expuesto en el párrafo anterior, es resaltante el hecho de que no se hayan reportado modificaciones de electrodos de fieltro de grafito con nanoaleaciones de Cu-Ag (NPs Cu-Ag), siendo que estos materiales poseen excelentes propiedades catalíticas y existen reportes de su capacidad para catalizar la reducción de oxígeno.

IV. MARCO TEÓRICO

IV.1 Nanopartículas de plata

Desde la antigüedad la plata ha sido utilizada medicamente por sus efectos antibacterianos y también como material ornamental por su característico brillo y belleza. Asimismo, debido a su estabilidad química, excelente conductividad y actividad bactericida, actualmente tiene un gran número de aplicaciones tanto en el ámbito industrial como el doméstico, siendo utilizada por ejemplo, en la fabricación de aleaciones (monedas, instrumentos musicales, recubrimientos metálicos, material odontológico, etc), baterías, dispositivos electrónicos y en la purificación del agua.

Cuando la plata se encuentra a escala nanométrica, su conductividad y actividad bactericida aumentan considerablemente (pero no así su estabilidad ya que se vuelve mucho más reactiva por el enorme aumento de su área superficial) y se puede observar además la aparición de nuevas propiedades ópticas, térmicas, eléctricas, magnéticas y químicas [14]. Estas propiedades hacen que las nanopartículas de plata (NPs Ag) tengan un alto potencial de aplicación en diversas áreas tecnológicas.

Entre las NPs de metales nobles, las de plata actualmente tienen una gran demanda por su aplicación en la industria electrónica [15], catálisis [16], en recubrimientos [17] y como aditivos para la elaboración de productos con características bactericidas [18] (plásticos, textiles, jabones, lavadoras, hidrogeles, etc). Sus propiedades ópticas también las hacen ideales para su aplicación en la espectroscopía Raman de superficie mejorada (ERSM) [19]. También son usadas como sensores moleculares [20], sensores biológicos [21] y en el transporte eficiente de fármacos [22]. Se ha reportado además el uso de estas NPs en la modificación o funcionalización de electrodos usados en celdas de combustible que requieren una alta eficiencia para la reducción del oxígeno, siendo este metal una alternativa para sustituir al platino. Así, los trabajos más relevantes que se tienen al respecto se basan en la modificación de electrodos de óxido de grafeno reducido (RGO) y se ha reportado que el rango de pH en el que pueden ser útiles va desde el neutro [23] hacia el básico [24].

Una aplicación cada vez más común es el uso de NPs Ag en la fabricación de materiales textiles con propiedades bactericidas, recubrimientos antimicrobianos, teclados antibacterianos, apósitos para heridas, y dispositivos biomédicos que ahora contienen NPs Ag que liberan continuamente un bajo nivel de iones de plata para proporcionar protección contra diversas bacterias. En la **figura 1** se muestra la diferencia entre la apariencia de una solución de nitrato de plata y una suspensión coloidal acuosa de NPs Ag.

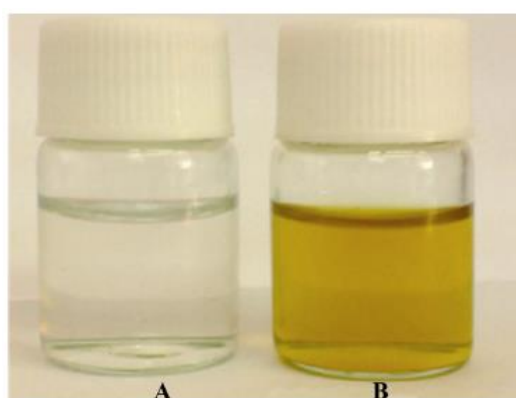


Figura 1. Solución precursora de nitrato de plata (izquierda) y solución coloidal NPs Ag (derecha) [25]

La caracterización de NPs Ag se realiza de manera rutinaria por DRX y espectroscopia UV-vis, mientras que los estudios de tamaño, distribución y morfología se llevan a cabo mediante microscopía SEM y TEM.

Los espectros UV- vis de absorción de las NPs Ag presentan una banda característica de RPS a aproximadamente 420 nm (**Fig. 2**). Sin embargo, la forma, posición e intensidad de la banda dependen de la forma, la distribución, el tamaño y el grado de agregación de las NPs.

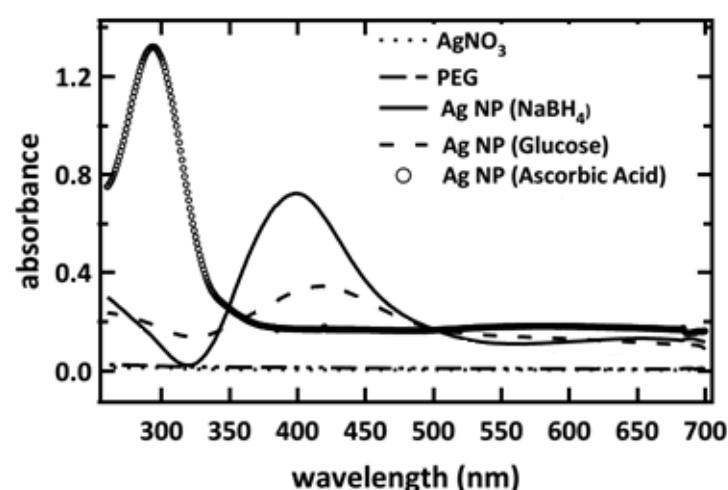


Figura 2. Espectro UV-vis de absorción de NPs esféricas de plata obtenidas con distintos agentes reductores [26]

Los difractogramas de las NPs Ag y los polvos de plata (**Fig. 3**) presentan los mismos picos a aproximadamente a $2\theta = 38,45^\circ; 44,48^\circ; 64,69^\circ; 77,62^\circ$ y $81,83^\circ$, correspondientes a los planos [111], [200], [220] y [311] y [222]. Sin embargo, los picos de los difractogramas de NPs Ag y de todas las partículas en general suelen estar más ensanchadas, debido a efectos propios de sus condición, es decir, acumulación de defectos en la superficie y distorsiones en su red cristalina, todo lo cual se traduce en una considerable acumulación de tensión en su estructura y en un escaso comportamiento cristalino. Tal condición hace que, en comparación con sus análogos macrométricos, las nanopartículas presenten un menor número de átomos que satisfagan la ley de Bragg. La suma de todos esos efectos provoca ensanchamientos en las líneas de difracción y, dependiendo de la forma de las nanopartículas, puede ocasionar desplazamientos considerables de la posición de los picos e incluso la ausencia de algunos, algo que suele ser común, ya que las NPs normalmente no muestran todos los picos de difracción de sus contrapartes macrométricas.

Lo expuesto en el párrafo anterior se puede entender de manera más simple al usar la ecuación de Scherrer.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ecu. IV.1})$$

Donde se puede ver que el promedio del tamaño de los cristales (τ) es inversamente proporcional a la anchura a media altura del pico de difracción asociado (β). Por tanto, resulta evidente que los efectos de ensanchamiento, desplazamiento y ausencia de picos de difracción son más intensos en NPs con tamaños entre 0.1 y 10 nm.

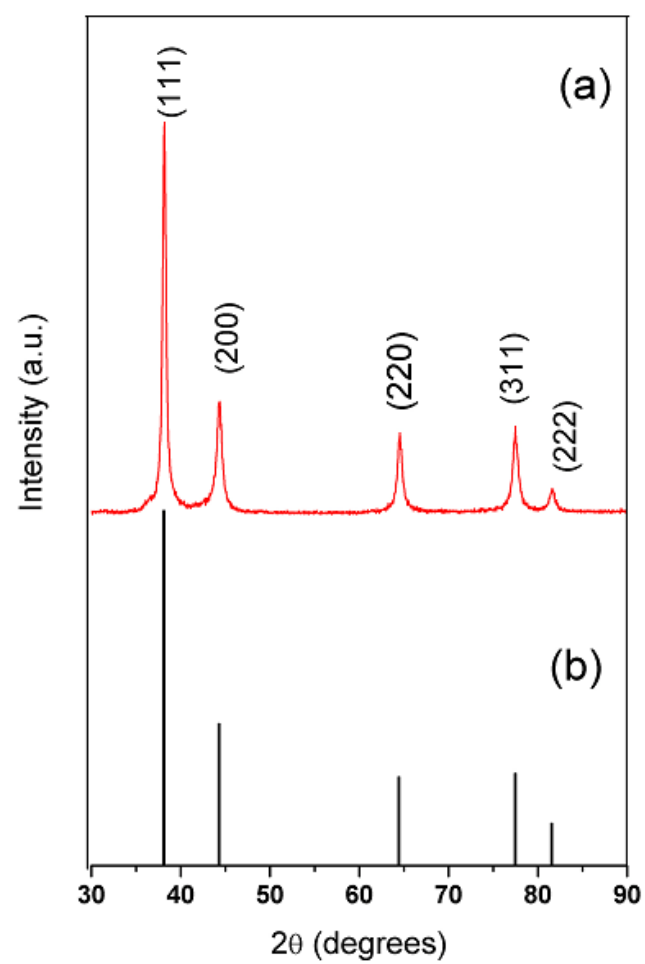


Figura 3. Comparación del patrón de difracción de una muestra de NPs Ag con sistema FCC (a) con (b) el estándar JCPDS file No. 04-0783 [27]

IV.2 Nanopartículas de cobre

El cobre, al igual que la plata, presenta alta conductividad térmica y eléctrica, lo cual lo hace un candidato perfecto para su aplicación en sistemas electrónicos y tintas conductoras [28]. Así, en los últimos años, las nanopartículas de cobre (NPs Cu) han atraído mucho el interés de diversos grupos de investigación (en comparación con las demás NPs metálicas) debido a que poseen propiedades muy útiles y similares a las de las NPs de oro y plata, pero a un menor costo. De esta manera, el cobre a nivel

nanométrico presenta propiedades catalíticas que pueden ser utilizadas para la reducción de oxígeno en electrodos modificados, a un menor precio que con NPs Ag. Sin embargo, las NPs Cu son altamente reactivas, lo cual hace que la principal dificultad de su síntesis sea la facilidad con la que tienden a oxidarse, formando Cu_2O y/o CuO durante y después de su preparación. Por ello, tal problema ha sido objeto de muchos estudios y diversos grupos de investigación han propuesto la estabilización de NPs Cu mediante la formación de aleaciones o con capas de moléculas orgánicas, materiales semiconductores y metales, por dar algunos ejemplos [29].

Actualmente las NPs Cu son utilizadas en diversas áreas de la industria y entre los principales usos que tienen estas se pueden nombrar los siguientes ejemplos [30]:

- Como agentes antibacteriales en textiles, plásticos y recubrimientos.
- Suplementos dietéticos de cobre con características de distribución eficiente.
- Fabricación de metales y aleaciones de alta resistencia.
- Blindaje contra la interferencia electromagnética (EMI).
- Fabricación de disipadores de calor y materiales con alta conductividad térmica.
- Catalizador eficiente de diversas reacciones químicas y para la síntesis de metanol y glicoles.
- Fabricación de tintas conductoras diseñadas para reemplazar a los metales nobles de alto costo, usados en la industria de la impresión electrónica.
- Recubrimiento conductor de metales y materiales no ferrosos.
- Aditivo lubricante nanometálico.

Al igual que en el caso de las NPs Ag, se ha reportado el uso de NPs Cu en la modificación de electrodos para la reducción de oxígeno en celdas de combustible, pudiéndose citar los trabajos de Wei y compañía, quienes modificaron electrodos de fieltro de grafito para aplicaciones en celdas de flujo redox de vanadio [31]; Liu y co-investigadores catalizaron la reducción de oxígeno utilizando grafeno modificado con puntos cuánticos de cobre [32].

La caracterización de NPs Cu se realiza normalmente por DRX y espectroscopia UV-vis. La caracterización morfológica se lleva a cabo por SEM y TEM. Los espectros UV- vis de estas NPs presentan una banda de RPS a aproximadamente 580 nm, aunque ello, al igual que para las NPs Ag, depende del medio y de la forma de las NPs (**Fig. 4**).

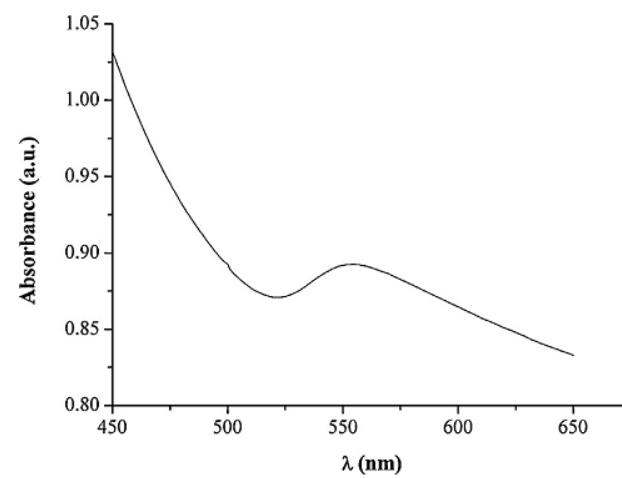


Figura 4. Espectro de absorción UV-vis típico de NPs Cu. Se observa la banda de RPS a aproximadamente 580 nm [33]

Los difractogramas de cobre nanoparticulado (**Fig. 5**) son muy parecidos a cualquier espectro de polvo de cobre (**Fig. 6**), solo que por lo regular (En realidad se presenta principalmente en NPs de 1 a 10 nm) presentan difracciones más anchas. Estos picos se presentan a valores de 2θ de aproximadamente $43,6^\circ$; $50,8^\circ$ y $74,4^\circ$.

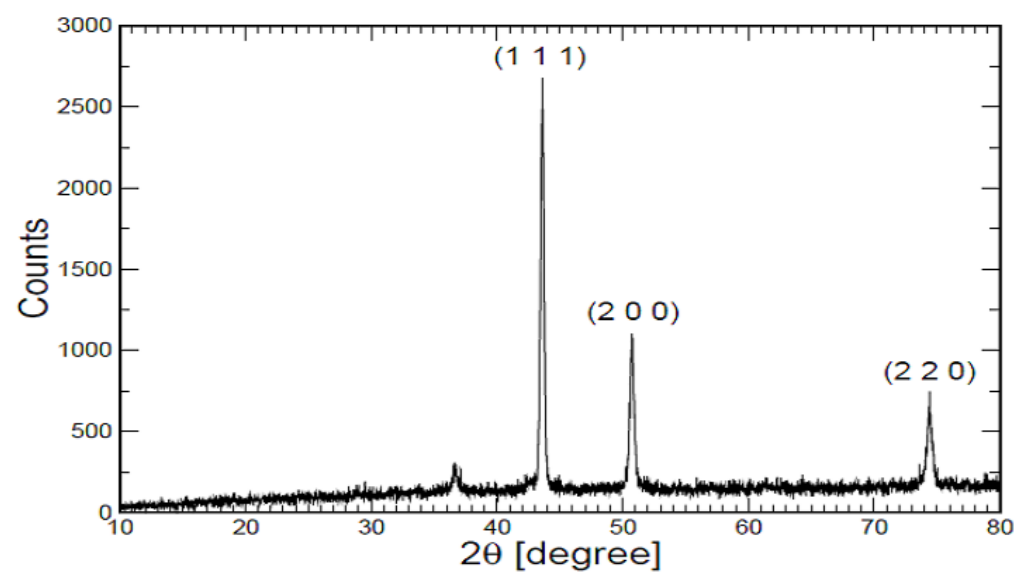


Figura 5. Difractograma de NPs Cu con sistema FCC. Se muestran los índices de Miller de las tres difracciones más intensas [34]

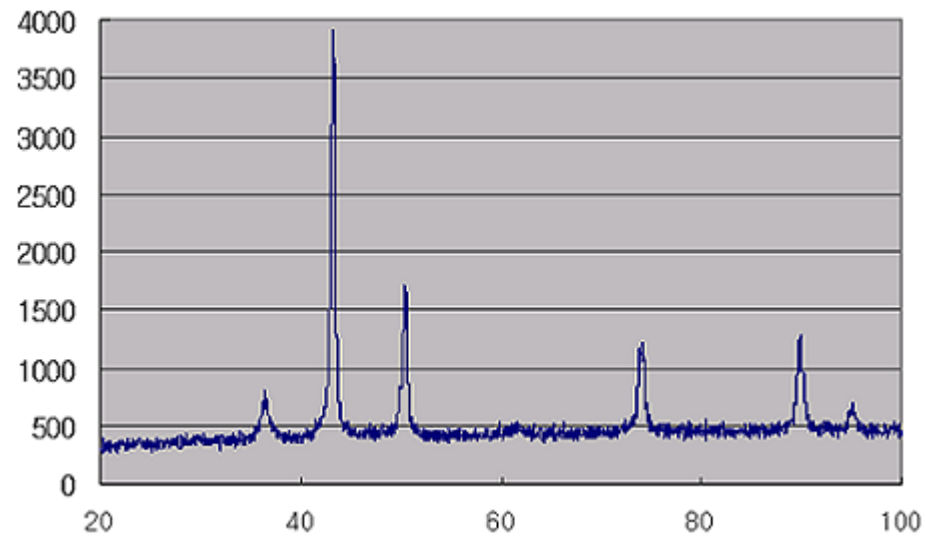


Figura 6. Difractograma simulado del estándar JCPDS, copper file No. 04-0836, de una muestra de polvo de cobre [35]

Las imágenes SEM sirven para estudiar la morfología y la distribución de tamaños de las NPs, ya sea que estén depositadas sobre algún sustrato o se encuentren en una suspensión coloidal, en cuyo caso se suele hacer es redispersar las NPs en acetona para luego colocar unas gotas de la suspensión en el portamuestra del equipo. En la **Figura 7** se muestra una imagen SEM de NPs Cu depositadas sobre fieltro de grafito.

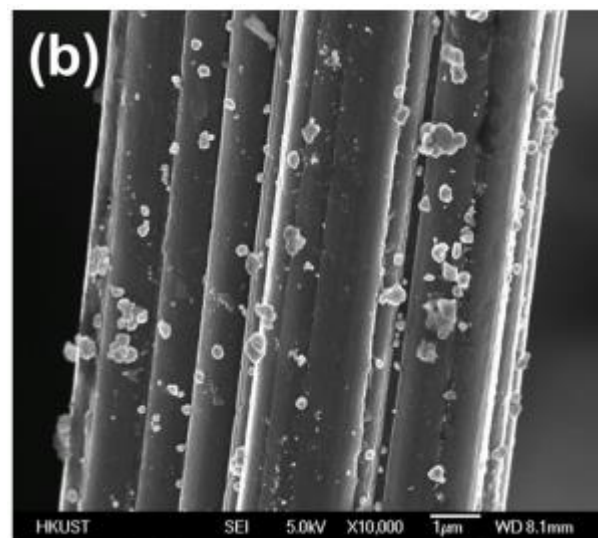


Figura 7. Micrografía SEM de nanopartículas de cobre depositadas sobre fieltro de grafito [31]

IV.3 Procesos de oxidación avanzada

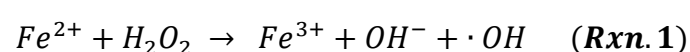
Se denominan procesos de oxidación avanzada (POA) a aquellos en los que se generan especies altamente reactivas como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), para el tratamiento de aguas. Tal concepto se puede extender a sistemas electroquímicos, en los que se define como aquellos procesos basados en la generación heterogénea de $\bullet\text{OH}$ en la superficie del ánodo. Los POA se aplican cuando las técnicas de oxidación convencionales son insuficientes debido a cinéticas lentas o a que los contaminantes son inertes frente a la oxidación química en medio acuoso o se oxidan parcialmente, formando por tanto subproductos estables con una mayor toxicidad.

El radical $\bullet\text{OH}$ es un agente oxidante no específico que reacciona con la mayoría de las moléculas orgánicas y biológicas a velocidades casi controladas por difusión, y que puede ser producido de forma química, fotoquímica o por medio de reacciones electroquímicas. Es el agente oxidante más fuerte ($E^\circ=2,8\text{V}$) luego del flúor ($E^\circ=3,0\text{V}$) y puede mineralizar diversos sustratos orgánicos, oxidándolos hasta CO_2 , agua e iones inorgánicos

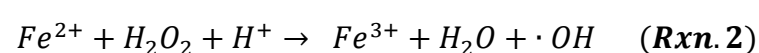
Además del tratamiento de aguas, los POA se aplican al tratamiento de suelos, desechos municipales, compuestos orgánicos volátiles, remediación del sedimento de ríos, producción de agua ultra pura y control de olor.

IV.3.1 Proceso Fenton

Es el POA más importante y consiste en la reacción entre H_2O_2 y Fe^{2+} (reactivo Fenton) en medio ácido para producir $\bullet\text{OH}$.



Ya que esta reacción se lleva a cabo en medio ácido (pH óptimo: 2.8-3.0), también puede escribirse como



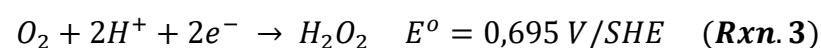
El poder oxidativo de este proceso puede ser mejorado, como ya se mencionó, mediante su combinación con procesos electroquímicos, dando como resultado lo que se denominan procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs) [7], los cuales se desarrollaron como una solución para la principal desventaja del sistema Fenton: el

rápido consumo de los reactivos. Los PEOAs son tratamientos electroquímicos basados en la destrucción de COPs en el ánodo o en el uso del reactivo Fenton, generado completa o parcialmente en los electrodos.

Entre los PEOAs, el más popular es el proceso electro Fenton, en el cual se genera H_2O_2 en el cátodo, mediante suministro constante de O_2 o aire, mientras se agrega un catalizador (normalmente Fe^{2+} , Fe^{3+} u óxidos de hierro) a la solución a tratar. Esto da como resultado un sistema complejo en el que se forman especies muy inestables como el radical superóxido $\bullet O_2$ y el radical hidropéroxido $\bullet OH_2$.

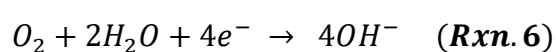
IV.3.1.1 Formación de H_2O_2

Al respecto de las condiciones de formación de H_2O_2 , se tiene que en medio ácido hay dos reacciones que se pueden llevar a cabo (Rxn. 3 y 4):



De dichas reacciones es la que involucra 2 electrones (Rxn. 3), la que se lleva a cabo preferencialmente en los procesos Fenton.

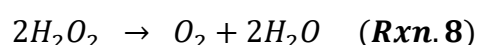
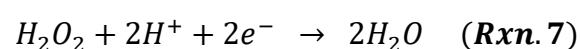
Por otro lado, en medio básico el O_2 se reduce a hidropéroxido (HO_2^-) por medio de la reacción 5, la cual ocurre preferencialmente con respecto a la reacción 6, que involucra la reducción a OH^- en un proceso de 4 electrones.



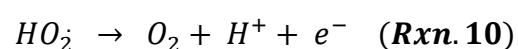
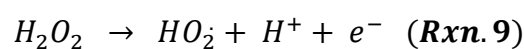
Por tanto, la formación de H_2O_2 en procesos electro Fenton está favorecida en medio ácido, si bien autores como Agladze [36] han sugerido que independientemente del medio, la reducción de O_2 da como resultado la formación de HO_2^- , y que la presencia de H_2O_2 en medio ácido se debe a la protonación de tal especie.

Cabe mencionar que además del pH del medio, la producción de H_2O_2 depende de factores como la configuración de la celda, las propiedades del cátodo y las condiciones de operación (voltaje, temperatura, etc). Así, tanto en medio ácido como en básico, existen reacciones parasitarias como la reducción del H_2O_2 en el cátodo (Rxn. 7) o la

(menos probable) desproporción de dicha especie en el seno de la solución (Rxn. 8), que reducen la eficiencia del proceso.



Asimismo, si es que se emplea un sistema de celdas no divididas, el peróxido producido en el cátodo puede reoxidarse a O_2 en el ánodo, mediante las reacciones 9 y 10. Por esta razón, en sistemas con celdas no divididas se suelen usar membranas que eviten el contacto del H_2O_2 con el ánodo.



En cuanto a las propiedades del cátodo, en procesos electro Fenton se prefieren usar electrodos tridimensionales como el fieltro de grafito (modificado) [37, 38], debido a su elevada área superficial y a que la solubilidad del O_2 en agua es muy baja, lo cual hace que se necesiten materiales que puedan proporcionar densidades de corriente adecuadas para aplicaciones prácticas.

IV.3.2 Filtro de grafito

El fieltro de grafito es un material derivado de diversas fibras poliméricas, y se obtiene mediante la carbonización y posterior grafitización de las mismas. Los polímeros más usados para su fabricación son el rayón y el poliacrilonitrilo (PAN). Al respecto, Zhong [39], en el año 1993, realizó un estudio comparativo del comportamiento electroquímico de fieltro de grafito basado en rayón y en PAN, encontrando diferencias considerables entre ambos. Tales diferencias se atribuyeron principalmente a la facilidad con la que las superficies de ambos materiales pueden formar grupos orgánicos oxidados, siendo predominante la formación de grupos carbonílicos (C=O) y grupos hidroxilo (C-O-H), en el fieltro de rayón y PAN respectivamente. Así, si bien el fieltro basado en PAN presenta una mejor actividad electroquímica, su resistencia a la formación de grupos C=O hace que su comportamiento electroquímico mejore poco luego de un tratamiento oxidativo. Por otro lado, el fieltro basado en rayón puede ser oxidado fácilmente y su actividad electroquímica puede mejorar considerablemente

luego de dichos tratamientos. De esta manera, se han propuesto diversas maneras para mejorar la actividad electroquímica de este material, todas destinadas a la formación de grupos carboxílicos o amida en su superficie. Así, es posible encontrar estudios en los que se ha recurrido a la electro oxidación [40], tratamientos térmicos [41], tratamientos con ácido [42], formación de grupos nitrogenados [43], modificación con metales [44][45] y modificación con grafeno [46], siendo esta última la forma de modificación más explorada actualmente.

El fieltro de grafito ha sido utilizado como electrodo tridimensional en diversos sistemas electroquímicos por su alta área superficial y por ser un material de bajo costo en comparación con otros basados en carbón, como el grafeno o su óxido. Así, existen numerosos reportes acerca de su utilización en celdas de flujo redox de vanadio [47], celdas de combustible de H_2/Br_2 [48] y sistemas Fenton, pudiéndose citar, al respecto de esto último, los trabajos de Zhou [38], quien propuso la oxidación y formación de grupos nitrogenados sobre la superficie de fieltro de grafito, mediante tratamientos con etanol y etanol/hidracina, encontrando finalmente una mejora de 160 % en la producción de H_2O_2 , con respecto al fieltro sin modificar; Liang y su equipo [49], quienes evaluaron la eficiencia de compósitos de fieltro de grafito con óxidos de diversos metales de transición (Fe, Co, Ce y Cu), para la degradación de anaranjado de metilo, encontrando mejores resultados para el compósito con Co; y Yang et al. [46], quienes modificaron fieltro de grafito con grafeno electroquímicamente exfoliado y negro de carbón, para evaluar su eficiencia en la producción de H_2O_2 .

IV.4 Técnicas de caracterización

IV.4.1 Espectroscopia UV-vis

Es una técnica que ofrece una relativamente sencilla y efectiva forma de identificar y cuantificar compuestos orgánicos e inorgánicos. Opera bajo el principio de la absorción de fotones que promueven a las moléculas a estados excitados y, por tanto, es una técnica ideal para la determinación de propiedades electrónicas como la banda prohibida de un material [50]. Los espectrofotómetros UV por lo general tienen un diseño bastante sencillo y operan utilizando la ley de Lambert-Beer (**Fig. 8**).

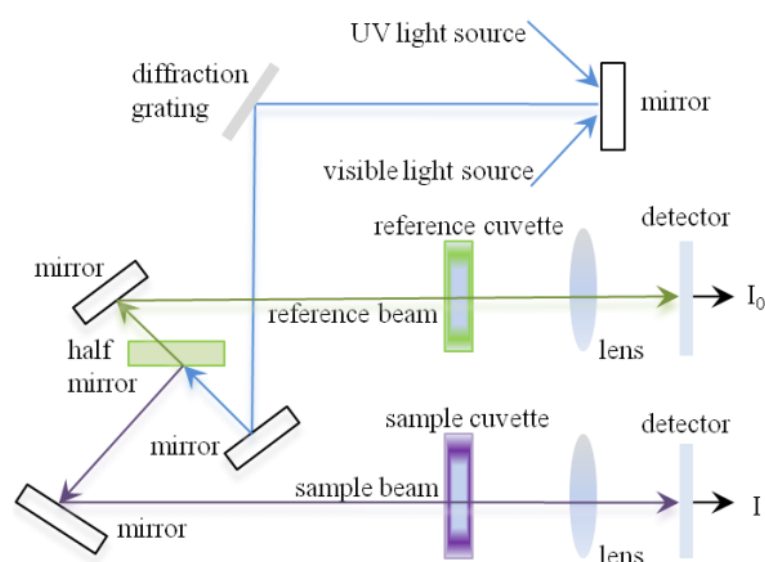


Figura 8. Esquema general de un espectrofotómetro UV [51]

Los análisis UV-vis pueden ser llevados a cabo en NPs metálicas dispersas en un solvente o inmersas en una matriz aislante. En tales casos la absorción de la radiación incidente tiene lugar debido al efecto de resonancia de plasmón superficial (RPS) de las NPs. Los plasmones superficiales son esencialmente ondas de luz atrapadas en la superficie debido a la interacción con los electrones libres del metal [52].

Cada tipo de NPs metálicas presenta una banda característica de RPS que aparece a una longitud de onda específica, la cual depende de la naturaleza del metal, la matriz, el tamaño de las NPs y la distribución de las mismas. Así, la absorción de fosfinas sobre NPs Ag, provoca el ensanchamiento de la banda y un desplazamiento hacia el azul. En el caso de NPs de oro protegidas con alcanotiolatos, un cambio en el índice de refracción del solvente causa un desplazamiento hacia el rojo [53]. Estos ejemplos muestran que la quimisorción, la desorción de ligandos y otras reacciones superficiales similares, también pueden afectar la forma y la posición de la banda de RPS.

Cabe notar que la fuerte banda de absorción de plasmón superficial de las NPs metálicas no se observa en los espectros de sus contrapartes macroscópicas.

Los espectros UV-vis pueden dar también información acerca de propiedades ópticas dependientes del tamaño, particularmente a escala nanométrica y atómica. Esto se puede observar como ensanchamientos de las bandas y/o desplazamientos de las

mismas. Cuando el tamaño de las NPs aumenta, el máximo de absorción se desplaza hacia longitudes de onda mayores y el ancho de banda crece [52].

En el caso específico de las NPs tipo aleación o nanoaleaciones de metales, los espectros UV-vis muestran por lo general una única banda de RPS, situada entre las longitudes de onda características de los plasmones de los metales que constituyen las NPs (lo cual depende a su vez del medio y de los demás factores ya mencionados antes). La longitud de onda a la que aparece la banda de RPS depende principalmente de la composición de las NPs, el grado de aleación entre los metales y la morfología de las partículas. Así, mientras mayor sea el porcentaje de uno de los metales, el plasmón estará desplazado hacia la posición característica de la banda de RPS de dicho metal. Por otro lado, si el grado de aleación no es suficiente o si los metales son inmiscibles en las proporciones designadas, lo que ocurre es una separación de fases, dando como resultado la aparición de dos bandas de RPS debido a la interacción de la radiación con las superficies separadas de los metales. En el caso de las NPs Cu-Ag, lo más común es observar una banda de RPS entre 400 y 580 nm, las posiciones características de las bandas para las NPs Ag y Cu, respectivamente.

Al respecto de los sistemas electroquímicos, cuando se llevan a cabo deposiciones de NPs, no es posible analizar las NPs obtenidas de manera convencional ya que no se encuentran en solución. En esos casos, ya que las técnicas de transmisión resultan inadecuadas para la investigación espectral de sustancias adsorbidas en superficies sólidas, se usa la espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa.

IV.4.2 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (VC) es una técnica de inversión de uso rutinario en estudios electroquímicos, en los que se usa para determinar sustancias electroactivas a niveles de concentración por debajo de los ppm y ha demostrado ser muy útil para obtener información acerca de reacciones complejas sobre los electrodos [54, 55]. Esta técnica además permite, en algunos casos, la identificación del estado de oxidación de las especies electroactivas.

La VC consiste en variar de una manera cíclica (entre dos valores designados por el operador de acuerdo a la naturaleza de la solución a analizar) el potencial de un

electrodo estacionario inmerso en una solución en reposo y medir la corriente resultante. Las velocidades de barrido pueden variar desde unos cuantos mV/s hasta cientos de V/s. La corriente en el electrodo de trabajo se mide en condiciones de difusión controlada y de transferencia de masa. Cuando un compuesto electroquímicamente activo está presente en la solución, se detecta un pico de corriente anódica a un potencial $E_{p,a}$, con una corriente de pico $I_{p,a}$. De manera similar, cuando se da el proceso inverso se observa un pico de corriente catódica a un potencial $E_{p,c}$, con una corriente de pico $I_{p,c}$, tal como se muestra en la **figura 9**. [54-57]

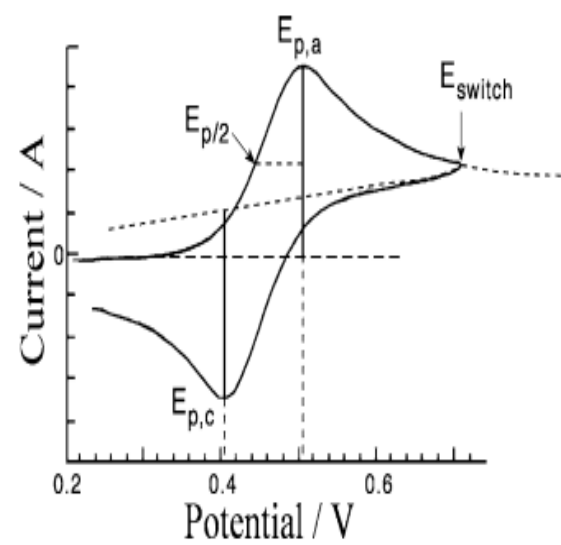


Figura 9. Esquema general de un voltamograma [57]

La magnitud del pico de corriente para la transferencia reversible de electrones viene dada por la ecuación de Randles [57]

$$I_p = 0.446nFAc \sqrt{\frac{nFvD}{RT}} \quad (\text{Ecu. IV.2})$$

Donde I_p es dependiente del número de electrones transferidos n , que difunden a la superficie del electrodo; F es la constante de Faraday, A el área del electrodo, c la concentración del analito en solución, R la constante del gas ideal, T la temperatura absoluta, v la velocidad de barrido y D , coeficiente de difusión.

La voltametría cíclica es una técnica excelente para estudiar la reactividad de nuevos materiales o compuestos que pueden brindar información sobre:

- El potencial en el ocurren los procesos de oxidación o reducción
- El estado de oxidación de la especie redox
- El número de electrones involucrados
- La velocidad de transferencia de electrones
- Los posibles procesos químicos asociados con la transferencia de electrones.
- Los efectos de adsorción, etc.

IV.4.3 Difracción de rayos X (DRX)

Es una técnica de rutina, utilizada en diversas áreas de la ciencia, para la caracterización de sólidos cristalinos y la determinación de su estructura. Cuando los rayos X interactúan con una fase cristalina, se genera un patrón de difracción como resultado de la interacción entre los rayos incidentes y la estructura atómica del sólido. Cada sólido cristalino tiene una estructura atómica única y por lo tanto tiene también un patrón de difracción único y característico. Estos patrones pueden ser usados como “huellas dactilares” para la identificación de fases cristalinas [58].

Una vez que el material es identificado, los patrones obtenidos se pueden utilizar para determinar su estructura. Cuando los rayos X interactúan con átomos en dos planos y la diferencia de los caminos ópticos entre los rayos es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación, para un ángulo de incidencia determinado, ocurre una interferencia constructiva [59]. La ley de Bragg describe las condiciones para la interferencia constructiva en ciertas direcciones y la producción de rayos X dispersados y difractados.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ecu. IV.3})$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia de separación entre dos planos atómicos y θ es el ángulo de incidencia.

La ecuación VI.1 es la relación básica entre la distancia entre dos planos atómicos, la longitud de onda y el ángulo de incidencia en un análisis de difracción, conocida como ley de Bragg (**Fig. 10**).

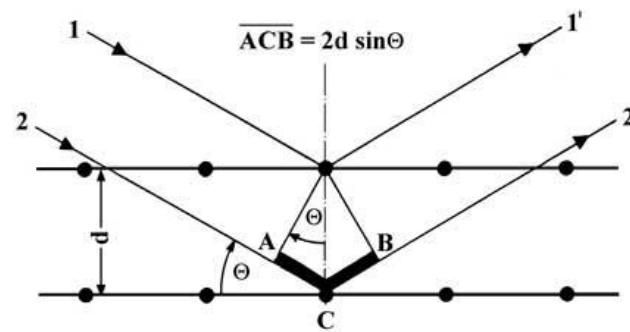


Figura 10. Representación gráfica de la ley de Bragg [60]

Los difractogramas de NPs metálicas por lo general son idénticos a los de sus congéneres micrométricos aunque a veces pueden presentar picos ligeramente más ensanchados y con un pequeño corrimiento. En el caso de las nanoaleaciones, los difractogramas suelen mostrar los picos más intensos de los metales que constituyen las NPs y presentan corrimientos notorios debido a la mezcla de fases.

IV.4.4 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X (FRX) consiste en la emisión de rayos X secundarios (o fluorescentes) característicos de un material que ha sido excitado con rayos X de alta energía o rayos gamma. El término fluorescencia se usa para denominar el fenómeno por el cual la absorción de radiación de una energía específica genera la reemisión de radiación de una energía diferente que es generalmente menor. Este fenómeno es muy utilizado para el análisis elemental, particularmente en el estudio de metales, vidrios, cerámicos y materiales de construcción, así como en la geoquímica, ciencia forense y arqueología [61]. En la **figura 11** se muestra el esquema general de un equipo de FRX.

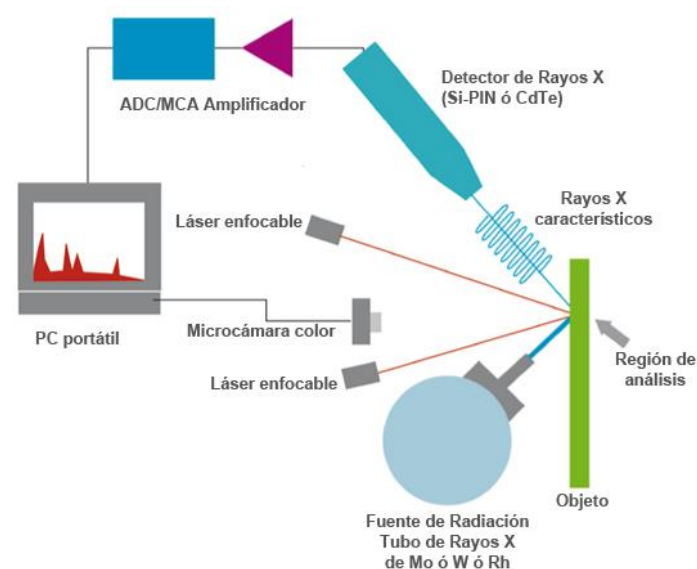


Figura 11. Esquema general de un equipo de FRX [62]

El fundamento de esta técnica radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos. Al exponer un material a rayos X de longitudes de onda cortas, los átomos que lo constituyen pueden ionizarse si la energía de la radiación incidente excede la del potencial de ionización de los átomos. Cuando los electrones de las capas internas son expulsados de un átomo, los electrones de las capas con menor energía de enlace llenan los huecos, pudiendo liberar radiación X equivalente a la diferencia de energía existente entre los niveles energéticos donde se encontraban los electrones. Los rayos X liberados durante esta transición son característicos de cada elemento y tienen una energía específica (± 2 eV) que depende de las transiciones producidas dentro del átomo. Si se bombardea una muestra determinada, con radiación cuya energía supere la energía de enlace de los electrones de los átomos de los cuales está compuesta, y se detecta la energía y el número de rayos X característicos emitidos por cada elemento, es posible determinar la composición y las concentraciones proporcionales de dichos elementos.

Cuando la energía de la radiación X que incide sobre un átomo, es igual o mayor que la energía del nivel K, por ejemplo, se puede producir la expulsión de un electrón de dicha capa y las transiciones desde niveles superiores dan lugar a una serie de radiaciones características de longitudes de ondas similares que constituyen la serie K

(denominándose K_α, K_β, \dots), que es la serie de mayor energía. Si la vacante se produce en alguno de los subniveles de la capa L, las transiciones desde niveles superiores dan lugar a las radiaciones características de la serie L (L_α, L_β, \dots), y lo mismo puede decirse para la capa M [63]. En la **figura 12** se presenta un esquema general de las principales transiciones atómicas utilizadas para la caracterización de materiales en la espectrometría de fluorescencia de rayos X.

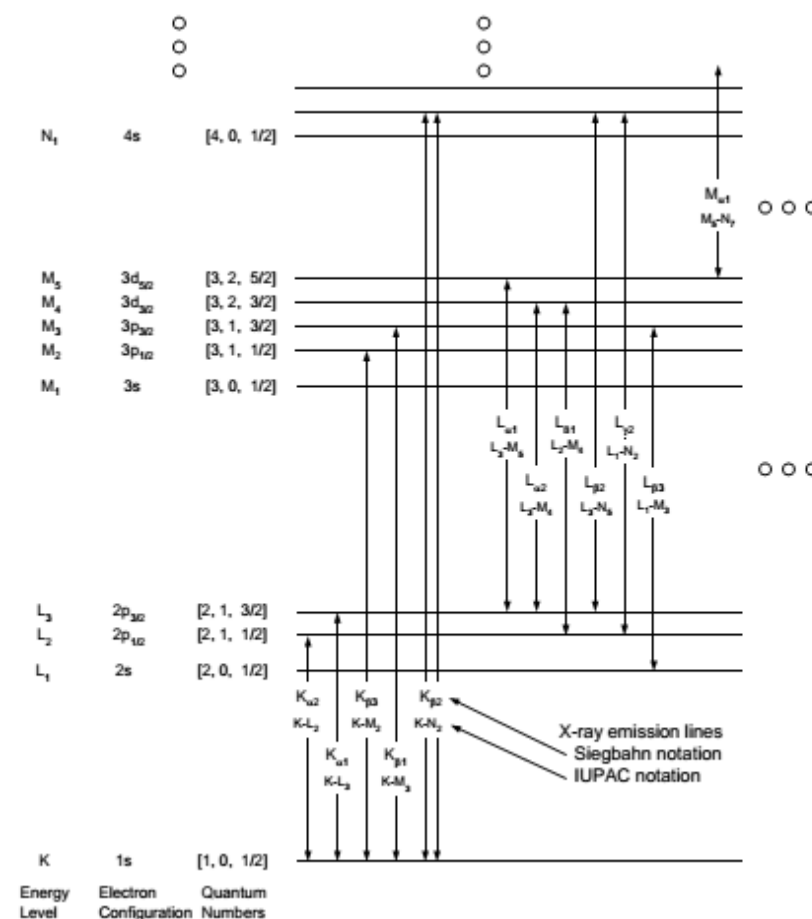


Figura 12. Principales transiciones atómicas observadas en la fluorescencia de rayos X [64]

En este punto, cabe notar que aunque el número de radiaciones características posibles para cada elemento es grande, en la práctica la intensidad de muchas de ellas es muy pequeña (ya que probabilidad de que se produzca la transición electrónica que las origina es muy pequeña) y no se pueden registrar con los equipos de medida disponibles; además, el número de radiaciones que se registran se limita todavía más, debido a que la diferencia de energía entre algunas de ellas es tan pequeña que

aparecen juntas. Esto hace que en la práctica, el espectro característico de un elemento se reduzca a dos o tres a radiaciones de la serie K, y de cuatro a diez de la serie L. Las radiaciones de la serie M en la zona normal de trabajo únicamente suelen aparecer para los elementos más pesados.

Existen dos métodos comunes de espectroscopia de rayos X: Fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva (FRX-LOD o WD-XRF por sus siglas en inglés) y fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (FRX-ED o ED-XRF por sus siglas en inglés) [65]. La principal diferencia entre ambos métodos es la manera en que los rayos X son medidos. La FRX-LOD usa un cristal para difractar los rayos X a distintas longitudes de onda y los detectores son posicionados en varios ángulos, para medir el número de rayos X difractados en cada ángulo. También se puede usar un solo detector si se lo mueve de manera que cubra todos los ángulos, ya que cada rayo con una energía determinada sale del cristal con un ángulo distinto.

En la FRX-ED se usa un detector que colecta todos los rayos de todas las energías y los ordena de acuerdo a la cantidad de electrones liberados que chocan en la red del detector, hecha normalmente de silicio [65]. El número de electrones contados depende de la energía del rayo X incidente y de la interacción particular que dicho rayo tenga con la red del detector. Para determinar de manera precisa la energía de los rayos X, el efecto de cada uno de los electrones producidos en cada evento que ocurre en el detector, se convierte finalmente en una señal digital. Por tanto, el detector mide un rayo X a la vez. El resultado final es un espectro de energía vs cuentas en el que se aprecian las líneas características de cada elemento presente en la muestra (**Fig. 13**).

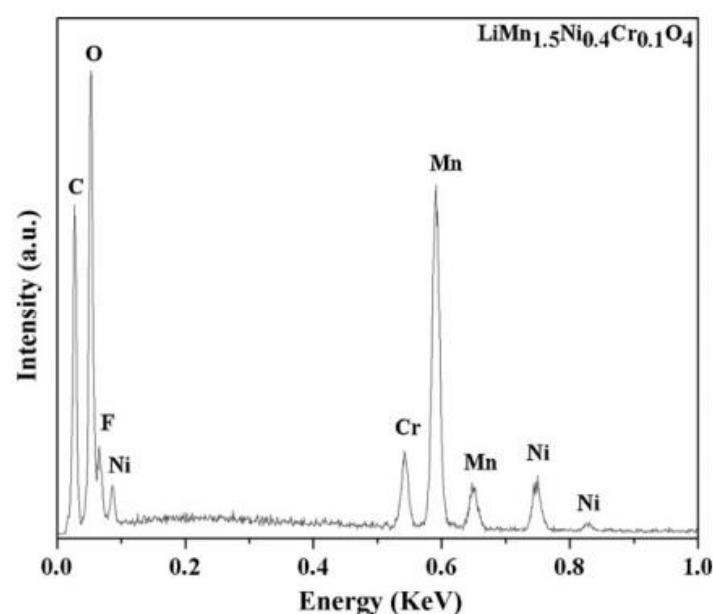


Figura 13. Espectro FRX-ED de un cátodo de $\text{LiMn}_{0.15}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$, para aplicaciones en baterías de ion litio [66]

Para el análisis de NPs, la fluorescencia de rayos X se usa generalmente en conjunto con la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM). En tales equipos, los microscopios poseen un detector denominado EDS (espectroscopia de energía dispersiva o *energy dispersive spectroscopy*) que permite detectar los rayos X producidos por la interacción del haz de electrones del microscopio con los electrones de la muestra. Así, además de analizar morfológicamente la muestra, es posible estudiar su composición al mismo tiempo.

Las muestras de NPs Cu-Ag pueden presentar diversas líneas de emisión de fluorescencia, dependiendo de la energía de los rayos X utilizados. En la **figura 14** se muestra como ejemplo el espectro de fluorescencia de una muestra de NPs Cu-Ag, donde se pueden observar la línea $L_{\alpha 1}$ de plata a 2,984 keV y la línea $K_{\alpha 2}$ de cobre a 8,027 keV.

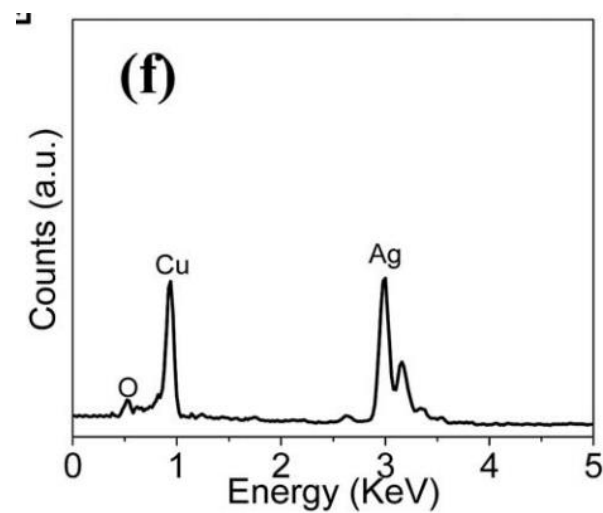


Figura 14. Espectro EDX de NPs Cu-Ag [67]

IV.4.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

SEM (*Scanning Electron Microscopy*) es un tipo de microscopia electrónica (aunque el término también se emplea para referirse al instrumento) capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. Fue desarrollada para sobrepasar las limitaciones de la microscopia óptica y proveer una magnificación y resolución muy superior a los sistemas ópticos.

La microscopía SEM es una poderosa herramienta para examinar e interpretar la microestructura de diversos materiales y es usada ampliamente en la ciencia de materiales. El principio del SEM se basa en la interacción entre un haz de electrones y la superficie del material objetivo, el cual debe ser un sólido.

Debido a la manera cómo se crean las imágenes en el SEM, estas tienen una característica apariencia tridimensional que es bastante útil para analizar la superficie de una muestra determinada. El filamento (cañón de electrones) usado en los microscopios SEM genera un haz de electrones en el interior de una cámara de vacío, donde las muestras son colocadas para su análisis. El haz es colimado por lentes condensadores electromagnéticos, enfocado por lentes objetivo y barrido a través de la superficie de la muestra mediante bobinas electromagnéticas de detección [68]. En la figura 15 se muestra un esquema general de un SEM.

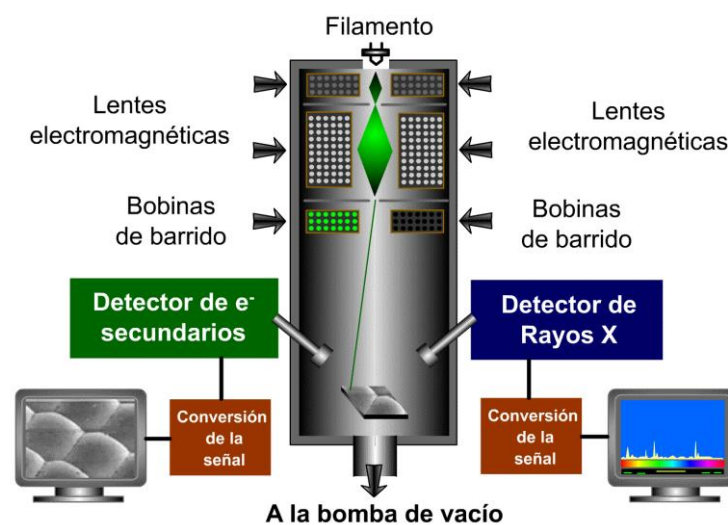


Figura 15. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido [69]

El método primario de formación de imagen se basa en la recolección de electrones secundarios que son liberados por la muestra. Los electrones secundarios son recolectados por un material de centelleo que produce destellos de luz al contacto con los electrones. Los destellos de luz son detectados y amplificados por un tubo fotomultiplicador. Así, mediante la correlación entre la señal emitida y la posición de escaneo del haz sobre la muestra, se puede formar una imagen en blanco y negro que es absolutamente similar a las que se pueden observar en los microscopios ópticos, gracias al efecto de iluminación y oscurecimiento de la superficie de la muestra por los electrones [68].

La microscopía SEM es una herramienta muy versátil debido a los diversos modos complementarios de formación de imagen que existen, tales como:

- 1) Formación de imagen por detección de la corriente en la muestra: Se basa en la detección de la intensidad de la corriente eléctrica inducida en la muestra, por el haz de electrones, para formar una imagen. Se suele usar para observar defectos por debajo de la superficie de la muestra.
- 2) Formación de imagen por retrodispersión: Se basa en la detección de electrones de alta energía retrodispersados, es decir, aquellos que emergen con un ángulo de casi 180° con respecto a la dirección del haz. El rendimiento de los electrones retrodispersados es

una función del número atómico promedio de cada punto en la muestra y por lo tanto, puede proporcionar información composicional.

La amplificación o magnificación en un SEM puede ser controlada en un rango de 6 órdenes de magnitud, de 10 a 500000 veces. A diferencia de los microscopios electrónicos y ópticos de transmisión, la ampliación de la imagen en el SEM no es una función de la potencia de los lentes objetivo. Los SEM pueden tener lentes condensadores y objetivo, pero su función es enfocar el haz en un punto y no a la imagen de la muestra. Considerando que el cañón de electrones puede generar un haz con un diámetro suficientemente pequeño, un SEM podría en principio, operar en su totalidad sin lentes condensadores y objetivo. Sin embargo, no sería muy versátil ni se lograría una resolución muy alta. En un SEM, como en la microscopía de fuerza atómica (AFM), la ampliación es el resultado del aumento de la relación de las dimensiones de cuadrícula en la muestra y la cuadrícula en el dispositivo de visualización. Suponiendo que la pantalla tiene un tamaño fijo, es posible tener una mayor magnificación mediante la reducción del tamaño de la cuadrícula en la muestra y viceversa. Por lo tanto, la magnificación es controlada por la corriente suministrada a la bobinas deflectoras y no por la potencia del lente objetivo [70].

En el campo de la nanociencia, la microscopía SEM tiene gran relevancia, ya que permite estudiar adecuadamente la morfología (debido al efecto 3D del contraste) de diversos tipos de nanomateriales y también su composición cuando el equipo cuenta con un detector EDS como se mencionó en el apartado III.3.3 sobre FRX.

Actualmente se encuentran en el mercado microscopios capaces de realizar mediciones a diversos rangos de presión, permitiendo incluso realizar análisis a presión ambiental. Así por ejemplo, los microscopios de la línea Quanta de la marca FEI (Field Electron and Ion Co.) permiten realizar tales análisis y poseen además diversos modos de muestreo.

IV.4.6 Espectroscopia infrarroja (IR)

Es un tipo de espectroscopia que se basa en el uso de la región infrarroja del espectro electromagnético para la caracterización (junto con otras técnicas) y cuantificación de diversas sustancias, orgánicas e inorgánicas. Es usada para obtener información acerca

de la estructura de diversas sustancias o para determinar la pureza de un compuesto conocido.

La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias específicas a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales). Así, las frecuencias vibracionales son determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente, por el acoplamiento vibracional asociado [71]. Asimismo, para que un modo vibracional en una molécula sea activo en el IR, debe estar asociado con cambios en dipolos permanentes. En particular, en las aproximaciones de Born – Oppenheimer y armónicas, cuando el Hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico puede ser aproximado por un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico de la molécula. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación, relacionadas con la fuerza del enlace y la masa de los átomos a cada lado del mismo, de modo que la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace.

Las bandas de absorción en el infrarrojo no son altamente estrechas y hay varios factores que contribuyen al ensanchamiento de estas. Para gases, se tiene el efecto Doppler, en el cual la radiación cambia de frecuencia cuando la fuente de la misma se mueve hacia o lejos del observador. También se tienen ensanchamiento de bandas debido a colisiones entre moléculas. Otra fuente de ensanchamiento es el limitado tiempo de vida de los estados implicados en una transición específica [71].

En el espectro IR hay tres regiones que son de interés. Los rangos de estas se pueden expresar en longitudes de onda o en números de onda. Las regiones son: IR cercano (IRC o NIR por sus siglas en inglés), IR medio (IRM o MIR por sus siglas en inglés) e IR lejano (IRL o FIR por sus siglas en inglés). Sus rangos se muestran en la **tabla 1**.

Tabla 1. Rangos de las 3 regiones del espectro infrarrojo, en longitud de onda y número de onda [72]

| Región | Rango en μm | Rango en número de onda (cm^{-1}) |
|--------|------------------------|--|
| IRC | 0,78 - 2,5 | 12800 – 4000 |
| IRM | 2,5 - 50 | 4000 – 200 |
| IRL | 50 - 1000 | 200 -10 |

La primera región (IRC) permite el estudio de sobretonos y vibraciones armónicas o combinadas. Con el IRM se estudian vibraciones fundamentales y la rotación – vibración de la estructura de pequeñas moléculas. Por su parte el IR lejano requiere el uso de fuentes y materiales ópticos especiales. Es utilizado para el análisis de compuestos orgánicos, inorgánicos u organometálicos que contengan átomos pesados (masa atómica superior a 19) y proporciona información útil en estudios estructurales [73]

La gran mayoría de moléculas presenta bandas de absorción en el IRM y por ello la espectroscopia asociada a esta región es la más usada. Cabe indicar también que la mayoría de las absorciones intensas observadas en un espectro en el IRM corresponden a transiciones fundamentales [74]. Como ejemplo, en la **figura 16** se muestra el espectro IR de una muestra de ácido L-ascórbico, obtenido usando KI como soporte.

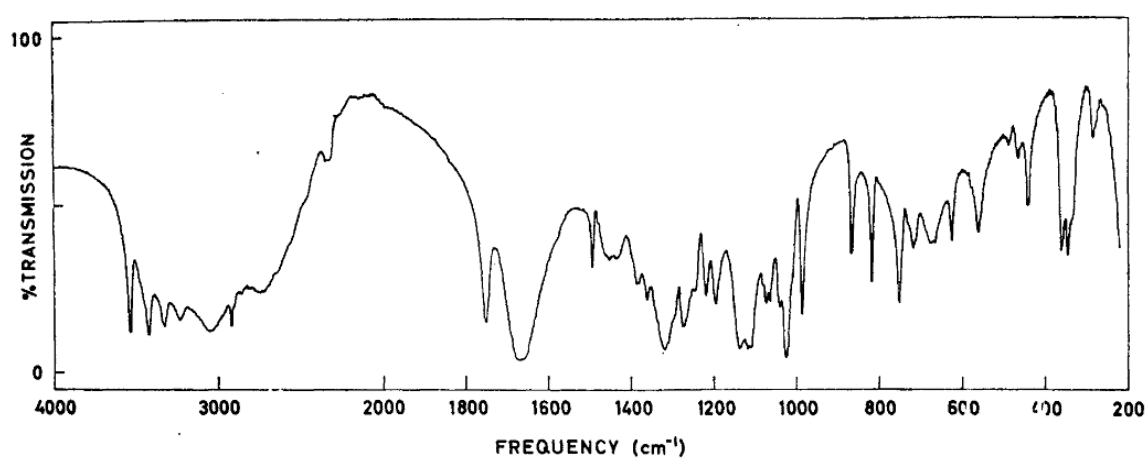


Figura 16. Espectro IR de una muestra de octano [75]

En el caso de NPs metálicas, en general, la espectroscopia IR se emplea para estudiar la capa orgánica protectora que generalmente cubre a las mismas o que las funcionaliza de algún modo. Así por ejemplo, es posible determinar si el agente protector ha formado algún tipo de complejo en la superficie del metal, ha reaccionado durante el proceso de síntesis o luego de un tratamiento térmico, o simplemente si aún se encuentra presente luego del lavado de las NPs.

V. HIPÓTESIS

La modificación de electrodos de fieltro de grafito mediante la electrodeposición de NPs Cu-Ag con el método de amperometría de pulso diferencial permitirá mejorar la eficiencia del primero, para la producción electrolítica de H_2O_2 , mediante la reducción de O_2 en medio ácido ($pH = 3$, valor óptimo para procesos Fenton), gracias a la capacidad de ambos metales para catalizar dicha reacción. Asimismo, la formación de NPs Cu-Ag permitirá producir H_2O_2 en cantidades superiores a las producidas por las NPs de Ag y Cu por separado, en medio ácido, debido al efecto sinérgico que debería mostrar dicho sistema, en el que el cobre es la principal especie catalizadora de la reducción de O_2 . Finalmente, el efecto sinérgico deberá observarse también a pH básico por cuanto las NPs Cu y principalmente las NPs Ag permiten catalizar la reducción de O_2 en este medio.

VI. SECCIÓN EXPERIMENTAL

VI.1 Descripción del material y el equipo utilizado

VI.1.1 Materiales y reactivos

VI.1.1.1 Reactivos

Se utilizaron AgNO_3 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, como precursores metálicos; KNO_3 como electrolito de soporte; HNO_3 , H_2SO_4 y KOH como reguladores del pH; ácido cítrico (AC) y polivinilpirrolidona (PVP) como agentes antioxidante y estabilizante respectivamente; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y KMnO_4 como patrón y agente titulante para la determinación de H_2O_2 , respectivamente; y agua mili-Q como solvente. Todos los reactivos fueron de grado analítico y se obtuvieron de la empresa Merck.

VI.1.1.2 Materiales

Los ensayos se realizaron con un sistema de tres electrodos, empleándose en todos los casos una lámina de platino como contraelectrodo y Ag/AgCl como electrodo de referencia. Como electrodo de trabajo se empleó fieltro de grafito CARBOPON-22, con las siguientes especificaciones técnicas.

Tabla 2. Especificaciones técnicas del fieltro de grafito utilizado [76]

| CARACTERÍSTICAS | |
|--|--------------|
| Ancho promedio (mm) | 5 |
| Peso por unidad de área (g/m^2) | 290 |
| Esfuerzo de ruptura longitudinal (N/m^2) | 20 |
| Resistencia superficial específica (Ohm) | 0.5 |
| Resistencia volumétrica específica (Ohm.cm) | 0.15 |
| Contenido de ceniza (%) | 0.1 - 0.5 |
| Densidad (kg/m^3) | 110 ± 10 |
| Conductividad térmica ($\text{W}/\text{m.K}$) | 0.07 - 0.5 |

VI.1.2 Equipos

VI.1.2.1. Equipos de caracterización

- Espectrofotómetro UV-vis Lambda 850 de Perkin Elmer, con sistema de doble haz, lámparas de tungsteno y deuterio, posibilidad de hacer barridos de 175 – 900 nm y capacidad para llevar a cabo mediciones por reflectancia difusa.

- Microscopio electrónico de barrido Quanta 650, con capacidad para hacer análisis en modo de alto vacío, bajo vacío y a condiciones ambientales (ESEM), acoplado a un detector EDS, para realizar mediciones de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, y con detectores SE (*Secondary electron detector* o detector de electrones secundarios) y BES (*Back-scattered electron detector* o detector de electrones retrodispersados).
- Espectrofotómetro FT-IR, Spectrum 100 de Perkin Elmer, con capacidad para realizar mediciones por reflectancia total atenuada.
- Difractómetro de rayos X, D8-Focus de Bruker, con fuente de Cu ($K_{\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) y monocromador secundario de grafito.

VI.1.2.2 Equipos auxiliares y de síntesis

- Bipotenciostato CHI 1242C, de CH Instruments.
- Medidor de pH, Lab 850 de Schott Instruments.
- Burbujeador de aire para peceras.
- Agitadores magnéticos.

VI.2 Metodología

El trabajo estuvo dividido en tres partes:

La primera parte consistió en la caracterización del fieltro de grafito solo, mediante análisis por espectroscopía FT-IR y voltametría cíclica. Se evaluó el comportamiento electroquímico luego de procesos de electro oxidación en medio neutro.

La segunda parte consistió en la obtención de fieltros modificados y su posterior caracterización, luego que el procedimiento fuera sometido a un proceso de optimización. La modificación se llevó a cabo mediante la deposición de NPs Ag, Cu y Cu-Ag, utilizando el método de doble pulso potencioestático (DPA). La optimización del proceso de síntesis se llevó a cabo mediante variaciones de pH; concentraciones relativas de Cu y Ag; presencia de agentes estabilizantes y antioxidantes; y variaciones en los potenciales y tiempos de deposición. Los electrodos modificados fueron caracterizados mediante espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR),

fluorescencia de rayos X (FRX), microscopia electrónica de barrido (SEM) y voltametría cíclica (VC).

La tercera parte del trabajo consistió en la evaluación de la eficiencia de formación de H_2O_2 en el electrodo modificado, luego de 1 hora, a voltajes de -1, -2, -3 V, y a valores de pH de 3, 7 y 10. La determinación de H_2O_2 se hizo por permanganometría.

En todos los ensayos electroquímicos se usó KNO_3 0,03 M como electrolito de soporte, Ag/AgCl como electrodo de referencia y una lámina de platino como contraelectrodo.

VI.3 Caracterización del fieltro de grafito

Se estudió el comportamiento electroquímico del fieltro de grafito mediante voltametría cíclica, usando electrodos de $3 \times 1,5 \times 0,5 \text{ cm}^3$. Se utilizaron rangos de voltaje de -1 a 1 V y de -2 a 2 V (vs AgCl), encontrándose un aumento de la capacitancia y de la hidrofiliidad del material al ser sometido a voltajes menores a -1 V. Por tal razón, a modo de pre tratamiento de los electrodos, se establecieron procedimientos de preactivación y activación (**Fig. 17**), basados en VC, que consistieron en:

- Preactivación: 10 ciclos de -1 a 1 V, a una velocidad de 0,05 V/s
- Activación: 20 ciclos de -1 a 1 V, a una velocidad de 0,05 V/s

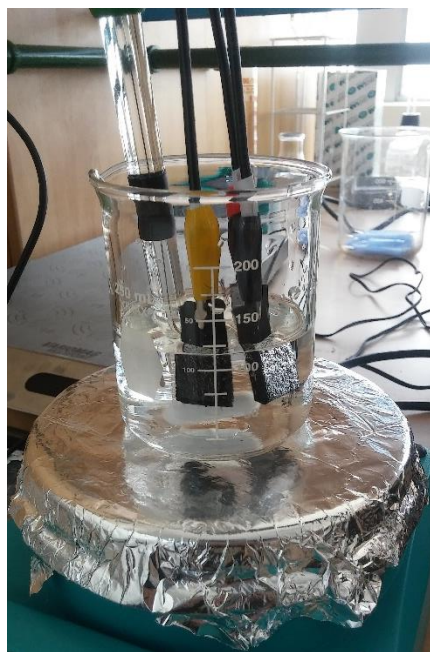


Figura 17. Activación de fieltros por voltametría cíclica

La cantidad de ciclos aplicados en el proceso de activación se determinó por la ausencia de una mejora significativa en la capacitancia del material luego de ser sometido a más ciclos. Asimismo, el establecimiento del proceso de activación como un procedimiento necesario dentro del desarrollo del presente trabajo se basó en el hecho de que lo que en realidad se estaba llevando a cabo era una electro oxidación a pH neutro.

De manera similar, los electrodos fueron sometidos además a un proceso de electro oxidación a pH ácido, con la finalidad de mejorar su comportamiento electroquímico mediante la formación de grupos oxidados como -OH o -COOH sobre la superficie de los mismos. Adicionalmente, la formación de grupos -COOH permite mejorar la adhesión de nanopartículas metálicas, de acuerdo a lo reportado por Cakounes [77] en su tesis de doctorado.

Los fieltros activados y no activados fueron caracterizados por FT-IR, en un rango de 400 a 40000 cm^{-1} , a partir del promedio de 8 lecturas.

VI.4 Electrodeposición de NPs Ag

La deposición de NPs Ag sobre electrodos activados se llevó a cabo usando el método de doble pulso potencioestático en una solución 1 mM de AgNO_3 , 5 mM de ácido cítrico y 0.03 M de KNO_3 (electrolito de soporte). Se empleó un sistema de 2 celdas para evitar la precipitación de la plata como AgCl, por la presencia de cloruros en el electrodo de referencia.

El método de doble pulso potencioestático consiste en la aplicación de dos pulsos de voltaje distintos, durante periodos de tiempo diferentes. Así, cuando lo que se sintetizan son NPs metálicas, uno de los pulsos (el más negativo) se denomina potencial de nucleación, mientras que el otro (el más positivo) se conoce como potencial de crecimiento. Asimismo, para obtener NPs, es necesario que el tiempo que se aplique el potencial de nucleación sea muy pequeño en comparación con el tiempo que se aplica el potencial de crecimiento y debe haber una diferencia adecuada entre el valor de ambos voltajes, de acuerdo a lo expuesto por Lopes y su equipo [78].

Para la deposición de NPs Ag se usaron potenciales de nucleación y crecimiento de -1 y -0,2 V, y tiempos de aplicación de 0,01 y 1 s, respectivamente. El procedimiento se

realizó de acuerdo a lo reportado por Bian [79]. Los electrodos se lavaron con abundante agua inmediatamente después de terminar el proceso de deposición. Luego se secaron a 40 °C en una estufa.

VI.5 Electrodeposición de NPs Cu

La deposición de NPs Cu sobre electrodos activados se llevó a cabo en un sistema de una celda, usando el método de doble pulso potencioestático en una solución 1 mM de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 5 mM de ácido cítrico, 0,1 M de HNO_3 y 0,03 M de KNO_3 (electrolito de soporte). Se emplearon potenciales de nucleación y crecimiento de -1 y -0,2 V, y tiempos de aplicación de 0,01 y 1 s, respectivamente. Los electrodos se lavaron con abundante agua inmediatamente después de terminar el proceso de deposición. Luego se secaron a 40 °C en una estufa.

VI.6 Electrodeposición de nanoaleaciones Cu-Ag

La deposición de NPs Cu-Ag sobre electrodos activados se llevó a cabo en un sistema de dos celdas, usando el método de doble pulso potencioestático en soluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y AgNO_3 , con relaciones molares Cu:Ag de 1:1, 2:1 y 1:2, 5 mM de ácido cítrico y con KNO_3 0,03 M como electrolito de soporte.

El proceso de obtención de los fieltros modificados con NPs Cu-Ag fue optimizado mediante variaciones en el pH, concentración relativa de los metales, potenciales de nucleación y crecimiento, presencia de un agente protector (PVP) y presencia de un agente antioxidante (Ácido cítrico). Los electrodos se lavaron con abundante agua inmediatamente después de terminar el proceso de deposición, para evitar el desplazamiento de Cu por parte de los iones Ag^+ adsorbidos en el electrodo. Luego se secaron a 40 °C en una estufa.

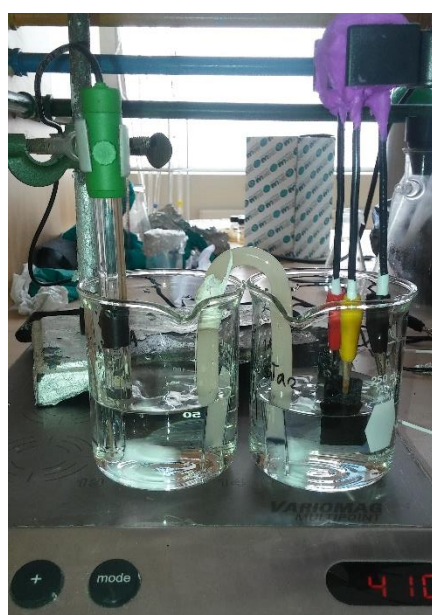


Figura 18. Deposición de NPs Cu-Ag sobre fieltro de grafito activado

VI.7 Producción de H₂O₂

Se evaluó la eficiencia de los electrodos modificados para la producción de H₂O₂, empleando permanganometría para el monitoreo de dicha especie. Se determinó la cantidad de H₂O₂ formado luego de una hora de tratamiento, a voltajes de -1, -2 y -3 V, y a valores de pH de 3, 7 y 10. Se empleó una celda de tres electrodos (Ag/AgCl como electrodo de referencia y platino como contraelectrodo) y el oxígeno necesario para mantener la producción de H₂O₂, fue proporcionado por una bomba de aire para peceras, tal como se muestra en la **figura 19**.

La determinación de H₂O₂ se realizó tomando una alícuota de 20 mL, luego de una hora de tratamiento, para titularla con KMnO₄ aproximadamente 0,02 N, en un medio de 20 mL de H₂SO₄ 2 N, a 80 °C.

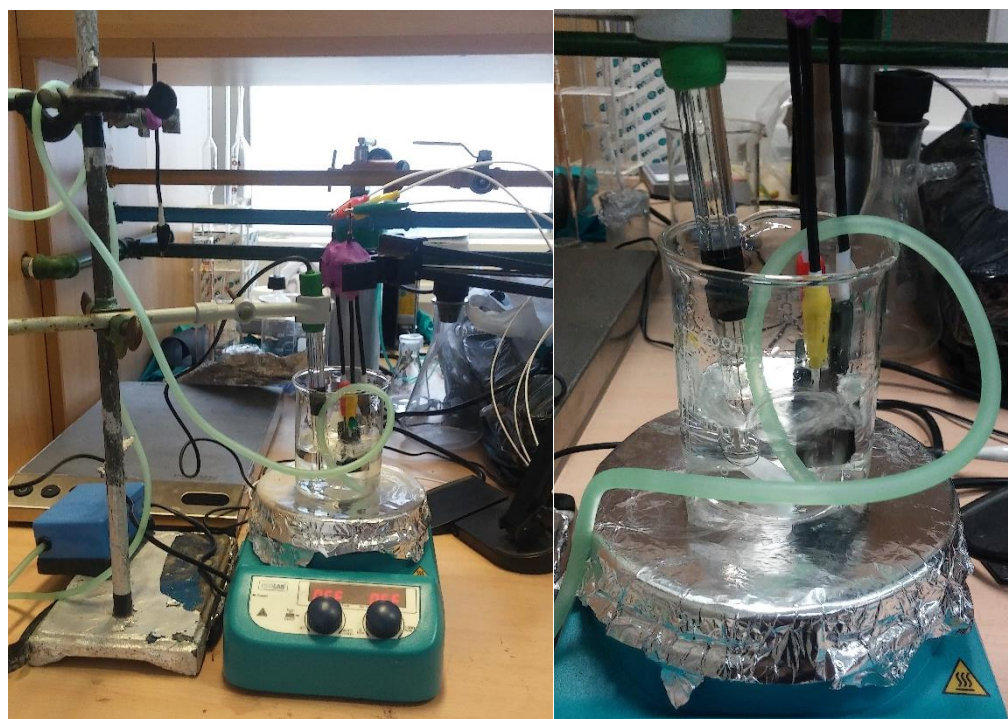


Figura 19. Sistema para la generación de H₂O₂

VI.8 Caracterización de los electrodos

El estudio de los grupos funcionales presentes en el fieltro antes y después de activarse se llevó a cabo con un espectrómetro FT-IR, Spectrum 100 de Perkin Elmer, en la región de 4000 a 400 cm⁻¹, aplicando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) y tomando como resultado el promedio de 8 lecturas.

La caracterización estructural de las nanopartículas se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX). Se empleó un difractómetro de rayos X para polvo cristalino, BRUKER D8-FOCUS, con fuente de Cu ($K_{\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) y monocromador secundario de grafito, usando la técnica de Bragg-Brentano. Las mediciones fueron realizadas utilizando un paso de 0,02°/0,5s para 2 θ en el rango de 10-90°, un voltaje de 40 kV y un detector PSD Lynxeye.

El efecto de resonancia de plasmón superficial y por tanto la presencia de NPs Ag, Cu y Cu-Ag, se llevó a cabo con un espectrómetro UV-vis Lambda 850 de Perkin Elmer, con sistema de doble haz, en el rango de 250-800 nm y empleando la técnica de reflectancia difusa. Los espectros se reportaron como 1/R vs λ para facilitar su análisis.

El estudio morfológico de los electrodos antes y luego de activarse, y luego de modificarse, se realizó mediante microscopía SEM, empleando un microscopio electrónico de barrido Quanta 650 de FEI. Se utilizó el modo de bajo vacío y la combinación de las señales de los detectores SE y BSE, además de un voltaje de 30 kV para la adquisición de imágenes. El estudio composicional se realizó con un equipo de EDS acoplado al microscopio.

Los estudios de comportamiento electroquímico se realizaron mediante ensayos de voltametría cíclica en rangos de voltaje de -1 a 1, -2 a 2 y -3 a 3 V, a una velocidad de barrido de 0,05 V/s. Para ello se utilizó un Bipotenciostato CHI 1242C, de CH Instruments, con capacidad para efectuar diversas técnicas electroquímicas.

El tratamiento de datos fue realizado con el software OriginPro 8 SR2 v 8.0891.

VII. RESULTADOS

VII.1 Caracterización del fieltro de grafito

VII.1.1 Caracterización por voltametría cíclica

Se muestran los resultados de los análisis por VC, realizados para estudiar el comportamiento electroquímico del fieltro de grafito. En las figuras 20 y 21 se presentan los voltamogramas de 10 y 20 ciclos respectivamente, realizados durante el proceso de activación. La figura 22 es el voltamograma del fieltro activado, analizado en el rango de -1 a 1 V, para confirmar el aumento de la capacitancia del material, luego del proceso de activación. En los tres casos, la velocidad de barrido fue de 0,05 V/s.

Por motivos de claridad en la presentación de la información, en las figuras 23 y 24, solo se muestran los resultados de la aplicación de VC durante 1 ciclo, a distintas concentraciones de HNO₃. Estos estudios se realizaron con la finalidad de evaluar la relación entre la concentración del ácido y el grado de oxidación del fieltro, cuando se somete a voltajes oxidantes.

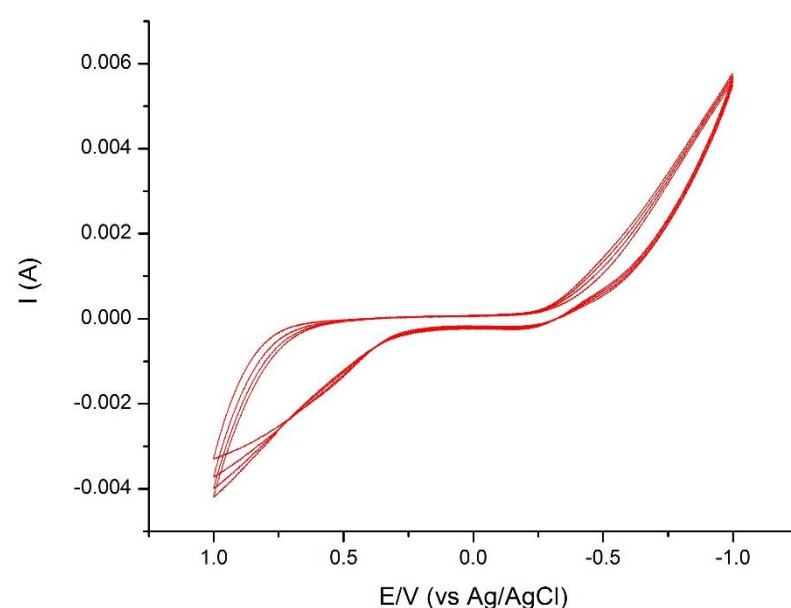


Figura 20. Voltamograma del proceso de preactivación del fieltro de grafito. Se emplearon 10 ciclos a una velocidad de barrido de 0,05 V/s

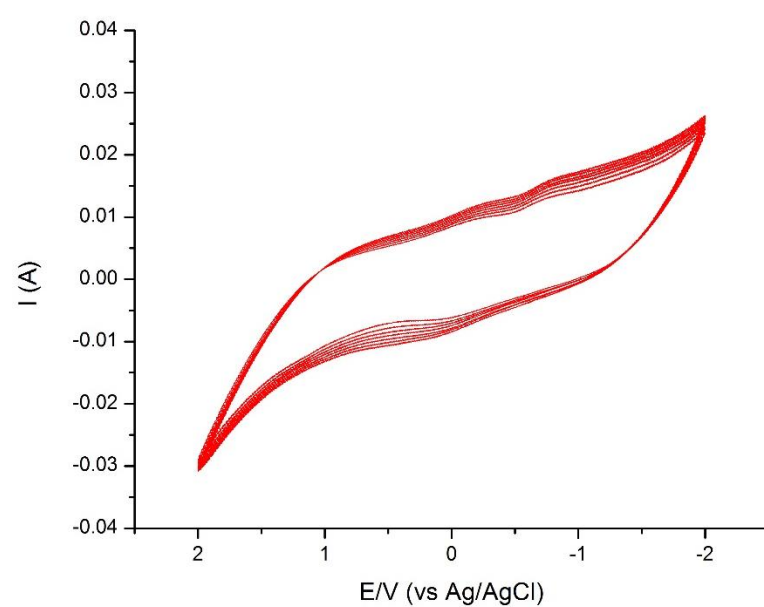


Figura 21. Voltamograma del proceso de activación del fieltro de grafito. Se emplearon 20 ciclos a una velocidad de barrido de 0,05 V/s

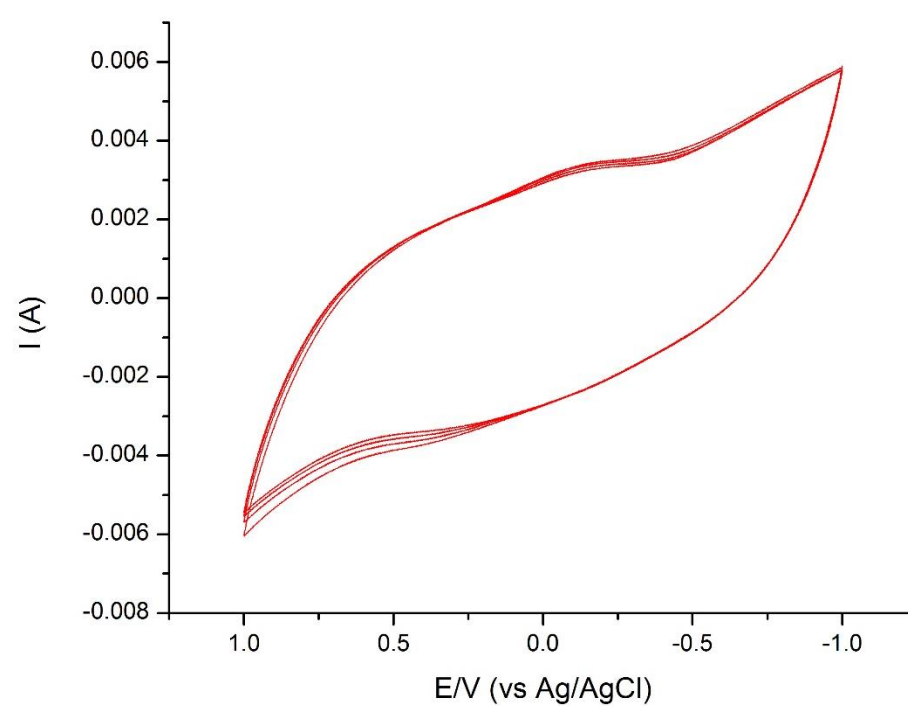


Figura 22. Voltamograma del fieltro activado en la región de -1 a 1 V. Se emplearon 10 ciclos a una velocidad de barrido de 0,05 V/s

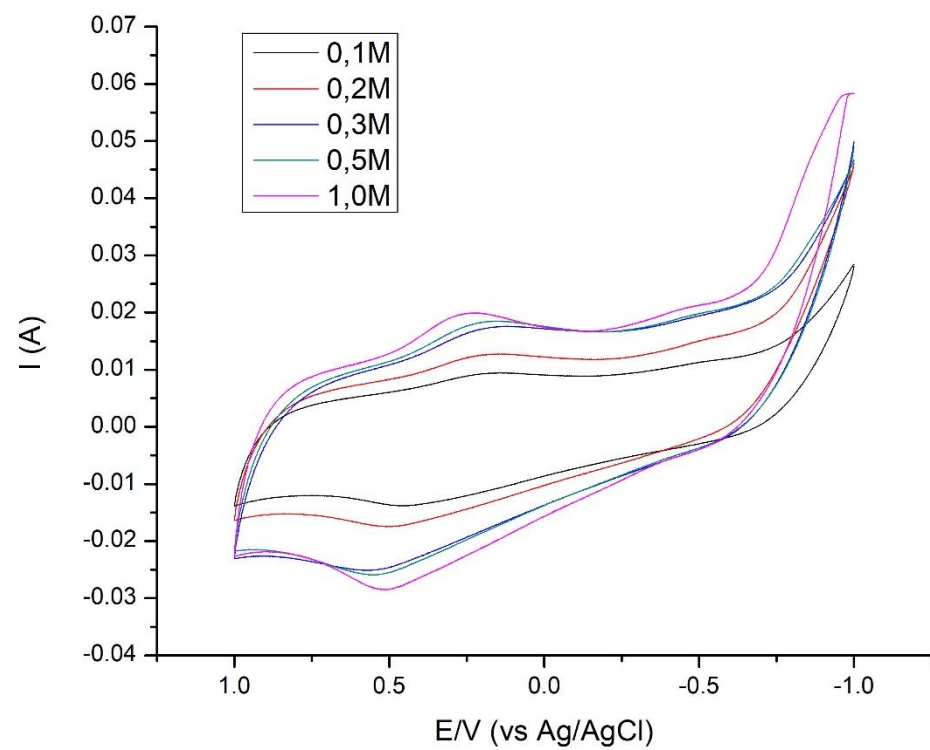


Figura 23. Voltamogramas del filtro activado, tratado a distintas concentraciones de HNO_3 , de -1 a 1 V. Se empleó una velocidad de barrido de 0,01 V/s

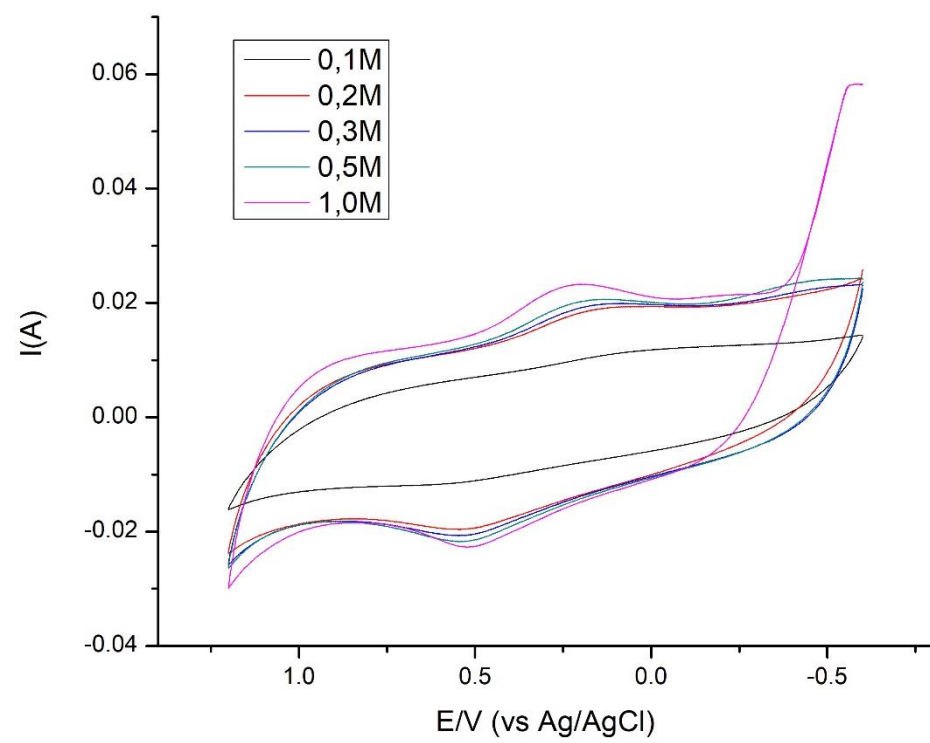


Figura 24. Voltamogramas del filtro activado, tratado a distintas concentraciones de HNO_3 , de -0,6 a 1,2 V. Se empleó una velocidad de barrido de 0,01 V/s

VII.1.2 Caracterización por FT-IR

Se efectuaron análisis por FT-IR a los electrodos electro oxidados a pH ácido, con el fin de estudiar el grado de oxidación logrado, mediante la identificación de bandas de grupos carboxílicos, carbonílicos o grupos O-H.

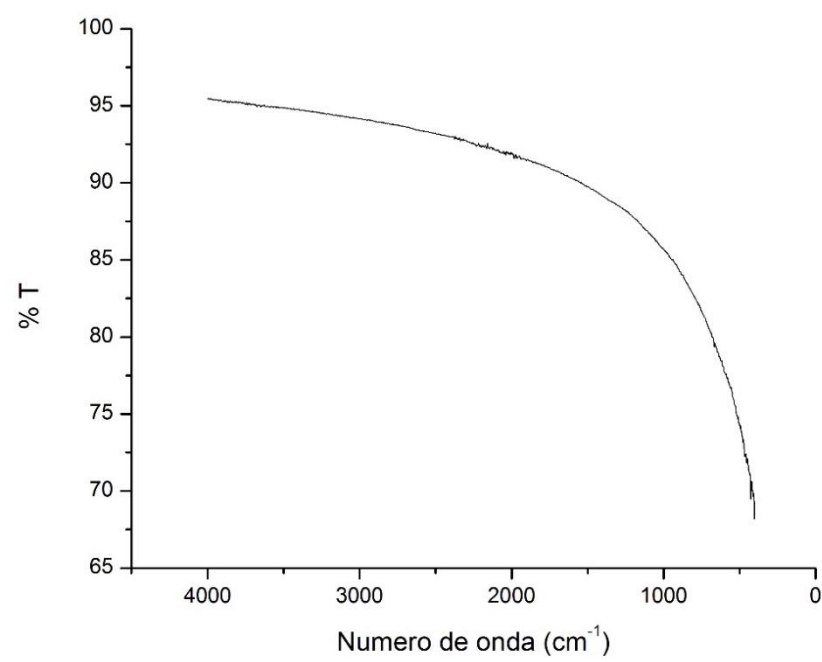


Figura 25. Espectro IR del fieltro sin activar

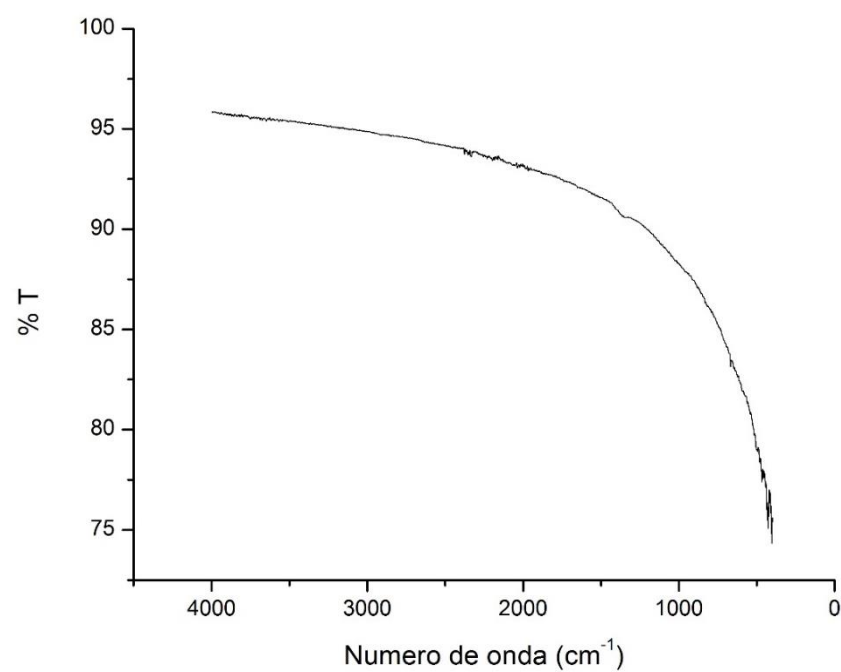


Figura 26. Espectro IR del fieltro activado

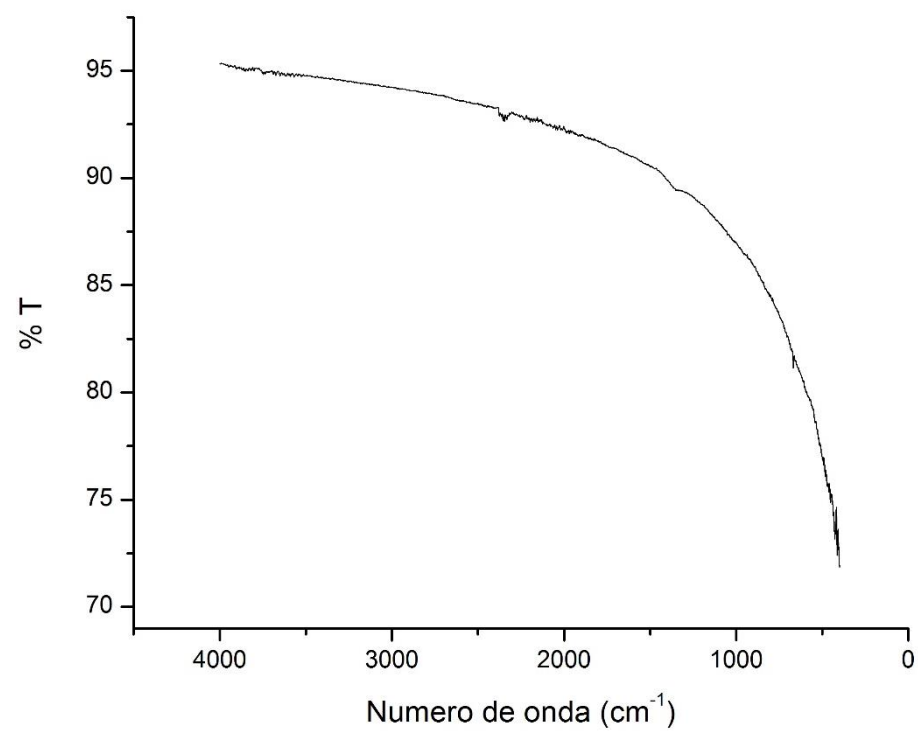


Figura 27. Espectro IR de fieltro modificado con NPs CuAg, con una relación molar Cu:Ag de 1:1

VII.2 Espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa

Se llevaron a cabo análisis por espectroscopia UV-vis, para determinar la presencia de NPs sobre los filtros modificados. La figura 33 es una comparación entre las bandas de RPS de los filtros modificados con NPs Cu-Ag preparadas usando distintas relaciones molares Cu:Ag.

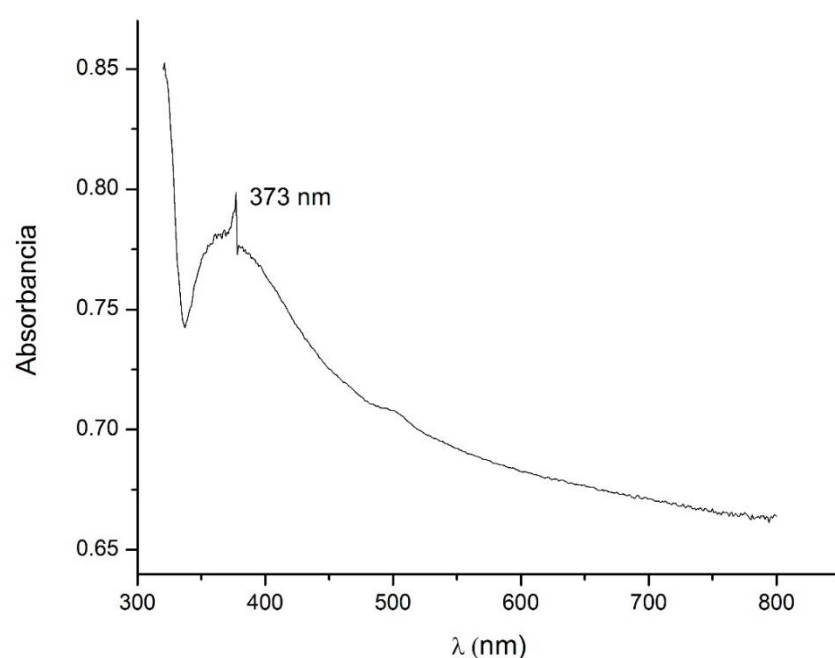


Figura 28. Espectro UV-vis de NPs Ag depositadas sobre fieltro de grafito activado

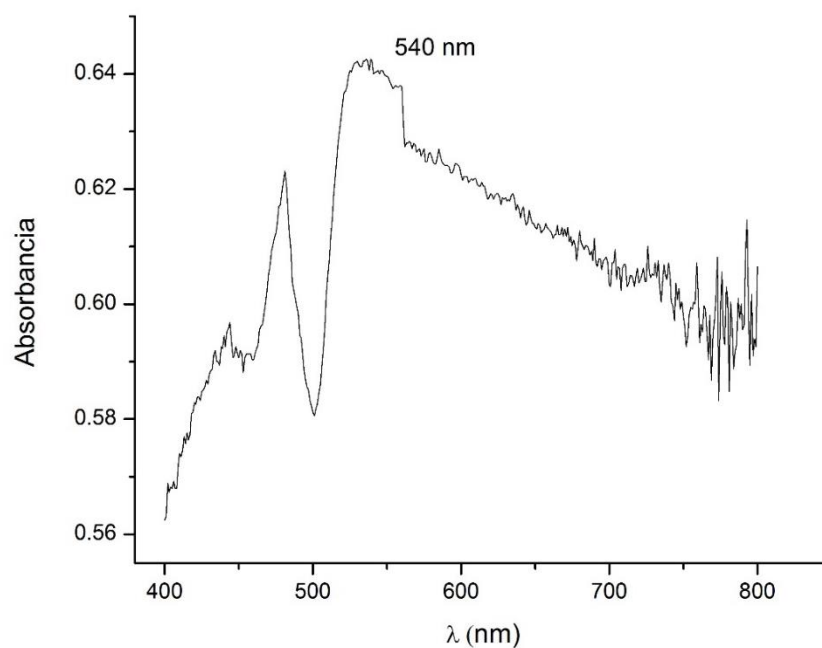


Figura 29. Espectro UV-vis de NPs Cu depositadas sobre fieltro de grafito activado

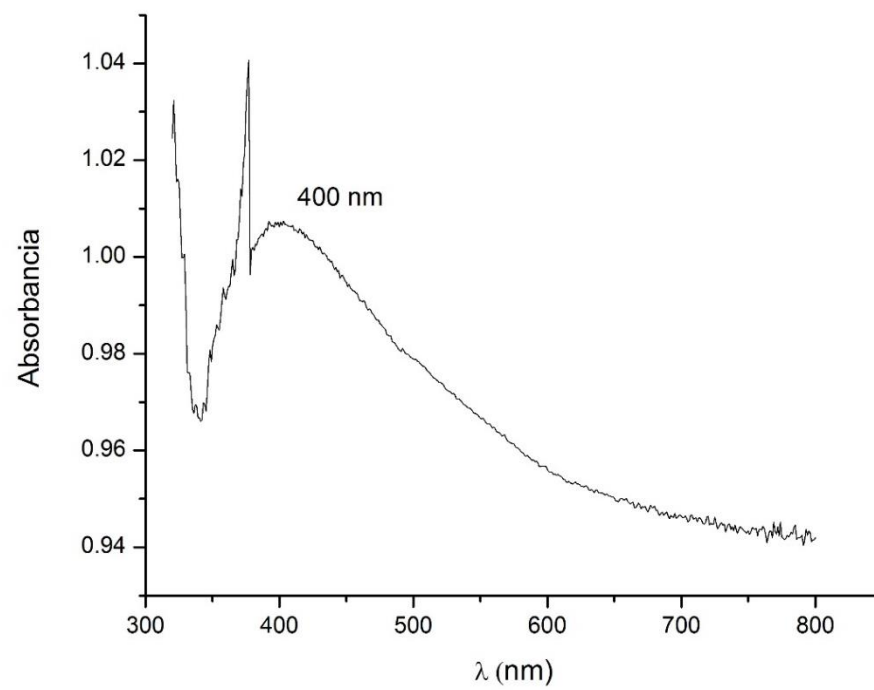


Figura 30. Espectro UV-vis de NPs Cu-Ag, en relación Cu:Ag de 1:1, depositadas sobre filtro de grafito activado

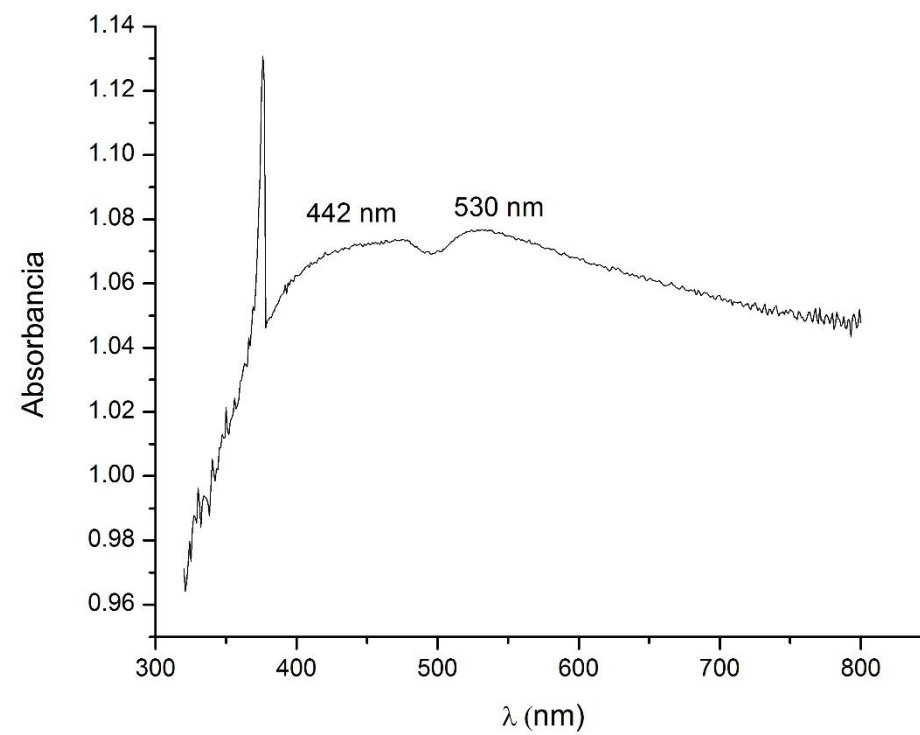


Figura 31. Espectro UV-vis de NPs Cu-Ag, en relación Cu:Ag de 2:1, depositadas sobre filtro de grafito activado

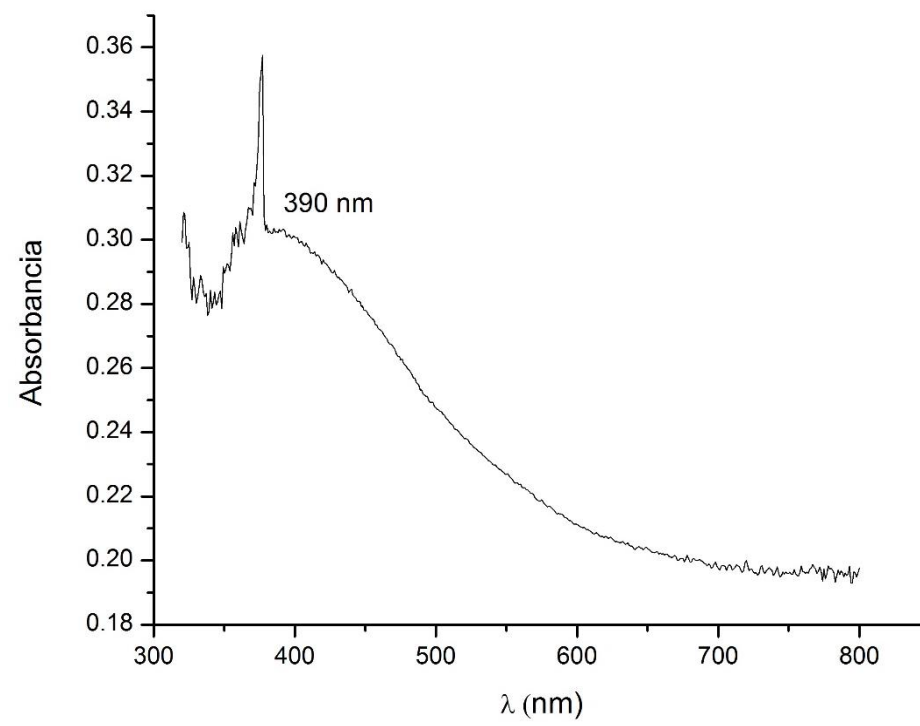


Figura 32. Espectro UV-vis de NPs Cu-Ag, en relación Cu:Ag de 1:2, depositadas sobre filtro de grafito activado

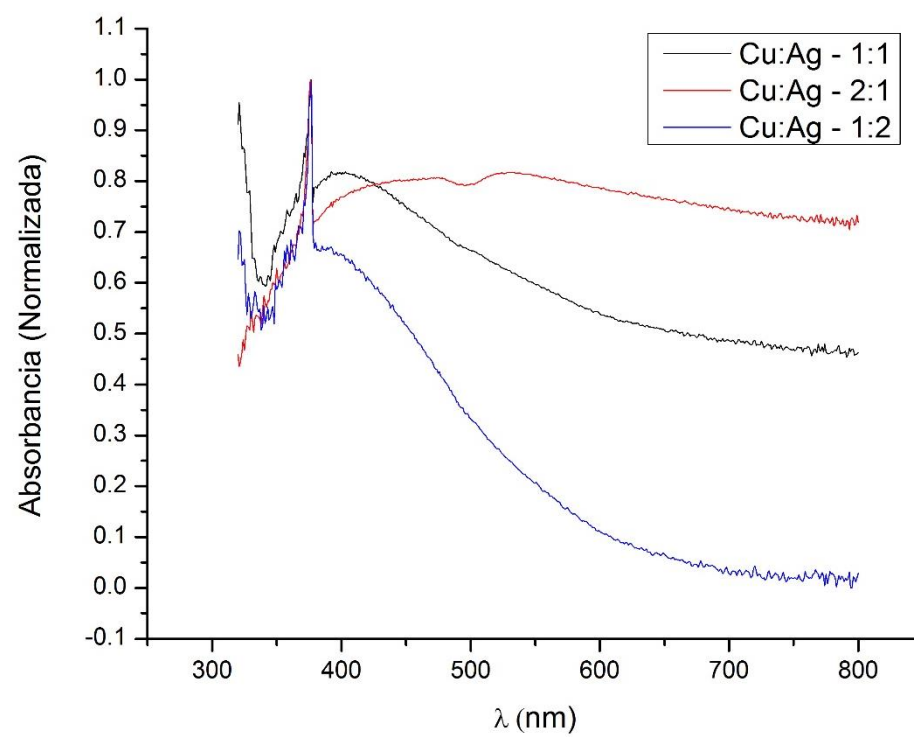


Figura 33. Comparación de los espectros UV-vis de NPs Cu-Ag en con relaciones Cu:Ag de 1:1, 2:1 y 1:2

VII. 3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se estudió la morfología de los fieltros modificados, el fieltro activado y el fieltro sin activar, mediante microscopía SEM. Las imágenes de los fieltros modificados corresponden a magnificaciones entre 3000x y 6000x. Las imágenes de los fieltros no modificados tienen magnificaciones de 600x y 1200x.

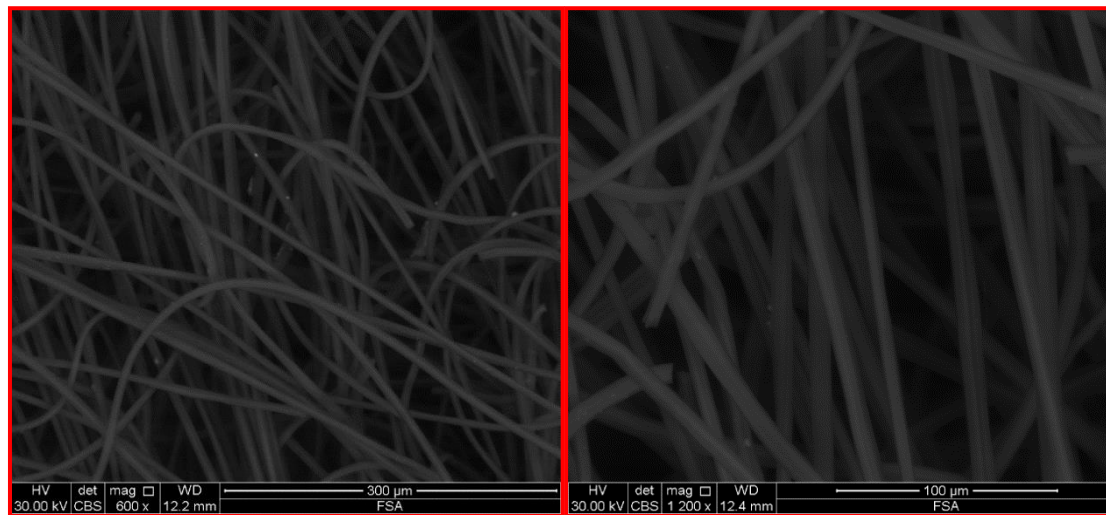


Figura 34. Estructura del fieltro sin activar

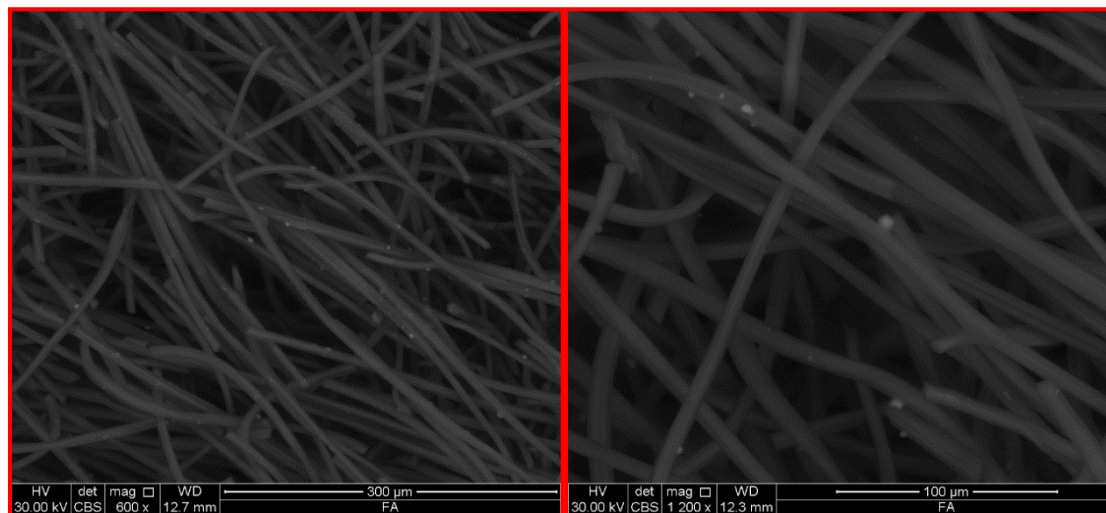


Figura 35. Estructura del fieltro activado

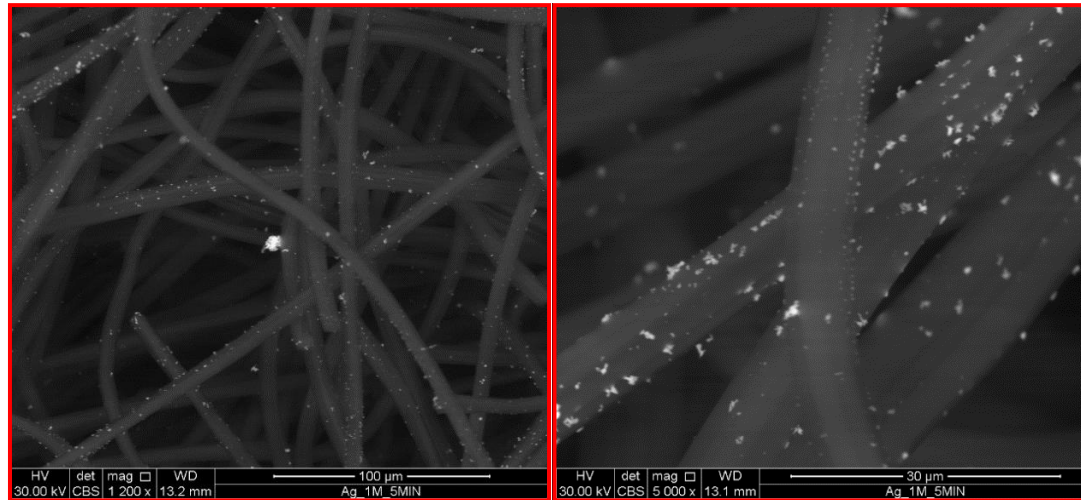


Figura 36. Filtro modificado con NPs Ag

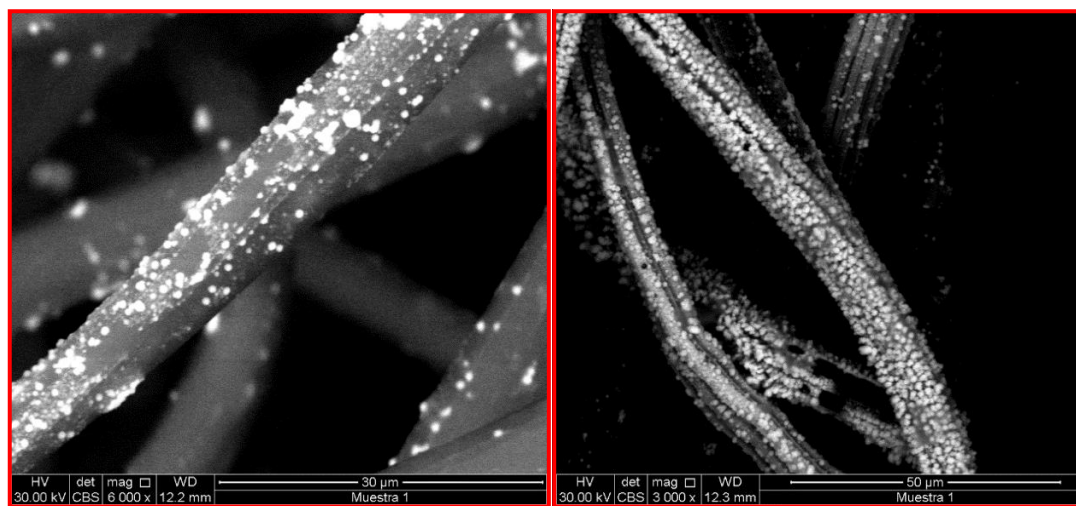


Figura 37. Filtro modificado con NPs Cu

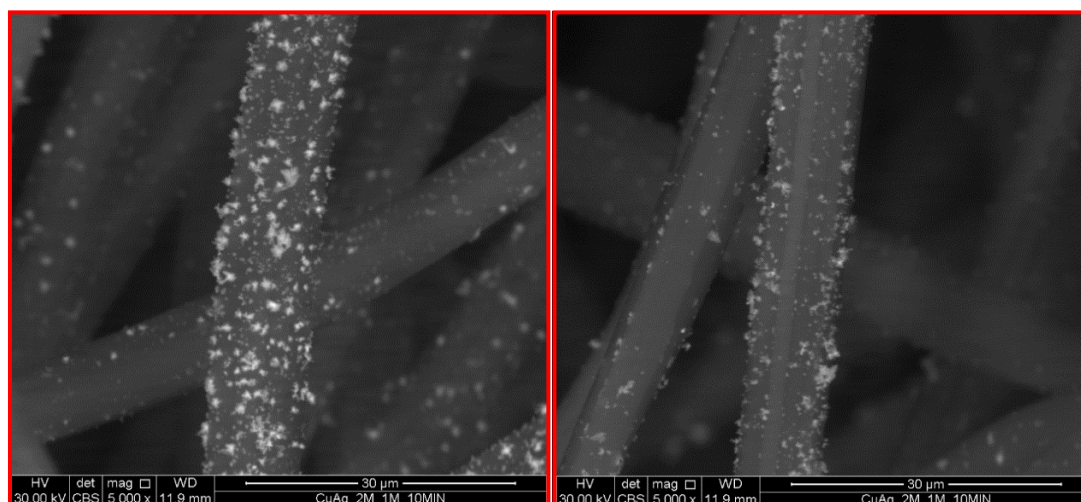


Figura 38. Filtro modificado con NPs Cu-Ag (2:1)

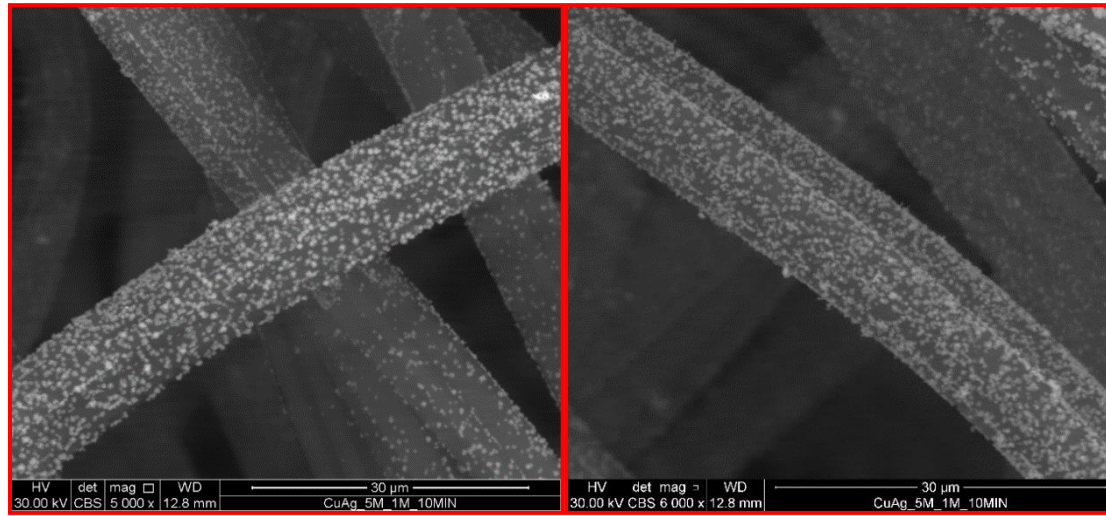


Figura 39. Filtro modificado con NPs Cu-Ag (5:1)

VII.4 Análisis composicional por EDS

El análisis composicional de los fieltros modificados se realizó mediante el uso de un detector EDS acoplado al microscopio SEM. Este estudio se llevó a cabo con la finalidad de detectar la posible presencia de óxidos en los metales depositados.

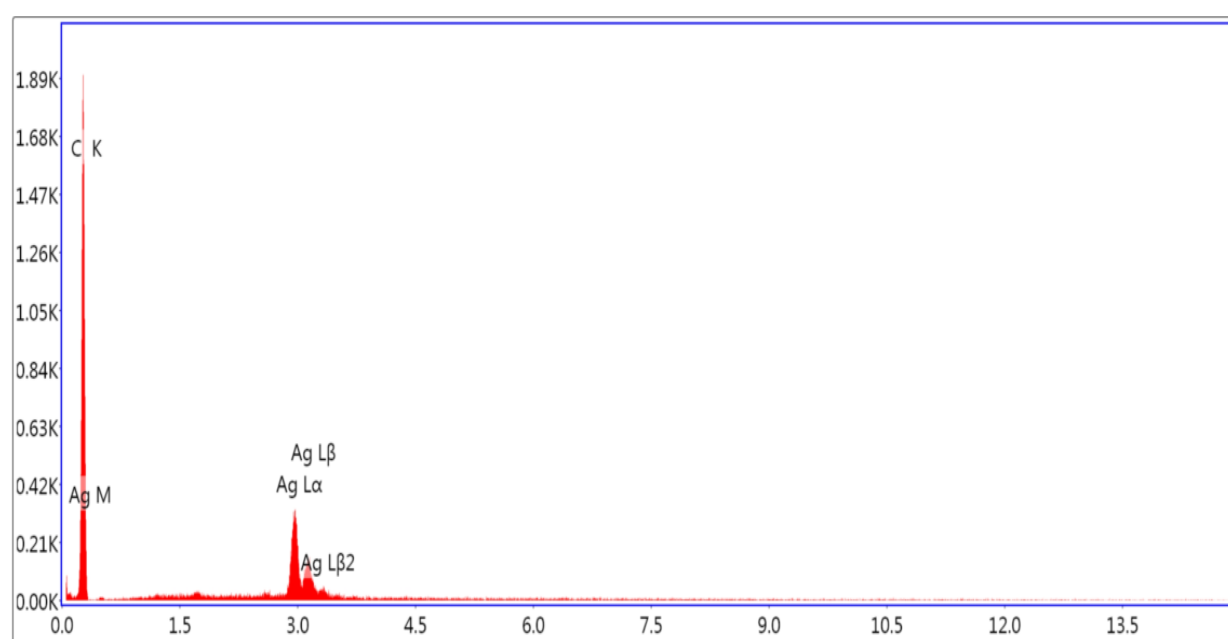


Figura 40. Espectro EDS del fieltro modificado con NPs Ag

Tabla 3. Composición elemental del fieltro modificado con NPs Ag

| Elemento | % Peso | % Molar | % Error |
|----------|--------|---------|---------|
| C | 90,26 | 98,81 | 1,83 |
| Ag | 9,74 | 1,14 | 8,56 |

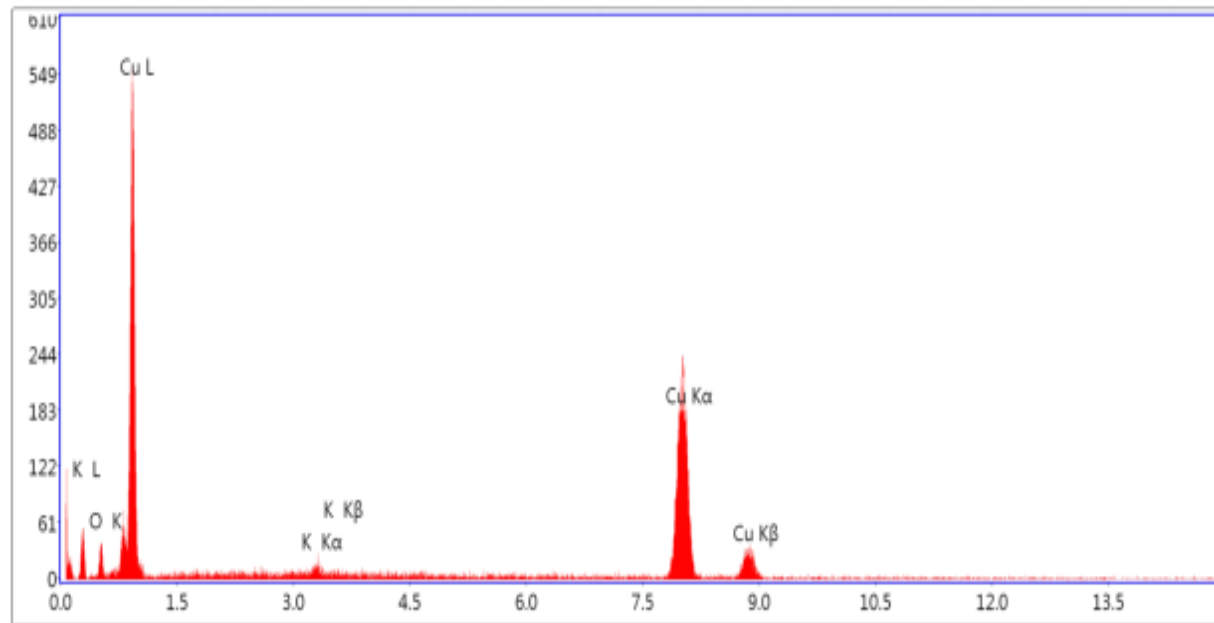


Figura 41. Espectro EDS del fieltro modificado con NPs Cu

Tabla 4. Composición elemental del fieltro modificado con NPs Cu

| Elemento | % Peso | % Molar | % Error |
|----------|--------|---------|---------|
| O | 10,23 | 31,02 | 16,59 |
| K | 0,84 | 1,04 | 62,51 |
| Cu | 88,93 | 67,94 | 2,77 |

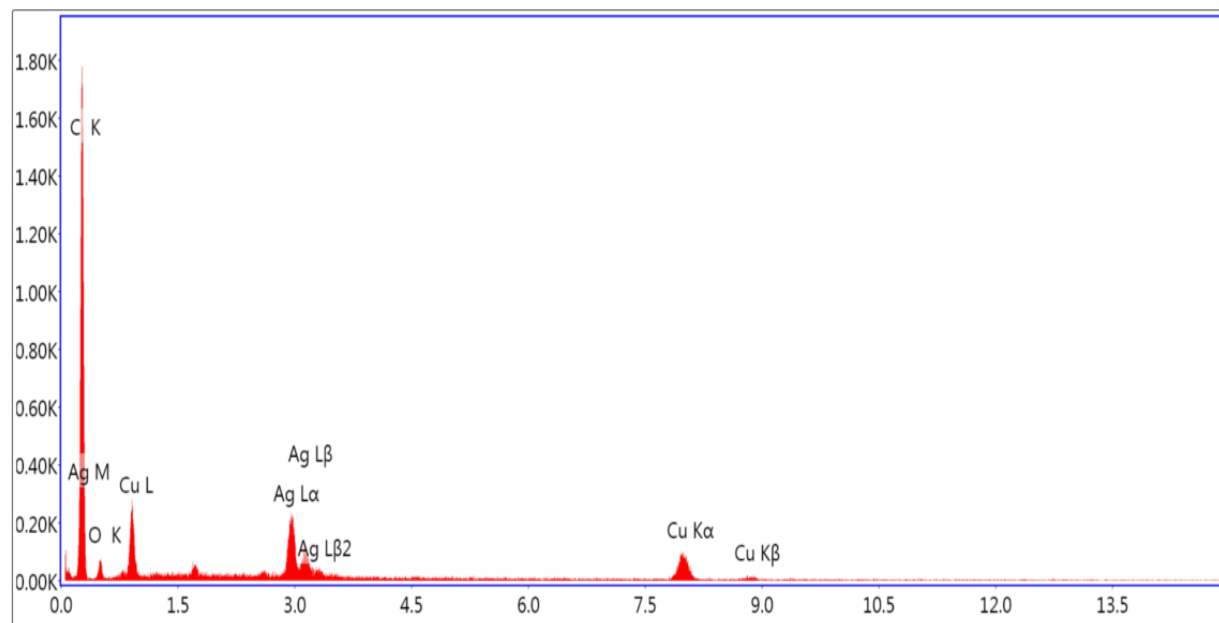


Figura 42. Espectro EDS del fieltro modificado con NPs CuAg, obtenidas a partir de una solución con una relación molar Cu:Ag de 2:1

Tabla 5. Composición elemental del fieltro modificado con NPs Cu-Ag, obtenidas a partir de una solución con una relación molar Cu:Ag de 2:1

| Elemento | % Peso | % Molar | % Error |
|----------|--------|---------|---------|
| C | 79,47 | 89,4 | 4,57 |
| O | 40,56 | 8,92 | 14,56 |
| Ag | 5,00 | 0,63 | 9,13 |
| Cu | 4,97 | 1,06 | 5,45 |

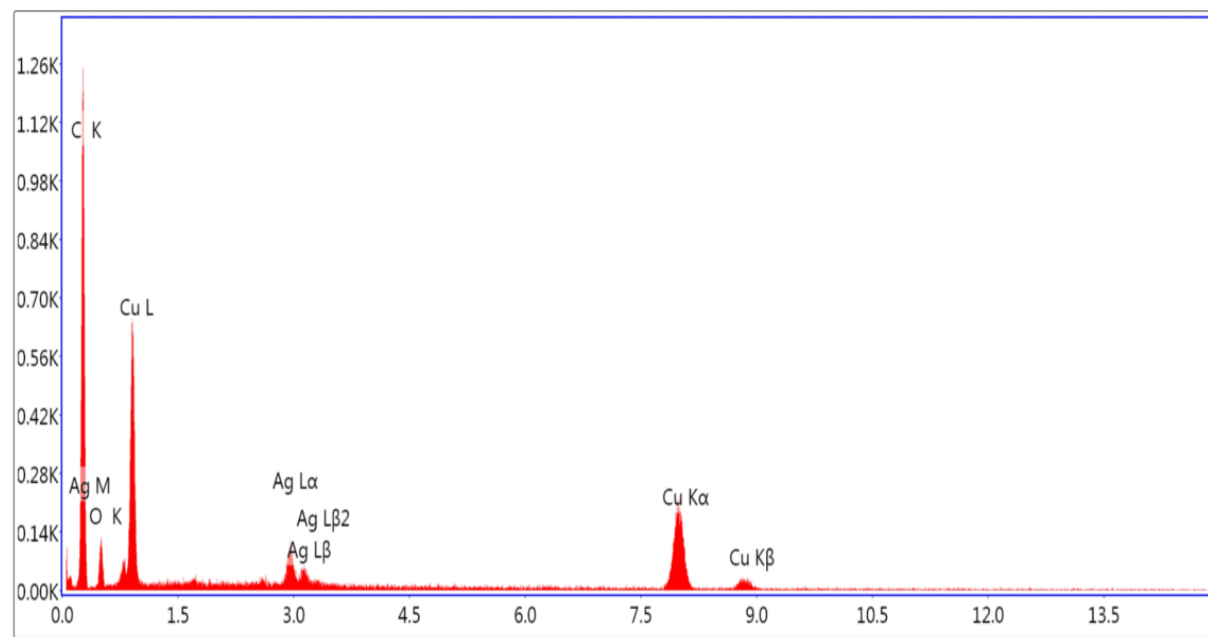


Figura 43. Espectro EDS del fieltro modificado con NPs CuAg, obtenidas a partir de una solución con una relación molar Cu:Ag de 5:1

Tabla 6. Composición elemental del fieltro modificado con NPs Cu-Ag, obtenidas a partir de una solución con una relación molar Cu:Ag de 5:1

| Elemento | % Peso | % Molar | % Error |
|----------|--------|---------|---------|
| C | 72,62 | 83,90 | 6,27 |
| O | 15,21 | 13,38 | 13,05 |
| Ag | 2,12 | 0,28 | 14,36 |
| Cu | 11,05 | 2,45 | 3,33 |

VII.5 Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis estructural de las NPs depositadas en los filtros se llevo a cabo por difraccion de rayos X, con el fin de confirmar la presencia de fases de plata, cobre y para detectar la posible presencia de fases de oxidos.

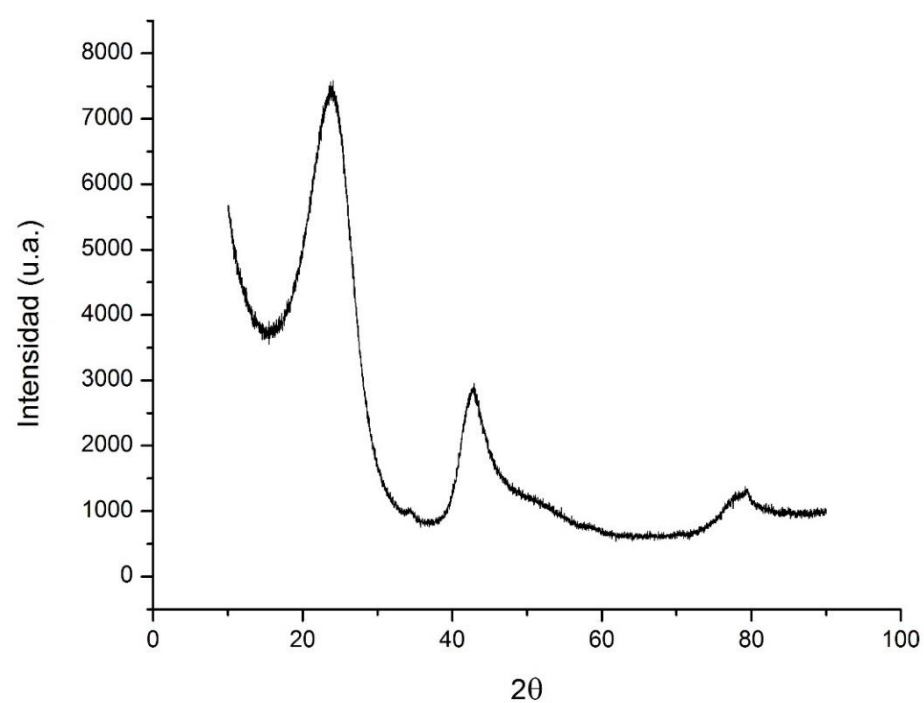


Figura 44. Difractograma del filtro de grafito

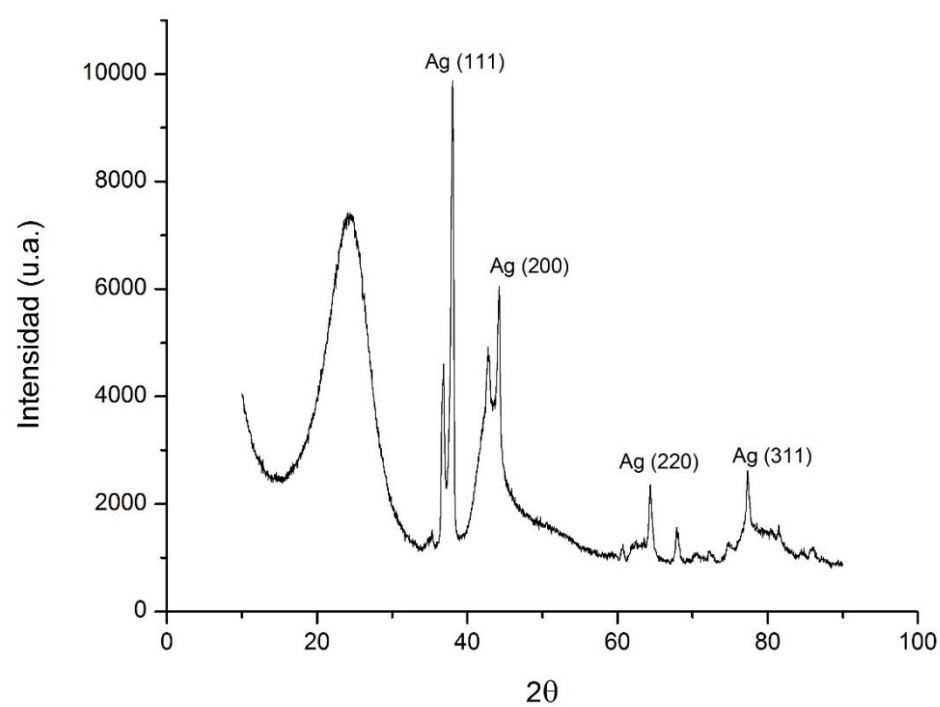


Figura 45. Difractograma de la muestra de NPs Ag

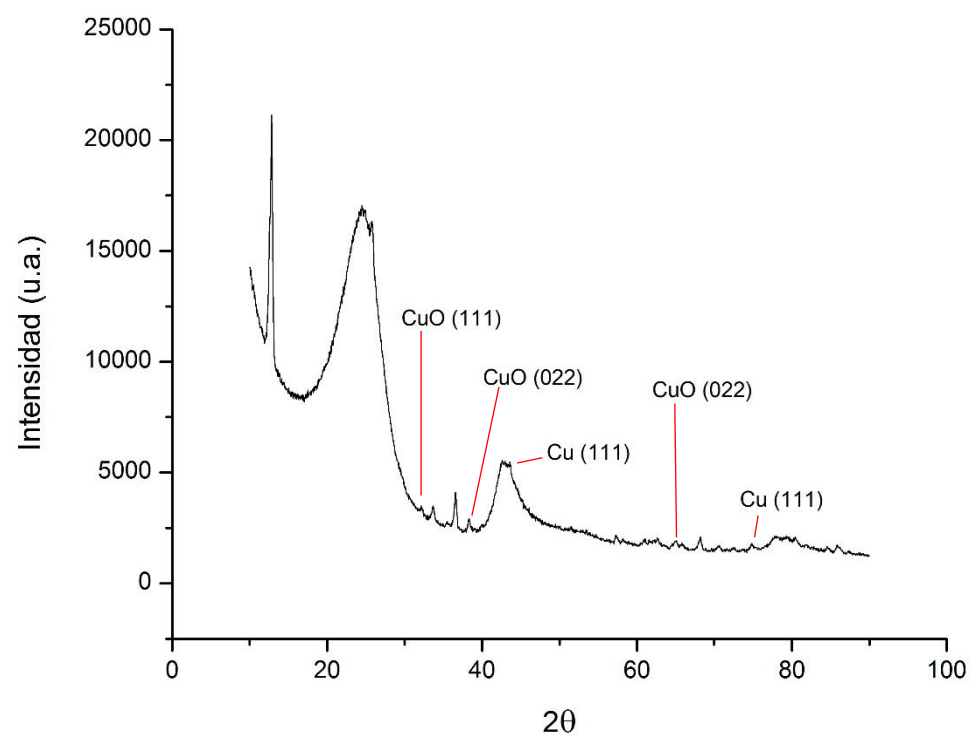


Figura 46. Difractograma de la muestra de NPs Cu

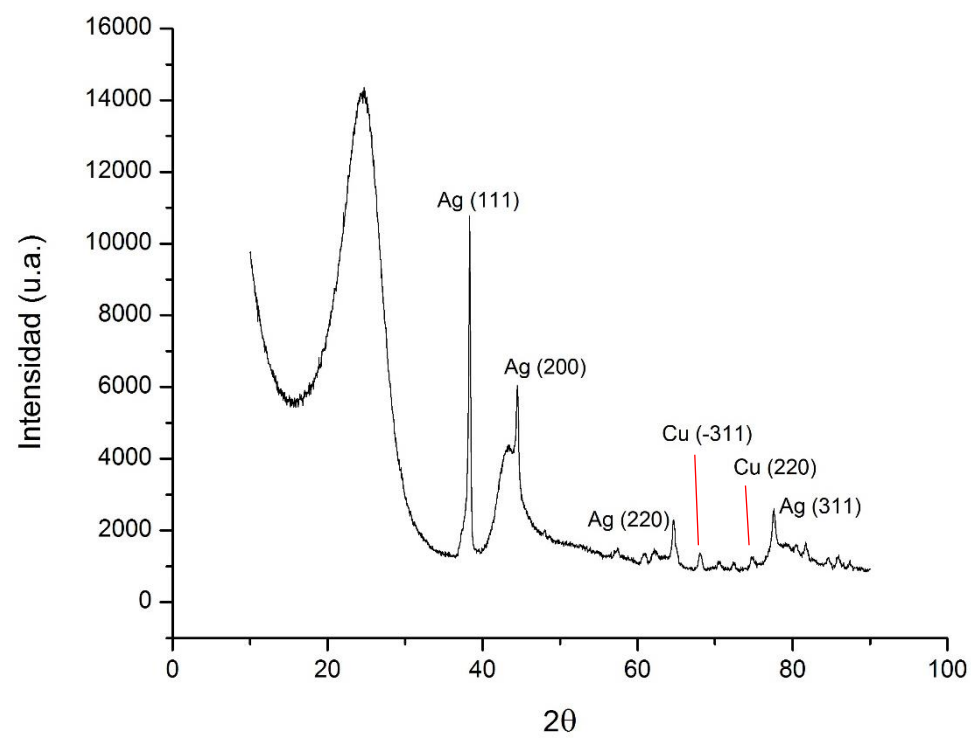


Figura 47. Difractograma de la muestra de NPs Cu-Ag

VII. 4 Producción de H₂O₂

Tabla 7. Concentración de H₂O₂ (ppm) producido luego de una hora de tratamiento, a distintos voltajes y valores de pH

| Filtro | Voltaje (V) | pH | | |
|-----------------|-------------|----------|----------|----------|
| | | 3 | 7 | 10 |
| F sin tratar | -1 | 80,9822 | 33,7426 | 19,6231 |
| F activado | | 101,2277 | 52,3282 | 19,6832 |
| F con Ag | | 26,1641 | 12,9596 | 13,4358 |
| F con Cu | | 51,8384 | 16,1995 | 13,4549 |
| F con Cu-Ag 1-1 | | 13,5792 | 25,9192 | 15,8476 |
| F activado | -2 | 57,1022 | 33,6746 | 20,1537 |
| F con Ag | | 71,2778 | 53,8793 | 13,4633 |
| F con Cu | | 77,7576 | 33,8594 | 114,2044 |
| F con CuAg 1-1 | | 94,2887 | 40,4095 | 60,4611 |
| F activado | -3 | 141,433 | 40,6136 | 20,3068 |
| F con Ag | | 74,084 | 263,988 | 216,6056 |
| F con Cu | | 222,252 | 209,8367 | 321,643 |
| F con CuAg 1-1 | | 289,6012 | 230,1435 | 375,2502 |
| F con CuAg 2-1 | | 122,1468 | 352,868 | 291,7951 |
| F con CuAg 1-2 | | 217,1498 | 251,0795 | 328,2929 |

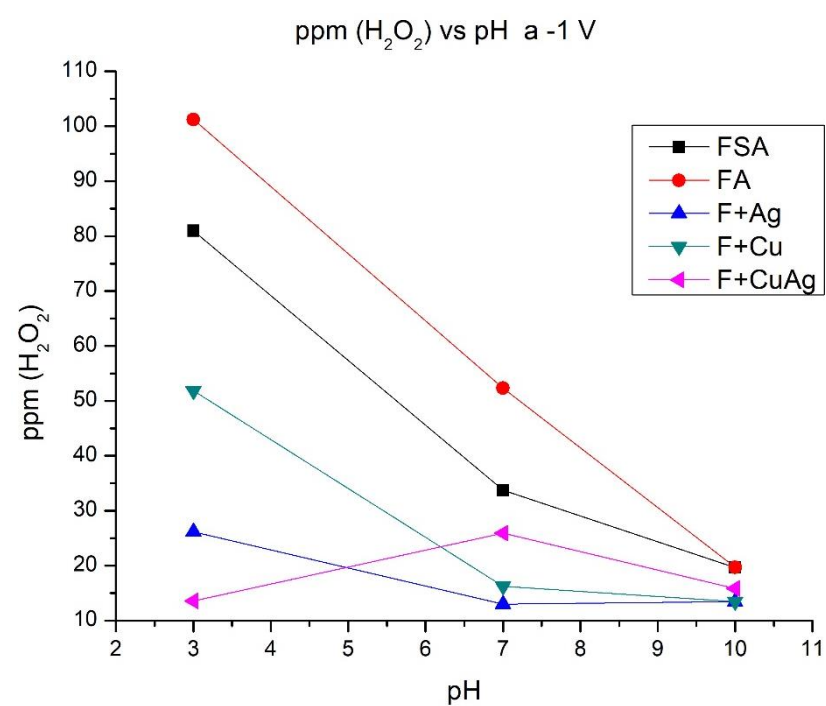


Figura 48. Concentración de H_2O_2 en función del pH, a un voltaje de -1 V (vs Ag/AgCl),
luego de una hora de tratamiento

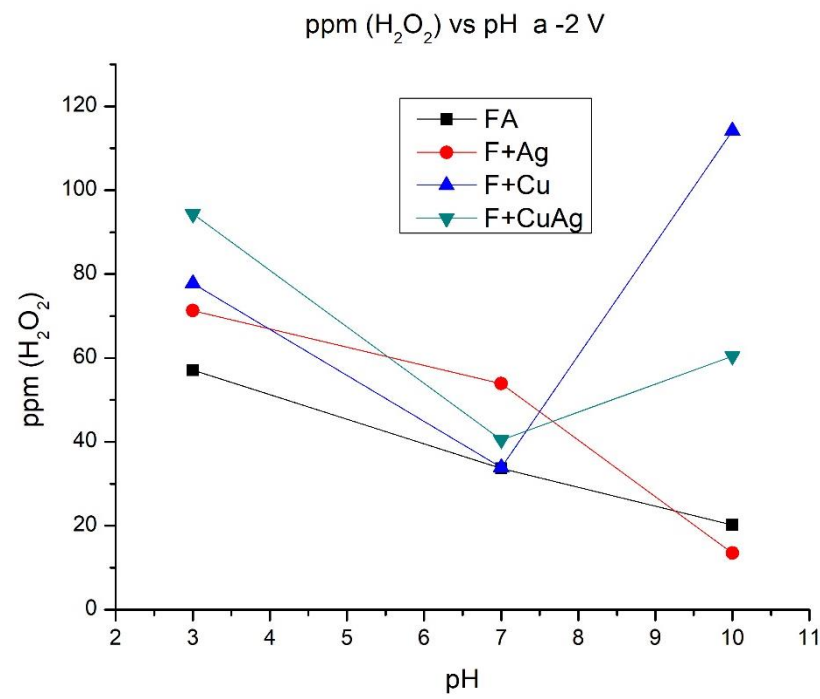


Figura 49. Concentración de H_2O_2 en función del pH, a un voltaje de -2 V (vs Ag/AgCl),
luego de una hora de tratamiento

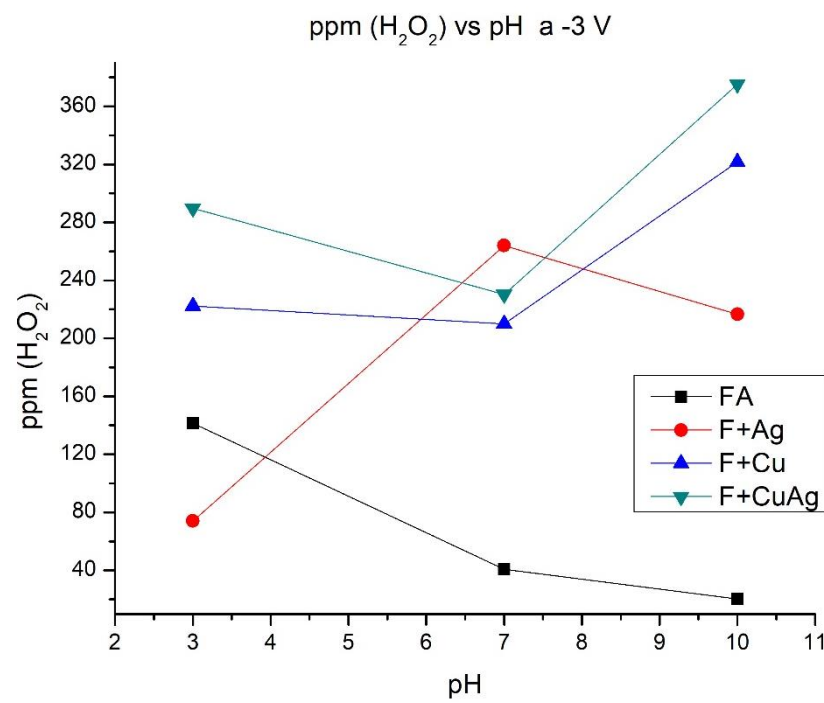


Figura 50. Concentración de H_2O_2 en función del pH, a un voltaje de -3 V (vs Ag/AgCl),
luego de una hora de tratamiento

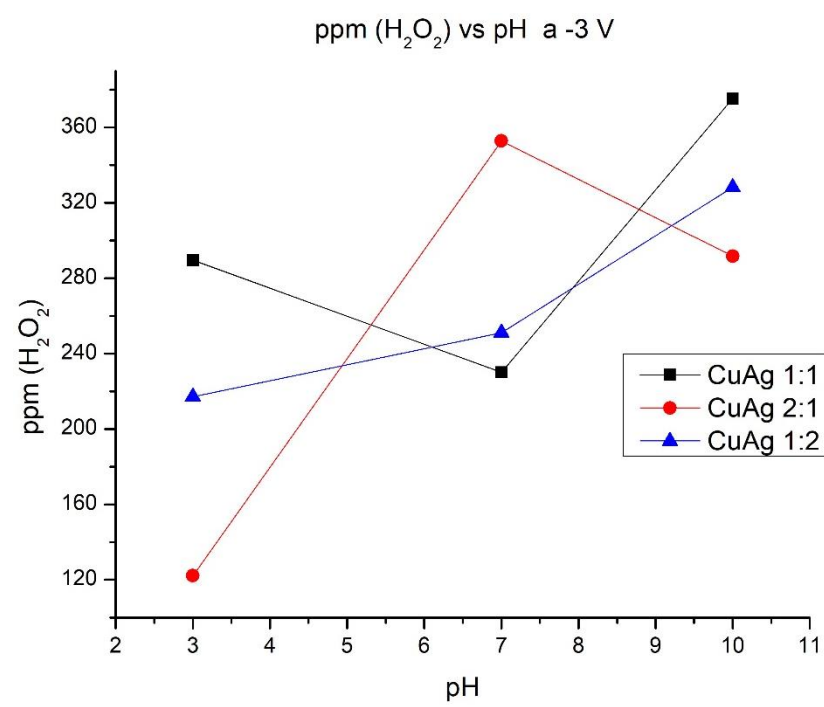


Figura 51. Concentración de H₂O₂ en función del pH, a un voltaje de -3 V (vs Ag/AgCl), luego de una hora de tratamiento

VIII. DISCUSION DE RESULTADOS

VIII.1 Síntesis

Los procesos de deposición y en general todas las pruebas, se llevaron a cabo en celdas abiertas, motivo por el cual fue necesario optimizar el proceso sintético, con el fin de asegurar la obtención de productos homogéneos (esto es, un solo tipo de producto con una dispersión de tamaños aceptable) con una adecuada estabilidad frente a la oxidación. Así, se realizaron variaciones en el pH, potencial de deposición, cantidades relativas de Cu y Ag, presencia de un agente estabilizante y antioxidante, y el tiempo de residencia de los electrodos dentro de la solución precursora, antes de iniciar el proceso electrolítico. En todos los casos, salvo aquel en el que se varió el potencial de deposición, se empleó el método de doble pulso potencioestático durante 10 minutos, con (-1 V, 0,01s) y (-0,2 V, 1,0 s) como potenciales y tiempos de nucleación y crecimiento, respectivamente. El resumen de todas las variaciones empleadas se muestra en las **tablas 6, 7, 8, 9, 10 y 11** del anexo 1. Se obtuvieron los siguientes resultados.

VIII.1.1 Efecto del pH:

Se estudió el proceso sintético a pH neutro (KNO_3 como electrolito de soporte) y en presencia de HNO_3 0,2 M (pH = 0,7), encontrándose lo siguiente:

- A pH ácido está favorecida la formación de NPs Cu, pudiéndose obtener deposiciones distribuidas de manera más homogénea que a pH neutro.
- A pH ácido, la plata se deposita de forma irregular, presentando un crecimiento demasiado acelerado en ciertas regiones aleatorias de los electrodos. En este punto cabe aclarar que la concentración de pH elegida se basó en los reportes de síntesis de NPs Cu en los que se empleó H_2SO_4 0,1 M como medio para la deposición [80, 81]. De esta manera, es posible que se pueda obtener NPs Ag a valores de pH menos ácidos, pero ello no se evaluó por estar fuera del alcance del presente trabajo.
- Es posible obtener NPs Cu-Ag en presencia de HNO_3 0,2 M, pero el proceso de deposición es menos controlable, ya que debido al aumento de conductividad y por el efecto del medio, se tiene un crecimiento muy acelerado de las partículas que se depositan sobre el electrodo.

- A pH neutro, la deposición de NPs Cu-Ag es un proceso más lento pero más controlado.
- Salvo las NPs Ag, todos los demás productos, obtenidos a pH ácido o neutro, muestran signos evidentes de oxidación al cabo de 4-5 horas, lo cual hace necesaria la adición de alguna especie antioxidante o protectora dentro de la solución precursora.

Finalmente, la elección de HNO_3 0,2 M como medio ácido para evaluar la formación de NPs está de acuerdo con el de que el Cu es la especie más susceptible de oxidarse en el sistema Cu-Ag y por tanto, se pretendió crear las condiciones para evitar la formación de CuO antes de lograr obtener NPs Cu-Ag.

VIII.1.2 Presencia de agentes estabilizantes y antioxidantes

Se estudió el efecto del PVP como agente estabilizante y del AC como agente antioxidante. Las deposiciones se llevaron a pH neutro y usando KNO_3 0,03 M como electrolito de soporte. Se obtuvo lo siguiente:

- Se realizaron deposiciones de NPs Cu, Ag y Cu-Ag, en presencia de PVP y no se encontró ninguna diferencia con respecto a los casos en los que no se empleó dicha especie, ya que los productos mostraron signos de oxidación luego de 5 horas (excepto las NPs Ag).
- Se realizaron deposiciones de NPs Cu, Ag y Cu-Ag, en presencia de AC, encontrando una mayor estabilidad en los productos obtenidos, los cuales mostraron signos de oxidación luego de 5 días. El pH de la solución con AC fue de 5.5.

Se tiene por tanto, que la presencia de AC mejora considerablemente la estabilidad de los electrodos con contenido de Cu y por ello se estableció la adición de dicho ácido como parte de la mezcla precursora en todos los ensayos.

VIII.1.3 Efecto del potencial de deposición

Se estudió el efecto del potencial de deposición usando voltajes de -0,8, -1,0 y -1,2 V como potenciales de nucleación, y -0,2 y -0,4 V como potenciales de crecimiento. Se encontró que a un potencial de nucleación de -0,8 V, independientemente del potencial de crecimiento, la deposición es muy escasa. A -1,2 V como potencial de nucleación, el sistema se vuelve inestable y conduce a la obtención de deposiciones con algunos signos de oxidación, independientemente del potencial de crecimiento. A -1,0 V como

potencial de nucleación se obtienen productos sin signos de oxidación, independientemente del potencial de crecimiento.

Finalmente, se eligió -1,0 V como potencial de nucleación y -0,2 V como potencial de crecimiento para limitar el crecimiento de las NPs.

VIII.1.4 Efecto de la relación molar Cu:Ag

Se estudió el efecto de las cantidades relativas de Cu:Ag, empleando sistemas con relaciones molares de 1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 1:2, 1:3 y 1:5. Se encontró que a mayor contenido de cobre, los sistemas se vuelven más inestables, por la susceptibilidad de dicho metal hacia la oxidación.

VIII.1.5 Efecto del tiempo de deposición

Se estudió el tiempo de deposición (Suma total de tiempo durante el que se aplican los voltajes de nucleación y crecimiento) empleando valores de 5, 10, 15 y 20 min para el mismo. Se encontró que para tiempos mayores a 10 min, existe aglomeración evidente del metal depositado, además de signos de oxidación. Por otro lado, cuando se emplean tiempos de deposición de 5 o 10 min, no se observan signos de oxidación ni de excesiva aglomeración. Por tal razón se establecieron 10 min como tiempo de deposición para todos los demás ensayos y los resultados presentados en que se obtuvieron con electrodos modificados, empleando dicho tiempo. Al respecto, es necesario mencionar que no se eligió usar un tiempo de deposición de 5 min, ya que la cantidad de material que se deposita bajo las demás condiciones establecidas (**Tabla 4**), es muy poco.

VIII.1.6 Efecto del tiempo de residencia

De manera similar a lo que ocurre en un proceso de preparación de compósitos o de óxidos por el método de impregnación, se encontró que el tiempo de residencia de los electrodos en el seno de la solución precursora antes de iniciar el proceso electrolítico, juega un papel importante en la distribución del metal o metales en el electrodo durante la deposición de los mismos. Así, es necesario que el electrodo permanezca sumergido en la solución bajo agitación suave, durante un tiempo adecuado para asegurar que todos los iones metálicos se distribuyan en su estructura y alcancen el equilibrio en los procesos de adsorción-desorción. De esta manera, al momento de iniciar el flujo de

corriente, los iones adsorbidos y los que se encuentren cerca de ellos, funcionan como centros de nucleación y ello contribuye al control de la distribución de tamaños de las partículas que formen.

Tabla 8. Resumen de las condiciones óptimas para la modificación de los electrodos de fieltro de grafito

| Especie depositada | Condiciones óptimas para la modificación de los electrodos | | | | | | | | | | |
|--------------------|--|---------|---------|---------|----------------------|----------------------|-----|-------------|-------------|------------|------------|
| | Ag (mM) | Cu (mM) | AC (mM) | PVP (g) | KNO ₃ (M) | HNO ₃ (M) | pH | T dep (min) | T res (min) | V nucl (V) | V crec (V) |
| Ag | 1 | 0 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | 20 | -1 | -0,2 |
| Cu | 0 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0,2 | 0,7 | 10 | 20 | -1 | -0,2 |
| Cu-Ag (1:1) | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | 20 | -1 | -0,2 |

VIII.2 Caracterización de los electrodos

En las **figuras 20 y 21** se muestran los voltamogramas de los procesos de preactivación y activación, respectivamente. Como se puede observar, en el rango de -1 a 1 V, el fieltro muestra poca capacitancia. Sin embargo, cuando se trata por VC de -2 a 2 V, la capacitancia aumenta considerablemente y dicha condición se mantiene para cualquier voltaje dentro de dicho rango, tal como se muestra en el voltamograma de -1 a 1 V (**Fig. 22**), donde se observa un aumento de capacitancia que no se presenta si el fieltro no se encuentra activado (**Fig. 20**). Luego del proceso de activación, el fieltro adquiere un carácter hidrofílico (antes de activarse es hidrofóbico en cierto grado) y resulta fácil de humectar, algo de suma importancia durante los procesos de deposición.

Con el fin de aumentar la cantidad de grupos carboxílicos en la superficie de los electrodos y por tanto, para mejorar la adherencia de las NPs metálicas, los fieltros se sometieron a un proceso de electro oxidación en presencia de HNO₃ diluido. Para estudiar el proceso, se llevaron a cabo análisis por VC a distintas concentraciones de HNO₃. Los voltamogramas resultantes se muestran en las **figuras 23 y 24**. En ambos casos se observa que al aumentar la concentración del ácido, crece el pico de oxidación ubicado a aproximadamente 0,2 V.

Finalmente, si bien el comportamiento químico de los electrodos mejoró luego de ser tratados, no se observó ninguna respuesta en los análisis por FT-IR realizados (**Fig. 25, 26, 27**)

VIII.3 Espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa

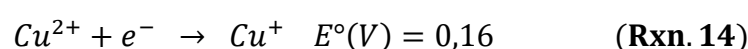
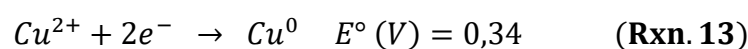
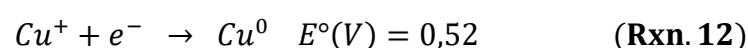
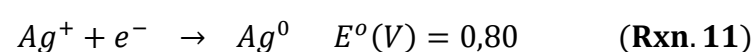
Se empleó la espectroscopía UV-vis para confirmar la presencia de NPs en los electrodos modificados. Los espectros obtenidos para las NPs Ag y Cu (**Fig. 28 y 29**) muestran bandas de resonancia de plasmón superficial (RPS), centradas en 373 nm y 540 nm, tal y como se esperaba para estas NPs en aire. Al respecto, se tiene que la posición de la banda de RPS es directamente proporcional al índice de refracción del medio en el que se encuentren las NPs al momento de realizar el análisis por espectroscopia UV-vis [82]. De esta manera, para NPs Ag esféricas en etilenglicol ($n=1,43$) la banda RPS aparece alrededor 430 nm, mientras que en agua ($n=1,33$) aparece 400 nm y en aire, el medio de menor índice de refracción, a alrededor de 380 nm. Así, la posición de las bandas de RPS de todas las NPs obtenidas, se encuentra desplazada hacia el azul por el bajo índice de refracción del medio (aire) en el que fueron obtenidos los espectros.

Al respecto de la banda de RPS de las NPs Cu, se tiene que la misma no está bien definida, hecho que se atribuyó al efecto de la superficie irregular del electrodo y la oxidación de las NPs durante el secado del fieltro, además del crecimiento y/o aglomeramiento asociado a dicho proceso. En el caso de las NPs Ag, el crecimiento súbito que se observa en el medio de la banda se debe a las características propias del fieltro de grafito.

En cuanto a los espectros de las NPs Cu-Ag (**Fig. 30, 31, 32**), se estudió el efecto de la variación en la relación molar Cu:Ag sobre el comportamiento de las bandas de RPS. Así, tal como se esperaba para nanoaleaciones, estas presentan bandas de RPS centradas en posiciones intermedias entre las bandas de los metales puros, con desplazamientos hacia longitudes de onda mayores cuando aumenta la cantidad de Cu (de 400 nm para Cu:Ag de 1:1, a 442 nm para Cu:Ag de 2:1) y desplazamientos hacia longitudes de onda menores cuando aumenta la cantidad de Ag (390 nm para Cu:Ag de 1:2). Se observa también mayor predominancia de Ag en los espectros, ya que las bandas se encuentran más cerca de la posición de la banda de RPS de las NPs Ag. Adicionalmente se tiene que cuando se emplea una proporción Cu:Ag de 2:1, aparece la banda de RPS de NPs Cu,

aunque ligeramente desplazada hacia el azul (530 nm). En la **figura 33** se comparan los espectros de los 3 tipos de NPs Cu-Ag estudiados y se puede apreciar el desplazamiento hacia el rojo al aumentar la cantidad de cobre.

Con respecto a la banda de cobre que aparece en el espectro UV-vis de las NPs Cu-Ag 2:1, esta puede atribuirse a la formación de nanopartículas bicompartimentales (nanopartículas en las que las fases de los metales involucrados se encuentran separadas pero forman una sola partícula) o a la formación separada de NPs de Cu o nanoaleaciones con contenido mayoritario de cobre, por el desplazamiento ligero de la banda hacia el azul. Así, tanto la formación de NPs bicompartimentales, como la de NPs Cu separadas es posible por la mayor cantidad disponible de cobre y porque durante el proceso electrolítico es la plata la que se deposita preferentemente debido a su mayor potencial de reducción (0,799 V para Ag^+ y 0,337 V para Cu^{2+}), por lo cual, dada la mayor cantidad disponible de cobre, una vez que se ha depositado toda la plata, se puede dar la formación de NPs Cu o de aleaciones con contenido mayoritario de Cu si es que hay remanentes de Ag^+ en la solución. En este punto, cabe mencionar que lo expuesto no es lo único que sucede en el seno de la solución durante el proceso de deposición, ya que, por ejemplo, en el caso de usar las NPs Cu-Ag 1:2 no se observan dos bandas (se esperaría que apareciera la banda de NPs Ag). Así, en todos los sistemas en los que hay Ag y Cu, además del proceso reducción y formación de aleaciones, se tiene que existe una reacción de desplazamiento galvánico en la que los iones Ag^+ desplazan a los átomos de cobre que ya se han depositado, en virtud del mayor potencial de reducción del par Ag^+/Ag , con respecto a los pares Cu^+/Cu , Cu^{2+}/Cu^+ y Cu^{2+}/Cu (Rxn. 11, 12, 13 y 14).



De esa manera, aunque la formación de la aleación Cu-Ag es más probable por el voltaje aplicado, también es probable la formación de nanopartículas de tipo core@shell¹,

¹ Tipo de NPs bimetálicas concéntricas, en las que un segundo metal se deposita sobre las nanopartículas de otro metal, de manera que actúa como una capa protectora.

sobre todo entre el momento en que se corta el paso de corriente y el lavado de los electrodos. Por otro lado, el hecho de que no se observe la banda de plata en el espectro de las NPs Cu-Ag 1:2 se puede atribuir al hecho de que, al final del proceso es probable que ni todo el cobre ni toda la plata se hayan depositado y, debido a la mayor facilidad de reducción de los iones Ag^+ y al desplazamiento galvánico que estos causan, la última capa de partículas metálicas que se formó haya estado principalmente compuesta por plata y por ello solo se observó una señal en el espectro UV-vis. La RPS es un fenómeno superficial.

Finalmente, en todos los casos no se tienen espectros que sigan completamente una distribución gaussiana, lo cual es signo de la presencia de poblaciones minoritarias de NPs con distintos tamaños y formas.

VIII.4 Microscopía electrónica de barrido

El análisis morfológico de los electrodos modificados con NPs Cu-Ag se realizó por microscopía SEM. Adicionalmente se estudió la morfología del fieltro sin activar y activado, y los electrodos modificados con NPs y NPs Cu.

En las **figuras 34 y 35** se muestran las micrografías SEM del fieltro sin activar y el fieltro activado respectivamente. No se observan diferencias estructurales entre las fibras tratadas y las que no fueron tratadas. En ambos casos se observan restos de impurezas, que en el caso del fieltro activado se atribuyeron a la presencia de cristales de KNO_3 del electrolito de soporte.

En las **figuras 36 y 37** se muestran las micrografías SEM del fieltro modificado con NPs Ag y Cu respectivamente. En el caso de la plata se observa que esta presenta un crecimiento dentrítico, mientras que en el caso del Cu el crecimiento es de tipo esférico. De manera similar, en las **figuras 38 y 39** se muestran las micrografías SEM del fieltro modificado con NPs Cu-Ag 2:1 y 5:1. En ambos casos se observa una mayor cantidad de NPs depositadas, debido a la mayor cantidad de material disponible durante el proceso electrolítico. Dado que en ambos casos se usó mayor cantidad de Cu, se observan NPs predominantemente esféricas.

VIII.5 Análisis composicional por EDS

En las **figuras 40 y 41** se muestran los resultados del análisis EDS de los electrodos modificados con Ag y Cu respectivamente. En el caso del fieltro modificado con NPs Ag, solo se detectaron C y Ag (se detecta C en mayor proporción por ser el soporte y por el punto que se eligió para el análisis), y se observan picos de plata a 3,1509 y 3,2034 eV, correspondientes a las líneas de emisión L_1M_2 y L_2M_4 (**Tabla 5**), respectivamente. En el fieltro modificado con NPs Cu, se detectaron O, K y Cu (el K se debe al electrolito de soporte), y se observaron picos a 8.0478 y 8.9053 eV, correspondientes a las líneas de emisión KL_3 y KM_2 (**Tabla 5**), respectivamente.

Tabla 9. Listado de algunas energías de emisión de FRX para Cu y Ag

| Cu | | | Ag | | |
|---------------------|---------------|------------|---------------------|---------------|------------|
| Líneas de emisión K | | | Líneas de emisión L | | |
| Línea | Energía (keV) | Proporción | Línea | Energía (keV) | Proporción |
| KL_2 | 8,0279 | 0,29913 | L_1M_2 | 3,2034 | 0,00871 |
| KL_3 | 8,0478 | 0,58282 | L_1M_3 | 3,2344 | 0,0145 |
| KM_2 | 8,9053 | 0,03989 | L_1N_2 | 3,7432 | 0,00156 |
| KM_3 | 8,9053 | 0,07816 | L_1N_3 | 3,7499 | 0,00261 |
| Líneas de emisión L | | | L_2M_1 | 2,8062 | 0,00639 |
| L_1M_2 | 1,0225 | 0,00266 | L_2M_4 | 3,1509 | 0,21605 |
| L_1M_3 | 1,0225 | 0,00490 | L_2N_1 | 3,4285 | 0,00123 |
| L_2M_1 | 0,8312 | 0,01447 | L_2N_4 | 3,5204 | 0,02020 |
| L_2M_4 | 0,9494 | 0,25409 | L_3M_1 | 2,6336 | 0,02396 |
| L_3M_1 | 0,8113 | 0,04233 | L_3M_4 | 2,9783 | 0,06498 |
| L_3M_4 | 0,9295 | 0,06908 | L_3M_5 | 2,9844 | 0,57663 |
| L_3M_5 | 0,9295 | 0,61150 | L_3N_1 | 3,2559 | 0,00455 |
| L_3N_1 | 0,9311 | 0,00097 | L_3N_4 | 3,3478 | 0,00598 |
| - | - | - | L_3N_5 | 3,3478 | 0,05266 |

En cuanto a los fieltros modificados con NPs Cu-Ag, se tiene que en ambos casos, los elementos detectados son C, O, Ag y Cu (**Fig. 42 y 43**), y los picos que presentan son los mismos que aparecen en los dos casos anteriores. Para el caso del fieltro modificado con NPs Cu-Ag 2:1, se tiene que la proporción atómica detectada es 1,68, un valor menor a lo esperado, de acuerdo a los parámetros sintéticos, pero congruente con lo expuesto en la sección VII.3, donde se explica porque, debido a efectos de desplazamiento galvánico y de facilidad de reducción, en la mayoría de casos es probable que la

proporción de plata sea mayor a lo esperado según cálculos estequiométricos. Sin embargo, la proporción detectada también depende del punto o puntos donde se realicen el análisis, ya que como se expuso, es probable la presencia de NPs Cu o aleaciones con composición mayoritaria de Cu, por separado. Así, por ejemplo, en la **figura 43**, el reporte sugiere una relación Cu:Ag de 8.75, cuando el valor esperado era de 5.

VIII.6 Difracción de rayos X

En las **figuras 44-47** se muestran los resultados del análisis por DRX. El difractograma del fieltro de grafito (**Fig. 44**) se tomó como base para el análisis de las demás muestras, y muestra picos a valores de 2θ de $24,06^\circ$ y $42,90^\circ$, correspondientes a planos (002) y (100), según lo reportado por Zhang [48]. En el difractograma de NPs Ag (**Fig. 45**) se tienen los picos a $38,1^\circ$; $44,3^\circ$; $64,39^\circ$ y $77,36^\circ$ correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) respectivamente, y a una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), de acuerdo al patrón JCPDS file No. 04-0783, disponible en la base de datos del ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*). En cuanto al difractograma de NPs Cu (**Fig. 46**), se observan dos fases, una de Cu y otra de CuO. Para la fase de cobre solo se observa un pico a $43,58^\circ$, el cual está superpuesto con el pico del fieltro a $42,90^\circ$ (razón por la cual se observa como un pico con la punta ensanchada), y otro a $74,70^\circ$, los cuales son atribuibles a los planos (111) y (220) de una estructura FCC, según lo reportado por Theivasanthi [35] y la información del patrón JCPDS file No. 04-0836. Para la fase de CuO, se tienen picos a $32,2^\circ$; $35,51^\circ$; $38,55^\circ$; $65,76^\circ$; $58,22^\circ$ y $68,20^\circ$, correspondientes a los planos (-111), (111), (022), (202) y (-311) respectivamente, de acuerdo al patrón JCPDS file No. 80-0076, y a lo reportado por Haque [83]. En el difractograma de las NPs Cu-Ag (**Fig. 47**) se puede identificar principalmente una fase de plata, la cual muestra picos a $38,33^\circ$; $44,47^\circ$; $64,65^\circ$; $77,54^\circ$ y $81,75^\circ$ correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente, y a una estructura FCC. No es posible distinguir claramente una fase de cobre pero los picos a $74,74^\circ$ y $68,13^\circ$ podrían ser atribuidos a los planos (220) y (-311) de fases de Cu y CuO, respectivamente.

La presencia de fases de Cu y CuO, se atribuyó a procesos oxidativos durante el acondicionamiento de las muestras para el análisis.

VIII.7 Producción de H₂O₂

El análisis de la cantidad de H₂O₂ producido a distintos valores de pH y voltaje (**Tabla 3**) revela sistema Cu-Ag tiene una eficiencia inferior al fieltro activado (para la producción de peróxido de hidrógeno) cuando se aplican voltajes de entre -1 y -2 V (**Figuras 48 y 49**). Sin embargo, al llegar a -3 V (**Fig. 50**) la producción de peróxido por parte de los electrodos modificados (ya sea con Cu, Cu-Ag o Ag) se multiplica por factor de 3-8,7, dependiendo de la naturaleza del electrodo y del pH, mientras que la cantidad de peróxido producido por el fieltro activado solo se multiplica por un factor de 1,4 (40 %). Así, con respecto a la dependencia de la producción de H₂O₂ con el pH y la naturaleza del cátodo, se tiene que para el fieltro activado la mayor producción de peróxido se da a pH ácido (los ensayos se realizaron a pH 3, 7 y 10), lo cual está de acuerdo con los mecanismos propuestos en la literatura (**Rxn. 3, 4, 5 y 6**), en los que se sugiere que a pH básico la especie preferentemente formada es el hidroperóxido (base conjugada del peróxido). Por otro lado, cuando se tienen NPs Cu, la mayor producción de peróxido se da a pH básico y la menor a pH 7 (a pH ácido se tiene una producción considerable). De manera similar, los electrodos modificados con NPs Ag muestran una alta producción de peróxido a pH básico y muy poca a pH ácido, lo cual nuevamente está de acuerdo con lo reportado en la literatura. Finalmente, cuando se tienen aleaciones Cu-Ag, la producción de peróxido a pH ácido es mayor que la de Cu o Ag solos, siendo aproximadamente igual a la suma de las cantidades producidas por cada metal. Esto confirmaría lo que se propuso, es decir que la aleación de ambos metales permitiría tener un electrodo que funcione correctamente a pH ácido.

Adicionalmente se hicieron pruebas de producción de peróxido con electrodos preparados a partir de soluciones con relaciones molares Cu:Ag de 2:1 y 1:2 y se compararon con los resultados para la relación 1:1 (**Figura 51**). Se encontró que es posible cambiar el pH al que se produce la mayor cantidad de peróxido, variando la proporción de los metales.

IX. CONCLUSIONES

1. Es posible mejorar la eficiencia de producción de H_2O_2 de electrodos de fieltro de grafito, mediante su modificación con NPs Cu-Ag.
2. A pH 3, la cantidad de H_2O_2 producido por fieltros modificados con NPs Cu-Ag 1:1, es mayor que la cantidad producida por los electrodos modificados con NPs de Cu o Ag.
3. Es posible modificar el pH al cual se produce la máxima cantidad de H_2O_2 , variando la proporción molar Cu:Ag.
4. Los electrodos modificados con NPs Cu, Ag y Cu-Ag presentan bajas eficiencias para la producción de H_2O_2 , cuando se aplican voltajes entre -1 y -2 V.
5. Es necesario adicionar un agente antioxidante a la mezcla de reacción, para asegurar la estabilidad química de los electrodos modificados.

X. RECOMENDACIONES

- Humectar manualmente los fieltros (la sección que estará en contacto con la solución) antes de los procesos de activación, ya que por su carácter hidrofóbico, es poco probable que la humectación dentro de la solución sea homogénea.
- No emplear más de 10 minutos como tiempo de deposición, cuando se use DPA, ya que se obtienen productos aglomerados.
- Si se desea estudiar más a fondo el sistema Cu-Ag, se debería emplear un sistema en el que el contraelectrodo tenga una membrana para evitar pérdidas de H_2O_2 por reoxidación en el ánodo. Asimismo, la deposición de NPs debería realizarse utilizando un sistema Schlenk, en donde todo el medio haya sido inundado con N_2 , para evitar oxidaciones durante el proceso de deposición.

XI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.- Klamklang, S., Vergnes, H., Pruksathorn, K. y Damronglerd, S. (2012). *Electrochemical incineration of organic pollutants for wastewater treatment: Past, present and prospect*. INTECH Open Access Publisher.
- 2.- Sharma, S., Ruparelia, J. P. y Patel, M. L. (2011). A general review on Advanced Oxidation Processes for waste water treatment. En *Nirma University International Conference, Ahmedabad, Gujarat*.
- 3.- Gilmour, C. R. (2012). *Water treatment using advanced oxidation processes: application perspectives*. Tesis Doctoral. The University of Western Ontario.
- 4.- Benatti, C. T. y Tavares, C. R. G. (2012). Fentons Process for the Treatment of Mixed Waste Chemicals. *Faculdade Ingá-UNINGÁ, Universidade Estadual de Maringá-UEM, Brazil Unpublished, 25*.
- 5.- Samet, Y., Hmani, E. y Abdelhédi, R. (2012). Fenton and solar photo-Fenton processes for the removal of chlorpyrifos insecticide in wastewater. *Water Sa, 38(4)*, 537-542.
- 6.- Trovó, A. G., Silva, T. F., Gomes, O., Machado, A. E., Neto, W. B., Muller, P. S. y Daniel, D. (2013). Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design. *Chemosphere, 90(2)*, 170-175.
- 7.- Tröster, I., Fryda, M., Herrmann, D., Schäfer, L., Hänni, W., Perret, A., M. Blaschke , A. Kraft y Stadelmann, M. (2002). Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem® electrodes. *Diamond and Related Materials, 11(3)*, 640-645.
- 8.- Butler, E., Hung, Y. T., Yeh, R. Y. L. y Suleiman Al Ahmad, M. (2011). Electrocoagulation in wastewater treatment. *Water, 3(2)*, 495-525.
- 9.- Priambodo, R., Shih, Y. J., Huang, Y. J. y Huang, Y. H. (2011). Treatment of real wastewater using semi batch (Photo)-Electro-Fenton method. *Sustain Environ Res, 21(6)*, 389-393.
- 10.- Brillas, E., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F., El-Ghenymy, Abdellati F., Garcia-Segura y Sirés, I. (2012). Solar Photoelectro-Fenton: A Very Efficient and Low Cost

Electrochemical Advanced Oxidation Process for Water Remediation. *Recent Advances in Energy, Environment and Economic Development*, 64-69.

11.- Santin-Gusman, M., Moreno-Andrés, J., Cisneros-Abad, M., y Aguilar-Ramírez, S. Optimization for Fenton Process in Removal of COD for Landfill Leachate Treatment. *Reactions*, 13(2), 3.

12.- Austero, S. B., y De Luna, M. D. G. (2011). Use of electrochemical peroxidation to degrade reactive blue 19: Application of a 23 full factorial design. *ASEAN Journal of Chemical Engineering*, 1, 35-40.

13.- Naumczyk, J. y Kucharska, M. (2011). Tannery wastewater treatment by anodic electrooxidation coupled with electro-Fenton process. *Environment Protection Engineering*, 37(3), 47-54.

14.- Sironmani, A. y Daniel, K. Silver nanoparticles—universal multifunctional nanoparticles for bio sensing, imaging for diagnostics and targeted drug delivery for therapeutic applications. Europe and China: In Tech, 2011; 463, pp 1-27.

15.- Zhang, Z.; Zhang, X.; Xin, Z.; Deng, M.; Wen, Y.; Song, Y. (2011). Synthesis of monodisperse silver nanoparticles for ink-jet printed flexible electronics. *Nanotechnology*, 22(42), 425601(1)-425601(2).

16.- Salehi-Khojin, A.; Jhong, H. R. M.; Rosen, B. A.; Zhu, W.; Ma, S.; Kenis, P. J.; Masel, R. I. (2013). Nanoparticle silver catalysts that show enhanced activity for carbon dioxide electrolysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(4), 1627-1632.

17.- Liang, H. Y., Zhao, H. G., Li, Z. P., Harnagea, C. y Ma, D. L. (2016). Silver nanoparticle film induced photoluminescence enhancement of near-infrared emitting PbS and PbS/CdS core/shell quantum dots: observation of different enhancement mechanisms. *Nanoscale*, 8(9), 4882-4887.

18.- Khalil, K. A.; Fouad, H.; Elsarnagawy, T.; Almajhdi, F. N. (2013). Preparation and characterization of electrospun PLGA/silver composite nanofibers for biomedical applications. *Int J Electrochem Sci*, 8, 3483-93.

- 19.-** Soliveri, G., Ardizzone, S., Yüksel, S., Cialla-May, D., Popp, J., Schubert, U. S., y Hoepfner, S. (2016). Microwave-Assisted Silver Nanoparticle Film Formation for SERS Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(2), 1237-1244.
- 20.-** Pandey, S.; Goswami, G. K.; Nanda, K. K. (2012). Green synthesis of biopolymer-silver nanoparticle nanocomposite: An optical sensor for ammonia detection. *International journal of biological macromolecules*, 51(4), 583-589.
- 21.-** Ngece, R. F.; West, N.; Ndagili, P. M.; Olowu, R. A.; Williams, A.; Hendricks, N.; Iwuoha, E. (2011). A silver nanoparticle/poly (8-anilino-1-naphthalene sulphonic acid) bioelectrochemical biosensor system for the analytical determination of ethambutol. *Int. J. Electrochem. Sc.*, 6, 1820-1834.
- 22.-** Brown, P. K., Qureshi, A. T., Moll, A. N., Hayes, D. J. y Monroe, W. T. (2013). Silver nanoscale antisense drug delivery system for photoactivated gene silencing. *ACS nano*, 7(4), 2948-2959.
- 23.-** Sun, H., Xu, K., Lu, G., Lv, H. y Liu, Z. (2014). Graphene-supported silver nanoparticles for pH-neutral electrocatalytic oxygen reduction. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 13(4), 789-794.
- 24.-** Lim, E. J., Choi, S. M., Seo, M. H., Kim, Y., Lee, S. y Kim, W. B. (2013). Highly dispersed Ag nanoparticles on nanosheets of reduced graphene oxide for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, 28, 100-103.
- 25.-** Safaepour, M., Shahverdi, A. R., Shahverdi, H. R., Khorramizadeh, M. R. y Gohari, A. R. (2009). Green synthesis of small silver nanoparticles using geraniol and its cytotoxicity against fibrosarcoma-wehi 164. *Avicenna journal of medical biotechnology*, 1(2), 111-115.
- 26.-** Rivera, P., Medina, E. y Torres, E. J. F. (2013). Synthesis and characterization of silver nanoparticles for biosensors design. *Papers of the American Chemical Society*, 243, 1155.
- 27.-** Lanje, A. S., Sharma, S. J. y Pode, R. B. (2010). Synthesis of silver nanoparticles: a safer alternative to conventional antimicrobial and antibacterial agents. *J Chem Pharm Res*, 2(3), 478-483.

- 28.-** Kang, J. S., Kim, H. S., Ryu, J., Hahn, H. T., Jang, S. y Joung, J. W. (2010). Inkjet printed electronics using copper nanoparticle ink. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21(11), 1213-1220.
- 29.-** Magdassi, S., Grouchko, M. y Kamyshny, A. (2010). Copper nanoparticles for printed electronics: routes towards achieving oxidation stability. *Materials*, 3(9), 4626-4638.
- 30.-** Azonano. Copper (Cu) Nanoparticles - Properties, Applications. Disponible en: <<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3271>>. Fecha de consulta: 11/05/17.
- 31.-** Wei, L., Zhao, T. S., Zeng, L., Zhou, X. L. Zeng, Y. K. (2016). Copper nanoparticle-deposited graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries. *Applied Energy*, 180, 386-391.
- 32.-** Liu, K., Song, Y. y Chen, S. (2016). Oxygen reduction catalyzed by nanocomposites based on graphene quantum dots-supported copper nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3), 1559-1567..
- 33.-** Galletti, A. M. R., Antonetti, C., Marracci, M., Piccinelli, F. y Tellini, B. (2013). Novel microwave-synthesis of Cu nanoparticles in the absence of any stabilizing agent and their antibacterial and antistatic applications. *Applied Surface Science*, 280, 610-618..
- 34.-** Swarnkar, R. K., Singh, S. C. y Gopal, R. (2011). Effect of aging on copper nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water: structural and optical characterizations. *Bulletin of Materials Science*, 34(7), 1363-1369.
- 35.-** Theivasanthi, T.; Alagar, M. X-ray diffraction studies of copper nanopowder. *Arch. Phy. Res.* 2010, 1, 2, 112-117.
- 36.-** Agladze, G. R., Tsurtsunia, G. S., Jung, B. I., Kim, J. S. y Gorelishvili, G. (2007). Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37(3), 375-383.
- 37.-** Yu, F., Zhou, M. y 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.

- 38.-** Zhou, L., Zhou, M., Hu, Z., Bi, Z. y Serrano, K. G. (2014). Chemically modified graphite felt as an efficient cathode in electro-Fenton for p-nitrophenol degradation. *Electrochimica Acta*, 140, 376-383.
- 39.-** Zhong, S., Padeste, C., Kazacos, M. y Skyllas-Kazacos, M. (1993). Comparison of the physical, chemical and electrochemical properties of rayon-and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes. *Journal of Power sources*, 45(1), 29-41.
- 40.-** Li, X. G., Huang, K. L., Liu, S. Q., Ning, T. A. N. y Chen, L. Q. (2007). Characteristics of graphite felt electrode electrochemically oxidized for vanadium redox battery application. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(1), 195-199.
- 41.-** Pupkevich, V., Glibin, V. y Karamanev, D. (2007). The effect of activation on the electrochemical behaviour of graphite felt towards the Fe^{3+}/Fe^{2+} redox electrode reaction. *Electrochemistry communications*, 9(8), 1924-1930.
- 42.-** Yue, L., Li, W., Sun, F., Zhao, L. y Xing, L. (2010). Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery. *Carbon*, 48(11), 3079-3090.
- 43.-** Wu, T., Huang, K., Liu, S., Zhuang, S., Fang, D., Li, S., Lu D. y Su, A. (2012). Hydrothermal ammoniated treatment of PAN-graphite felt for vanadium redox flow battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(2), 579-585.
- 44.-** Macijauskienė, B. y Griškonis, E. (2016). Graphite felt modified with electroless Co-Ni-P alloy as an electrode material for electrochemical oxidation and reduction of polysulfide species. *Chemical Papers*, 70(12), 1611-1620.
- 45.-** Suárez, D. J., González, Z., Blanco, C., Granda, M., Menéndez, R. y Santamaría, R. (2014). Graphite felt modified with bismuth nanoparticles as negative electrode in a vanadium redox flow battery. *ChemSusChem*, 7(3), 914-918.
- 46.-** Yang, W., Zhou, M., Cai, J., Liang, L., Ren, G. y 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.

- 47.- He, Z., Jiang, Y., Zhou, H., Cheng, G., Meng, W., Wang, L. y Dai, L. (2017). Graphite felt electrode modified by square wave potential pulse for vanadium redox flow battery. *International Journal of Energy Research*, 41(3), 439-447.
- 48.- Zhang, L., Shao, Z. G., Wang, X., Yu, H., Liu, S. y Yi, B. (2013). The characterization of graphite felt electrode with surface modification for H₂/Br₂ fuel cell. *Journal of Power Sources*, 242, 15-22.
- 49.- Liang, L., Yu, F., An, Y., Liu, M., y Zhou, M. (2017). Preparation of transition metal composite graphite felt cathode for efficient heterogeneous electro-Fenton process. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(2), 1122-1132.
- 50.- Perkampus, H. H. UV-vis Spectroscopy and its Applications. Berlin: Springer-Verlag, 1992, pp 1-9.
- 51.- Palchoudhury, S., Baalousha, M. y Lead, J. R. (2015). Methods for measuring concentration (mass, surface area and number) of nanoparticles. *Frontiers of Nanoscience*, 8, 153-181.
- 52.- Kumar, C. S. (Ed.). UV-vis and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization. Springer, 2013, pp 5-7.
- 53.- Chen, C. F., Tzeng, S. D., Chen, H. Y., Lin, K. J. y Gwo, S. (2008). Tunable plasmonic response from alkanethiolate-stabilized gold nanoparticle superlattices: evidence of near-field coupling. *Journal of the American Chemical Society*, 130(3), 824-826.
- 54.- Van Benschoten, J. J., Lewis, J. Y., Heineman, W. R., Roston, D. A. y Kissinger, P. T. (1983). Cyclic voltammetry experiment. *J. Chem. Educ*, 60(9), 772.
- 55.- Miner, D. J., Rice, J. R., Riggan, R. M. y Kissinger, P. T. (1981). Voltammetry of acetaminophen and its metabolites. *Analytical chemistry*, 53(14), 2258-2263.
- 56.- D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. (1997). Nieman, Principles of Instrumental Analysis. Canada: Brooks/Cole Publishing Co., 5ta Edición; capítulo 25.
- 57.- Bard, A. J., Inzelt, G. y Scholz, F. (Eds.). (2008). Electrochemical dictionary. Springer Science & Business Media.

- 58.- Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. (2011). X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. *Springer*, 67-75.
- 59.- Guinebretière, R. (2010). X-ray diffraction by polycrystalline materials. Londres, Reino Unido: John Wiley & Sons.
- 60.- Life Sciences Foundation. X-ray crystallography. Disponible en: http://lifesciencesfoundation.org/events-Xray_crystallography.html. Fecha de consulta: 15/05/17.
- 61.- Shackley, S. M. Steven. X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in geoarchaeology. (2011). New York, Estados Unidos: Springer Science & Business Media.
- 62.- Instituto de Física UNAM. Análisis No Destructivo para el Estudio in situ del Arte, la Arqueología y la Historia. Fluorescencia de Rayos X portátil XRF (sistema SANDRA). Disponible en http://www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas_equipos/xrf.html. Fecha de consulta: 15/05/17.
- 63.- Butcher, D. J. X-Ray fluorescence spectrometry, Vol. 152 in Chemical analysis: a series of monographs on analytical chemistry and its applications: Ron Jenkins. John Wiley, 605 Third Avenue, New York, NY 10158, 1999; 207 pp., pp 53-62.
- 64.- Amptek. X-Ray Fluorescence (XRF): Understanding Characteristic X-Rays. Disponible en: http://www.amptek.com/pdf/characteristic_xrays.pdf. Fecha de consulta: 15/05/17.
- 65.- Beckhoff, B.; Kanngießler, B.; Langhoff, N.; Wedell, R.; Wolff, H. (2007). Handbook of practical X-ray fluorescence analysis. Heidelberg, Alemania: Springer Science & Business Media; pp 284-301.
- 66.- Katiyar, R. K., Singhal, R., Asmar, K., Valentin, R. y Katiyar, R. S. (2009). High voltage spinel cathode materials for high energy density and high rate capability Li ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 194(1), 526-530.
- 67.- Zhang, Z., Ji, Y., Li, J., Zhong, Z. y Su, F. (2015). Synergistic effect in bimetallic copper-silver (Cu_xAg) nanoparticles enhances silicon conversion in Rochow reaction. *RSC Advances*, 5(67), 54364-54371.

- 68.-** Zhou, W.; Wang, Z. L. (Eds.). (2007). Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications. New Orleans, Louisiana: Springer; pp 9-21.
- 69.-** Universidad Andrés Bello. Microscopia Electrónica de Barrido con Detector EDS (SEM-EDS). Dirección URL: <<http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>>. Fecha de consulta: 31/08/17.
- 70.-** Stokes, D. (2008). Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM). Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons; pp 53.
- 71.-** Stuart, B. (2005). Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications. Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons, Inc.; pp 6-9.
- 72.-** Douglas, Skoog, James, H. y Timothy, A. N. (2008). Principios de análisis instrumental. San Luis Potosí, Mexico: *Cengage learning/Thompson Internacional*; pp. 43.
- 73.-** Theophanides, T. Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology. InTech, 2012; pp 2.
- 74.-** Siegfried, W. (2003). IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing. Darmstadt, Alemania: Wiley–Vch GmbH & Co. KGaA; pp 30.
- 75.-** Hvoslef, J.; Klaeboe, P. (1971). Vibrational Spectroscopic Studies of L-Ascorbic Acid and Sodium Ascorbate. *Acta Chemica Scandinavica*, 25(8), 3043-3053.
- 76.-** Sohim. Graphite felt "CARBOPON-B-22". Dirección URL: <http://www.sohim.by/eng/production/carbon/carboPON/>. Fecha de consulta: 14/06/17.
- 77.-** Cakounes, R. N. Adhesion of silver nanoparticles to graphite substrates. 2012. Tesis Doctoral. WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE.
- 78.-** Lopes, J. H., Ye, S., Gostick, J. T., Barralet, J. E. y Merle, G. (2015). Electrocatalytic oxygen reduction performance of silver nanoparticle decorated electrochemically exfoliated graphene. *Langmuir*, 31(35), 9718-9727.

- 79.-** Bian, J. C., Li, Z., Chen, Z. D., He, H. Y., Zhang, X. W., Li, X. y Han, G. R. (2011). Electrodeposition of silver nanoparticle arrays on ITO coated glass and their application as reproducible surface-enhanced Raman scattering substrate. *Applied Surface Science*, 258(5), 1831-1835.
- 80.-** Mani, V., Devasenathipathy, R., Chen, S. M., Wang, S. F., Devi, P. y Tai, Y. (2015). Electrodeposition of copper nanoparticles using pectin scaffold at graphene nanosheets for electrochemical sensing of glucose and hydrogen peroxide. *Electrochimica Acta*, 176, 804-810.
- 81.-** Garfias-García, E., Romero-Romo, M., Ramírez-Silva, M. T. y Palomar-Pardavé, M. (2012). Overpotential Nucleation and Growth of Copper onto Polycrystalline and Single Crystal Gold Electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7, 3102-3114.
- 82.-** nanoComposix. Silver Nanoparticles: Optical Properties. Dirección URL: <<https://nanocomposix.com/pages/silver-nanoparticles-optical-properties>>. Fecha de consulta: 12/06/17.
- 83.-** Haque, F. Z., Parra, M. R., Siddiqui, H., Singh, N., Singh, N., Pandey, P. y Mishra, K. M. (2016). PVP Assisted Shape-Controlled Synthesis of Self-Assembled 1D ZnO and 3D CuO Nanostructures. *Optics and Spectroscopy*, 120(3), 408-414.

XII. ANEXO

XII.1 Anexo 1: Optimización del proceso de síntesis

Tabla 10. Variables en el estudio del efecto del pH

| Factor evaluado | Variables | | | | | | | | | |
|-----------------|-----------|---------|---------|---------|----------------------|----------------------|-----|-------------|------------|------------|
| | Ag (mM) | Cu (mM) | AC (mM) | PVP (g) | KNO ₃ (M) | HNO ₃ (M) | pH | T dep (min) | V nucl (V) | V crec (V) |
| Efecto del pH | 1 | 0 | 0 | 0 | 0,03 | 0,2 | 0,7 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 0 | 0 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 0 | 1 | 0 | 0 | 0,03 | 0,2 | 0,7 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 0 | 1 | 0 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 1 | 0 | 0 | 0,03 | 0,2 | 0,7 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 1 | 0 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 10 | -1 | -0,2 |

Tabla 11. Variables en el estudio de la presencia de agentes estabilizantes y antioxidantes

| Factor evaluado | Variables | | | | | | | | | |
|---|-----------|---------|---------|---------|----------------------|----------------------|-----|------------|------------|------------|
| | Ag (mM) | Cu (mM) | AC (mM) | PVP (g) | KNO ₃ (M) | HNO ₃ (M) | pH | Tdep (min) | V nucl (V) | V crec (V) |
| Presencia de agentes estabilizantes y antioxidantes | 1 | 0 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 0 | 0 | 0,3 | 0,03 | 0 | 7 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 0 | 5 | 0,3 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 0 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 0 | 1 | 0 | 0,3 | 0,03 | 0 | 7 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 0 | 1 | 5 | 0,3 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 0 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0,2 | 0,7 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 1 | 0 | 0,3 | 0,03 | 0 | 7 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 1 | 5 | 0,3 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |

Tabla 12. Variables en el estudio del tiempo de deposición

| Factor evaluado | Variables | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------|---------|---------|---------|----------------------|----------------------|-----|-------------|------------|------------|
| | Ag (mM) | Cu (mM) | AC (mM) | PVP (g) | KNO ₃ (M) | HNO ₃ (M) | pH | T dep (min) | V nucl (V) | V crec (V) |
| Efecto del tiempo de deposición | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 5 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 15 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 20 | -1 | -0,2 |

Tabla 13. Variables en el estudio del efecto de la relación molar Cu:Ag

| Factor evaluado | Variables | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------|---------|---------|---------|----------------------|----------------------|-----|-------------|------------|------------|
| | Ag (mM) | Cu (mM) | AC (mM) | PVP (g) | KNO ₃ (M) | HNO ₃ (M) | pH | T dep (min) | V nucl (V) | V crec (V) |
| Efecto de la relación molar Cu:Ag | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 2 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 3 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 5 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 2 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 3 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 5 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |

Tabla 14. Variables en el estudio del efecto del potencial de deposición

| Factor evaluado | Variables | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-----------|---------|---------|---------|----------------------|----------------------|-----|-------------|------------|------------|
| | Ag (mM) | Cu (mM) | AC (mM) | PVP (g) | KNO ₃ (M) | HNO ₃ (M) | pH | T dep (min) | V nucl (V) | V crec (V) |
| Efecto del potencial de deposición | 1 | 0 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -0,8 | -0,2 |
| | 1 | 0 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 0 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1,2 | -0,2 |
| | 1 | 0 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -0,8 | -0,4 |
| | 1 | 0 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,4 |
| | 1 | 0 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1,2 | -0,4 |
| | 0 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0,2 | 5,5 | 10 | -0,8 | -0,2 |
| | 0 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0,2 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 0 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0,2 | 5,5 | 10 | -1,2 | -0,2 |
| | 0 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0,2 | 5,5 | 10 | -0,8 | -0,4 |
| | 0 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0,2 | 5,5 | 10 | -1 | -0,4 |

| | | | | | | | | | | |
|--|---|---|---|---|------|-----|-----|----|------|------|
| | 0 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0.2 | 5,5 | 10 | -1,2 | -0,4 |
| | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -0,8 | -0,2 |
| | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1,2 | -0,2 |
| | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -0,8 | -0,4 |
| | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1 | -0,4 |
| | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | -1,2 | -0,4 |

Tabla 15. Variables en el estudio del efecto del tiempo de residencia

| Factor evaluado | Variables | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------|---------|---------|---------|----------------------|----------------------|-----|-------------|-------------|------------|------------|
| | Ag (mM) | Cu (mM) | AC (mM) | PVP (g) | KNO ₃ (M) | HNO ₃ (M) | pH | T dep (min) | T res (min) | V nucl (V) | V crec (V) |
| Efecto del tiempo de residencia | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | 5 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | 10 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | 20 | -1 | -0,2 |
| | 1 | 1 | 5 | 0 | 0,03 | 0 | 5,5 | 10 | 30 | -1 | -0,2 |