

**Remoción electrocatalítica de iones nitrato sobre nanoespumas de cobre sintetizadas electroquímicamente con plantilla dinámica de hidrógeno**

**Andrés Fernando Quintana Rondón**

**Trabajo de grado (modalidad: proyecto de investigación) para optar al título de  
Ingeniero Metalúrgico**

**Director**

**Ángel Manuel Meléndez Reyes**

**Profesor Dr. en Ciencias Químicas**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas**

**Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales**

**Bucaramanga**

**2019**

### **Agradecimientos**

Agradezco muy especialmente al profesor Ángel M. Meléndez, ya que su orientación, ayuda, colaboración, dedicación y compromiso hicieron que este trabajo fuera posible.

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander por haberme permitido desarrollar como estudiante. Al CIMBIOS, grupo de investigación en Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores y al Laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN) por acogerme para desarrollar este proyecto.

Agradezco también al Laboratorio de Microscopía, en especial el profesor Carlos Chacón, por su ayuda en la toma de las micrografías para la caracterización estructural de las nanoespumas de cobre.

Agradezco a los investigadores del laboratorio de electroquímica, en especial a la M. en Ing. María Alejandra Flórez Suárez por su apoyo y ayuda brindada durante la realización de esta investigación.

**Tabla de contenido**

	Pág.
Introducción .....	11
1. Antecedentes .....	12
1.1 Reducción electroquímica de iones nitrato .....	12
1.2 Síntesis de espumas metálicas y metales celulares .....	14
1.2.1 Síntesis electroquímica de nanoespumas metálicas de cobre. ....	14
2. Objetivos .....	16
2.1 Objetivo general .....	16
2.2 Objetivos específicos .....	16
3. Metodología experimental .....	17
3.1. Preparación de las soluciones .....	17
3.2. Preparación de los electrodos.....	17
3.3. Deposición electroquímica y caracterización de las nanoespumas.....	17
3.4. Medidas electroquímicas .....	18
3.5. Evaluación de la remoción de iones nitrato .....	18
4. Resultados y discusión .....	19
4.1 Comportamiento electroquímico de la reducción de cobre(II).....	19
4.2 Deposición galvanostática de nanoespumas de cobre .....	21
4.3 Morfología de las nanoespumas.....	22
4.4 Reducción catalítica de iones nitrato .....	25
4.5 Remoción electroquímica de nitrato .....	26
5. Conclusiones .....	28
6. Recomendaciones .....	29
Referencias bibliográficas.....	30

**Lista de tablas**

Tabla 1. Aditivos agregados para preparar las nanoespumas de cobre a partir de una solución 0,4M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 1,5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	20
--	----

**Lista de figuras**

- Figura 1. Voltamperogramas ( $v = 100 \text{mVs}^{-1}$ ) de a)  $0,4 \text{M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en  $1,5 \text{M H}_2\text{SO}_4$ , conteniendo además b)  $0,1 \text{M HAc}$ , c)  $1 \text{mM NaCl}$ , d)  $10 \text{mM NaCl}$  y e)  $50 \text{mM NaCl}$  obtenidos sobre un electrodo de disco de cobre.....19
- Figura 2. Transitorios de potencial obtenidos durante la deposición galvanostática de las nanoespumas de Cu a partir de a)  $0,4 \text{M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en  $1,5 \text{M H}_2\text{SO}_4$ , y adicionando los aditivos: b)  $0,1 \text{M CH}_3\text{COOH}$ , c)  $1 \text{mM NaCl}$ , d)  $10 \text{mM NaCl}$  y e)  $50 \text{mM NaCl}$ .....21
- Figura 3. Micrografías FESEM (1000x) de las nanoespumas a obtenidas a partir de las soluciones: a)  $0,4 \text{M Cu(II)}$  en  $1,5 \text{M H}_2\text{SO}_4$ , y adicionando b)  $0,1 \text{M CH}_3\text{COOH}$ , y NaCl: c) 1, d) 10 y e)  $50 \text{mM}$ .....23
- Figura 4. Micrografías FESEM (50000x) de las nanoespumas a obtenidas a partir de soluciones: a)  $0,4 \text{M Cu(II)}$  en  $1,5 \text{M H}_2\text{SO}_4$ , y adicionando b)  $0,1 \text{M CH}_3\text{COOH}$ , y NaCl: c) 1, d) 10 y e)  $50 \text{mM}$ .....24
- Figura 5. Voltamperogramas ( $v = 20 \text{mVs}^{-1}$ ) obtenidos en  $10 \text{mM NaNO}_3$  y  $0,1 \text{M HClO}_4$  sobre a) una lámina de Cu y las nanoespumas obtenidas a partir de b)  $0,4 \text{M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en  $1,5 \text{M H}_2\text{SO}_4$ , y adicionando c)  $0,1 \text{M CH}_3\text{COOH}$ , d)  $1 \text{mM NaCl}$ , e)  $10 \text{mM NaCl}$  y f)  $50 \text{mM NaCl}$ .....26
- Figura 6. Espectros de absorción UV-vis de la degradación electrocatalítica de  $10 \text{mM NaNO}_3$  obtenidos sobre a) una lámina de Cu y b) una nanoespuma sintetizada usando como aditivo  $10 \text{mM}$

NaCl. Potencial de reducción: -0.75 V vs Ag|AgCl 3M KCl; electrolito soporte: 0.1M HClO<sub>4</sub>.....27

Figura 7. Degradación electrocatalítica de 10mM NaNO<sub>3</sub> sobre a) una lámina de Cu y b) una nanoespuma sintetizada usando como aditivo 10mM NaCl.....27

## Resumen

**TÍTULO:** REMOCIÓN ELECTROCATALÍTICA DE IONES NITRATO SOBRE NANOESPUMAS DE COBRE SINTETIZADAS ELECTROQUÍMICAMENTE CON PLANTILLA DINÁMICA DE HIDRÓGENO\*

**AUTORES:** ANDRÉS FERNANDO QUINTANA RONDÓN\*\*

**PALABRAS CLAVES:** NANOESPUMA METÁLICA, ELECTROCATALIZADOR, DESCONTAMINACIÓN DE AGUA, NITRATO.

**DESCRIPCIÓN:** La alta concentración de iones nitrato en aguas es uno de los problemas de contaminación y salud humana más importantes en el mundo, por ello es necesario el desarrollo de mejores técnicas para eliminarlo. La reducción electroquímica es uno de los métodos más atractivos para este propósito, el cobre por sus características electrocatalíticas y alta disponibilidad es el material de electrodo más prometedor para este propósito. Actualmente un reto para desarrollar una tecnología electroquímica es el desarrollo de materiales de electrodo que, por un lado, tengan una alta área superficial y por el otro, tengan características estructurales (por ejemplo, planos cristalinos preferenciales) que contribuyan a aumentar la reducción catalítica de iones nitrato. En esta investigación se realizó ingeniería de materiales nanoestructurados a través de la modificación del mecanismo de electrodeposición del material electrocatalítico por adición de aditivos a soluciones ácidas de cobre(II), con el fin de modificar las características estructurales de 5 nanoespumas metálicas, usando la reacción de evolución de hidrógeno como plantilla dinámica para obtener distintas estructuras. Las nanoespumas de cobre sintetizadas fueron caracterizadas por microscopía electrónica barrido de emisión de campo, la cual mostró que se obtuvieron estructuras 3D con porosidad micro y nanométrica con morfologías que van desde dendritas, poliedros hasta cubos con orientaciones cristalográficas bien determinadas. El mecanismo que llevó a la obtención de estas estructuras fue estudiado por voltamperometría. A partir de estudios voltamperométricos se eligió el material de electrodo con las mejores propiedades electrocatalíticas, y se evaluó en la eliminación de iones nitrato por espectroscopía UV-vis. Los resultados de la macroelectrólisis mostraron que, sobre la nanoespuma obtenida a partir de una solución 0,4 M CuSO<sub>4</sub> en 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adicionando 10 mM NaCl (densidad de corriente: -3,0 A/cm<sup>2</sup>), la remoción de nitrato se triplicó con respecto a una lámina de Cu de la misma área geométrica, convirtiendo a este en un material prometedor para la eliminación de este contaminante.

---

\*Proyecto de grado (modalidad: proyecto de investigación)

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Profesor Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes.

**Abstract**

**TITLE:** ELECTROCATALYTIC REMOVAL OF NITRATE IONS ON COPPER NANOFOAMS ELECTROCHEMICALLY SYNTHESIZED WITH HYDROGEN BUBBLE DYNAMIC TEMPLATE\*

**AUTHOR:** ANDRÉS FERNANDO QUINTANA RONDÓN\*\*

**KEYWORDS:** METALLIC NANOFOAM, ELECTROCATALYST, WATER DECONTAMINATION, NITRATE.

**DESCRIPTION:** The high nitrate concentration in water is one of the most important problems of contamination and human health in the world, hence, the development of better techniques for its removal is necessary. The electrochemical reduction is one of the most attractive methods to achieve this purpose. Metallic copper is the most promising electrode material due to their electrocatalytic characteristics and high availability. Nowadays, the challenge to develop an electrochemical technology for nitrate removal is the electrode materials development, having a high surface area and specific structural characteristics (e.g. preferential crystalline planes) to increase the nitrate catalytic reduction. Therefore, engineering of nanostructured materials was made in this research through modification of the electrodeposition mechanism of copper by adding additives to copper(II) acid solutions, in order to modify the structural characteristics of five metallic nanofoams using the hydrogen evolution reaction as a dynamic template to synthesize different structures. The synthesized copper nanofoams were characterized by field emission scanning electron microscope. 3D structures with micro and nanometric porosity and morphological tuning of dendrites to truncated polyhedrons and cubes with well-defined crystallographic orientations were obtained. The mechanism involved in the structural changes of copper nanofoams was studied by voltammetry. The electrode material with the best electrocatalytic properties was chosen by voltammetric studies, and the nitrate degradation was evaluated by UV-vis spectroscopy. The macroelectrolysis results showed that over the copper nanofoam, synthesized on 0.4M CuSO<sub>4</sub> in 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 10 mM NaCl (current density: -3.0 A/cm<sup>2</sup>), the nitrate removal was triplicated with respect to a copper plate of the same geometric area, becoming a promising material for the elimination of this pollutant.

---

\*Degree project (modality: research project)

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Adviser: Professor Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes.

## Introducción

La contaminación de las aguas subterráneas por nitrato es uno de los problemas de salud pública más preocupantes en el mundo (WHO, 2011), la cual se debe principalmente a la agricultura intensiva que usa fertilizantes a base de nitrato, que al ser utilizados en exceso se acumulan en el suelo y permean hasta llegar a los niveles freáticos.

Los métodos comunes de remoción de nitrato son los fisicoquímicos como la electrodiálisis, la ósmosis inversa y el intercambio iónico, los cuales aunque logran eficiencias de remoción altas (Samatya, Kabay, & Yu, 2006), tiene como principal inconveniente que generan residuos con una concentración de nitrato alta que además hace su disposición final costosa (Martínez, Ortiz, & Ortiz, 2017). Otro método de remoción es el biológico que tiene como desventaja el riesgo de contaminación microbiana por los residuos que generan los microorganismos (Martínez et al., 2017), por lo tanto, es necesario el desarrollo de tecnologías más eficientes para la remoción de iones nitrato (García-Segura, Lanzarini-Lopes, Hristovski, & Westerhoff, 2018).

La reducción electroquímica de nitrato sobre metales es una opción viable, ya que aplicando un potencial o una corriente es posible descontaminar el agua sin el uso de reactivos ni la generación de residuos (Martínez et al., 2017). El cobre es un material de electrodo capaz de electrocatalizar la reducción de nitrato (Dima, De Voors, & Koper, 2003), uno de los principales retos para el desarrollo de materiales catalíticos es incrementar su área superficial y además obtener una morfología que favorezca la catálisis (Martínez et al., 2017). Por tanto, aquí se sintetizaron diversas nanoestructuras con la finalidad de evaluarlas como electrocatalizadores en la remoción de iones nitrato, resaltando que, hasta donde se sabe (García-Segura et al., 2018), el uso y estudio de este tipo de estructuras 3D en la reducción de nitrato no ha sido estudiado sobre cobre.

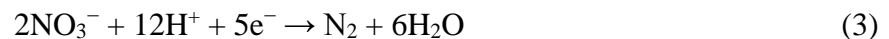
## 1. Antecedentes

Los iones nitrato son perjudiciales para la salud humana ya que su reducción por el metabolismo lleva a la producción de metahemoglobinemia, la cual disminuye la capacidad de la sangre para transportar oxígeno, generando en la piel una decoloración azul conocida como cianosis y posteriormente la muerte (Majumdar, 2003). Otro de los efectos adversos es que el cuerpo reduce el nitrato a nitrosaminas, que son compuestos orgánicos precursores del cáncer (Martínez et al., 2017); por tanto, es importante desarrollar alternativas para eliminar este contaminante en el agua que por sus características termodinámicas es muy estable.

### 1.1 Reducción electroquímica de iones nitrato

Algunos metales de transición como el Cu, Sn e In y metales nobles como el Pt, Pd e Ir son capaces de electrocatalizar la reducción de los iones nitrato. El cobre es un material de electrodo conveniente por su alta densidad de corriente de intercambio en la reducción de iones nitrato (Martínez et al., 2017), y debido a que se ha mostrado que tiene una alta afinidad y eficiencia en el proceso de reducción de iones nitrato (Dima et al., 2003).

En medio básico, la reducción de iones nitrato (ec. 1) compite con la reacción de evolución de oxígeno (ec. 2) (Martínez et al., 2017), mientras que en medio ácido (ec. 3) ocurre paralelamente con la reacción de evolución de hidrógeno (HER) (ec. 4) (Dima et al., 2003).



Una de las variables que más influyen en la reducción de los iones nitratos es el pH, ya que entre más básico es el medio más difícil es la reducción de nitratos, debido a que la adsorción de los iones  $\text{OH}^-$  compite con la de los iones  $\text{NO}_3^-$ , lo que lleva a disminuir la velocidad de reacción (Martínez et al., 2017). Por tanto, experimentalmente se recomienda trabajar en medios ácidos (García-Segura et al., 2018), por lo que es importante saber que a  $\text{pH} < 0.3$  el cobre se disuelve (Dima et al., 2003), además que interfiere la reacción de evolución de hidrógeno en la reducción de nitrato (Pérez-Gallent, Figueiredo, Katsounaros, & Koper, 2017). Además, para evitar la interferencia del electrolito soporte, convencionalmente se ha estudiado la reducción de nitrato en ácido perclórico de concentración 0.1 M a pH 1.0, ya que el anión perclorato no se adsorbe sobre la superficie del catalizador (Dima et al., 2003).

El cobre como material electrocatalítico para la reducción de nitrato ha sido recubierto sobre polipirrol o grafito pirolítico (Çirimi, Aydın, & Köleli, 2014; Ghodbane, Sarrazin, Roué, & Bélanger, 2008), aunque debido a su abundancia y bajo costo, ha sido usado como material volumétrico (Dima et al., 2003; Pérez-Gallent et al., 2017). En ambos casos, se ha obtenido una conversión favorable de nitrato hacia amoníaco, nitrito, hidracina, hidroxilamina, óxido nítrico y óxido nitroso, abarcando así todos los estados de oxidación del nitrógeno en un amplio intervalo de pH (García-Segura et al., 2018).

Al diseñar un electrocatalizador es necesario sintetizar estructuras con gran área superficial, una gran cantidad de sitios activos a través del control de la morfología, para así lograr acelerar la velocidad de reacción en el proceso electroquímico. Con el propósito de aumentar el área superficial de distintos electrocatalizadores, actualmente se usan espumas metálicas ya sea para soportar al material catalítico (Giani, Groppi, & Tronconi, 2005) o como material de electrodo en sí mismo (Urbain et al., 2018).

## 1.2 Síntesis de espumas metálicas y metales celulares

Las espumas metálicas son un tipo especial de sólidos metálicos celulares que se caracterizan por ser una dispersión uniforme de una fase gaseosa en un sólido. La principal diferencia entre un sólido celular y una espuma es que en la primera la morfología final puede ser cualquier estructura porosa como por ejemplo la estructura abierta de polvos sinterizados, mientras que en una espuma la forma está limitada por la minimización de la energía superficial de los líquidos (Banhart, 2001)

Los métodos de fabricación principales de espumas metálicas y metales celulares son variados, por ejemplo, se tienen los que parten del estado líquido del metal en donde se les da la forma de espuma inyectando aire, colando el metal alrededor de gránulos que generan los poros o partiendo de formas porosas como los polímeros para usarlos como plantillas. También se encuentran los métodos que parten de polvos metálicos, en los cuales la estructura se genera por sinterización u otras operaciones en estado sólido como el compactar los polvos alrededor de rellenos o extruir mezclas entre polímeros y metales (Fernández, P., Cruz, L.J. & Coletto, 2009; Street, 1983). También es posible fabricar estas estructuras por deposición de vapores, en este método se necesita de una estructura sólida precursora que define la geometría, el cual usualmente es un polímero, y se genera vapor metálico al vacío el cual se condensa sobre el sólido (Banhart, 2001). Un método químico más suave es la deposición electroquímica, en la cual se obtienen las espumas a través de la reducción de los iones metálicos en solución aprovechando la generación de burbujas por la HER (Plowman, Jones, & Bhargava, 2015).

**1.2.1 Síntesis electroquímica de nanoespumas metálicas de cobre.** Al aplicar un sobrepotencial o una corriente lo suficientemente grande sobre un electrodo de cobre en una solución acuosa ácida conteniendo iones  $\text{Cu}^{2+}$ , se genera la HER, la cual es una reacción que bloquea el proceso de electrodeposición metálica. Esta reacción afecta la hidrodinámica cerca de

la superficie del electrodo, lo que favorece que el control sea cinético y no difusional durante el proceso de electrodeposición (Plowman et al., 2015). Las burbujas generadas aíslan algunas zonas del electrodo, por lo que en estas no ocurre la reducción del metal ocasionando que el recubrimiento no sea homogéneo, lo cual afecta la morfología del metal depositado. Así, se aprovecha la HER como una plantilla dinámica, favoreciendo la formación de nanoespumas con porosidad micrométrica (Shin & Liu, 2004). Estas estructuras se denominan nanoespumas porque se generan espacios nanométricos entre las paredes que conforman el depósito (Plowman et al., 2015).

Debido a la alta densidad de corriente de intercambio del cobre, la cual es mayor que la del Ni y Pt, se favorece que ocurra la HER con una cinética alta, por lo que es posible aprovechar esta reacción para sintetizar nanoespumas de cobre (Plowman et al., 2015). La síntesis de estructuras metálicas porosas ha sido ampliamente estudiada (Nikolic, Brankovic, & Pavlovic, 2012; Nikolic, Popov, Pavlovic, & Pavlovic, 2007; Nikolić, Popov, Pavlović, & Pavlović, 2006; Niu et al., 2015; Shin & Liu, 2004; Zhang, Ye, Shen, Ru, & Hu, 2013), por lo que se sabe que la composición del baño de deposición debe contener una concentración de  $\text{CuSO}_4$  entre 0.2M – 0.8M para aumentar la velocidad de deposición del cobre y concentraciones de ácido sulfúrico mayor que 1M, para asegurar una vigorosa generación de  $\text{H}_2(\text{g})$ .

Con la finalidad de incrementar la velocidad del proceso, la deposición se debe realizar a una densidad de corriente alta para obtener una estructura bien definida (Niu et al., 2015; Zhang et al., 2013). Es importante mencionar que la adición de ácido acético disminuye el tamaño de poro general (Shin & Liu, 2004), mientras que el cloruro de sodio o ácido clorhídrico densifica la estructura (Zhang et al., 2013).

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo general

Reducir electrocatalíticamente iones nitrato en solución acuosa usando nanoespumas de cobre de distinta morfología y tamaños de poro como materiales de electrodo.

### 2.2 Objetivos específicos

- Obtener electroquímicamente espumas de cobre con paredes nanoestructuradas de distinto tamaño de poro.
- Determinar las condiciones experimentales para reducir electroquímicamente nitrato.
- Determinar por espectroscopía UV-vis el porcentaje de remoción de iones nitrato en una celda electroquímica en condiciones adecuadas de transporte de masa.

### 3. Metodología experimental

#### 3.1. Preparación de las soluciones

Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada (18,2  $\Omega$ ), reactivos de grado analítico y fueron desoxigenadas con nitrógeno gas (grado 5.0) por 20 min antes de su uso. Se prepararon cinco soluciones para la síntesis de las nanoespumas: a) 0,4 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 1,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  adicionando NaCl b) 1 mM, c) 10 mM y d) 50 mM, además de e) 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Para la evaluación de la reducción de nitratos se preparó una solución 0.1 M  $\text{HClO}_4$  y 10 mM  $\text{NaNO}_3$ .

#### 3.2. Preparación de los electrodos

Para formar las nanoespumas, se cortaron 20 láminas de cobre electrolítico (99,9% de pureza) de (1,0 x 1,0)  $\text{cm}^2$  y 5 láminas de (1,5 x 2,0)  $\text{cm}^2$  dejando expuesta un área de 1,0  $\text{cm}^2$  y 3,0  $\text{cm}^2$ , respectivamente. Por otra parte, se embebió una barra de cobre electrolítico en teflón para elaborar un electrodo de disco (0,5 cm de diámetro). Las distintas superficies de cobre fueron desbastadas con lijas de SiC de diferentes granulometrías, posteriormente se pulieron con alúmina de distintas granulometrías hasta obtener un acabado tipo espejo. Los electrodos fueron desengrasados con acetona en baño ultrasónico, seguido de un lavado con una solución 0,01 M HCl y agua desionizada para remover los óxidos de cobre de la superficie.

#### 3.3. Deposición electroquímica y caracterización de las nanoespumas

Para la síntesis de las nanoespumas de cobre se utilizó una celda de tres electrodos, usando como electrodo de trabajo las láminas de cobre, como electrodo auxiliar se usó una lámina de cobre y un electrodo de referencia de Ag|AgCl|3M KCl. Las deposiciones se realizaron a una densidad de corriente de -3,0  $\text{A}/\text{cm}^2$  por diferentes tiempos, en este documento solo se presentan los resultados

de 20s. La morfología de las nanoespumas obtenidas fue observada usando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Quanta FEI.

### **3.4. Medidas electroquímicas**

Todos los experimentos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, usando el electrodo plano o nanoestructurado de cobre como electrodo de trabajo, el electrodo auxiliar fue de grafito de alta pureza y el de referencia Ag|AgCl|3M KCl. Todas las medidas se realizaron con potencióstato/galvanostato Autolab y el software Nova 1.11. El comportamiento electroquímico del cobre(II) y los iones nitrato se estudió por voltamperometría lineal en dirección negativa. Para los experimentos de macroelectrólisis en la reducción de iones nitrato se utilizó el electrodo nanoestructurado ( $1,5 \times 2,0 \text{ cm}^2$ ) que dio la mayor respuesta en corriente en las mediciones de voltamperometría.

### **3.5. Evaluación de la remoción de iones nitrato**

Se realizaron experimentos de macroelectrólisis en una celda convencional de tres electrodos, utilizando uno de los electrodos nanoestructurados de Cu. El potencial usado para la reducción fue seleccionado de los experimentos de voltamperometría. La electrólisis se realizó durante 2h, y la velocidad de agitación fue 300 rpm con una barra magnética. Se tomaron muestras cada 5 minutos y se midió el máximo de absorbancia en 236 nm con un espectrofotómetro UV-Vis Avantes Avaspec para estimar el grado de remoción total de nitrato.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Comportamiento electroquímico de la reducción de cobre(II)

En la figura 1 se muestran los voltamperogramas obtenidos sobre un electrodo de disco de cobre en cada uno de los medios electrolíticos estudiados (tabla 1). Al iniciar el barrido de potencial se observa un pico catódico C1 que aparece como resultado del proceso de reducción de cobre(II) (ec. 5) (Vazquez-Arenas, Vázquez, Meléndez, & González, 2007)

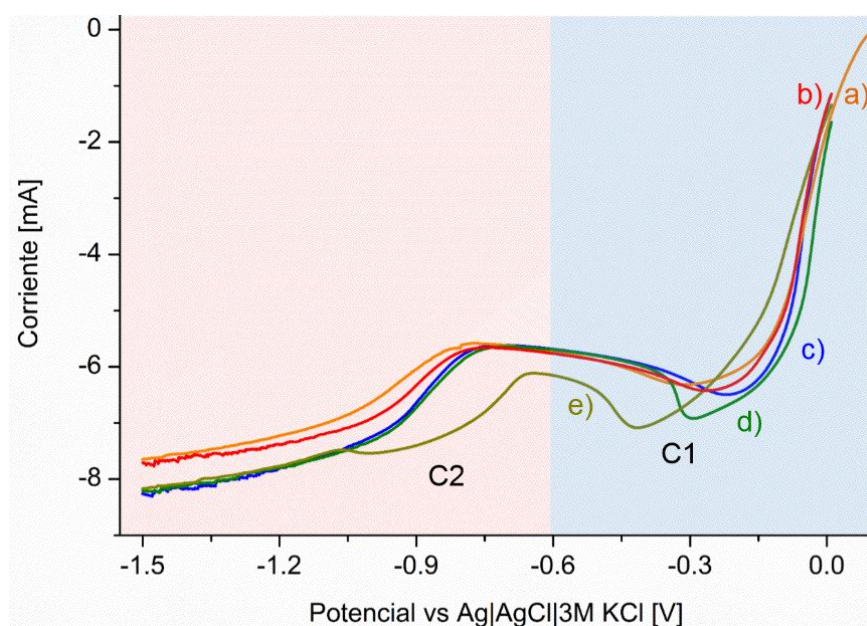


Figura 1. Voltamperogramas ( $v = 100\text{mVs}^{-1}$ ) de a)  $0,4\text{M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en  $1,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ , conteniendo además b)  $0,1\text{M HAc}$ , c)  $1\text{mM NaCl}$ , d)  $10\text{mM NaCl}$  y e)  $50\text{mM NaCl}$  obtenidos sobre un electrodo de disco de cobre.

En la solución B, la forma de la curva voltamperométrica es similar lo que sugiere que los iones acetato no cambian significativamente el mecanismo de deposición del cobre, como se discute más abajo.

Tabla 1.

*Aditivos agregados para preparar las nanoespumas de cobre a partir de una solución 0,4M CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O en 1,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*

Solución	Aditivo
A	Sin aditivos
B	0.1M CH <sub>3</sub> COOH
C	1.0 mM NaCl
D	10.0 mM NaCl
E	50.0 mM NaCl

Tomando como referencia la solución A (sin aditivos), la adición de HAc no cambia significativamente comportamiento de la curva voltamperométrica (figura 1b); sin embargo, la adición de NaCl produce un desplazamiento del pico C1 a potenciales más negativos (figura 1c-e), además de un aumento en la corriente de pico. Esto se debe a que la presencia de iones cloruro modifica el mecanismo de deposición por la generación de clorocomplejos. De acuerdo a (Soares, Wasle, Weil, & Doblhofer, 2002), en soluciones acuosas con concentraciones milimolares de Cl<sup>-</sup> ocurre la dismutación del cobre para generar Cu<sup>+</sup> (ec. 6), y a su vez se forma CuCl (ec. 7), aunque este compuesto también se puede formar durante la reducción de Cu<sup>2+</sup> (ec. 8). Así, este último proceso se registra en la región de potencial C1, lo que explica el cambio en la forma del pico respecto a la solución sin aditivos.



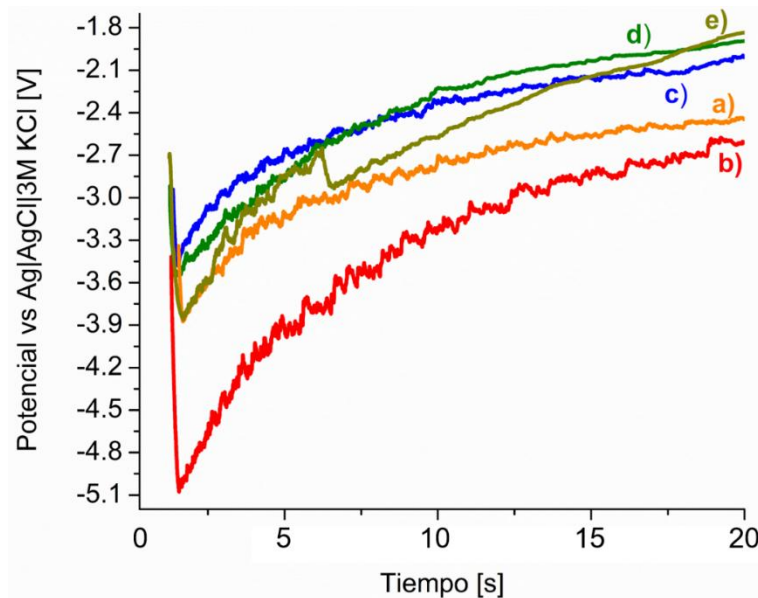
En el caso de la solución E, que contiene la mayor concentración de iones cloruro, se registra claramente un pico adicional C2 que se atribuye a la reducción de CuCl (ec. 9).



A potenciales más negativos que el pico C2 ocurre la reacción de evolución de hidrógeno (ec. 4). El diferente comportamiento electroquímico en las soluciones estudiadas podría a llevar a obtener diferentes morfologías al depositar electroquímicamente las nanoespumas de cobre.

#### 4.2 Deposición galvanostática de nanoespumas de cobre

En la figura 2 se muestran los transitorios de potencial obtenidos al realizar las electrodeposiciones de las nanoespumas utilizando las soluciones indicadas en la tabla 1.



*Figura 2.* Transitorios de potencial obtenidos durante la deposición galvanostática de las nanoespumas de Cu a partir de a) 0,4M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 1,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y adicionando los aditivos: b) 0,1M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , c) 1mM NaCl, d) 10mM NaCl y e) 50mM NaCl.

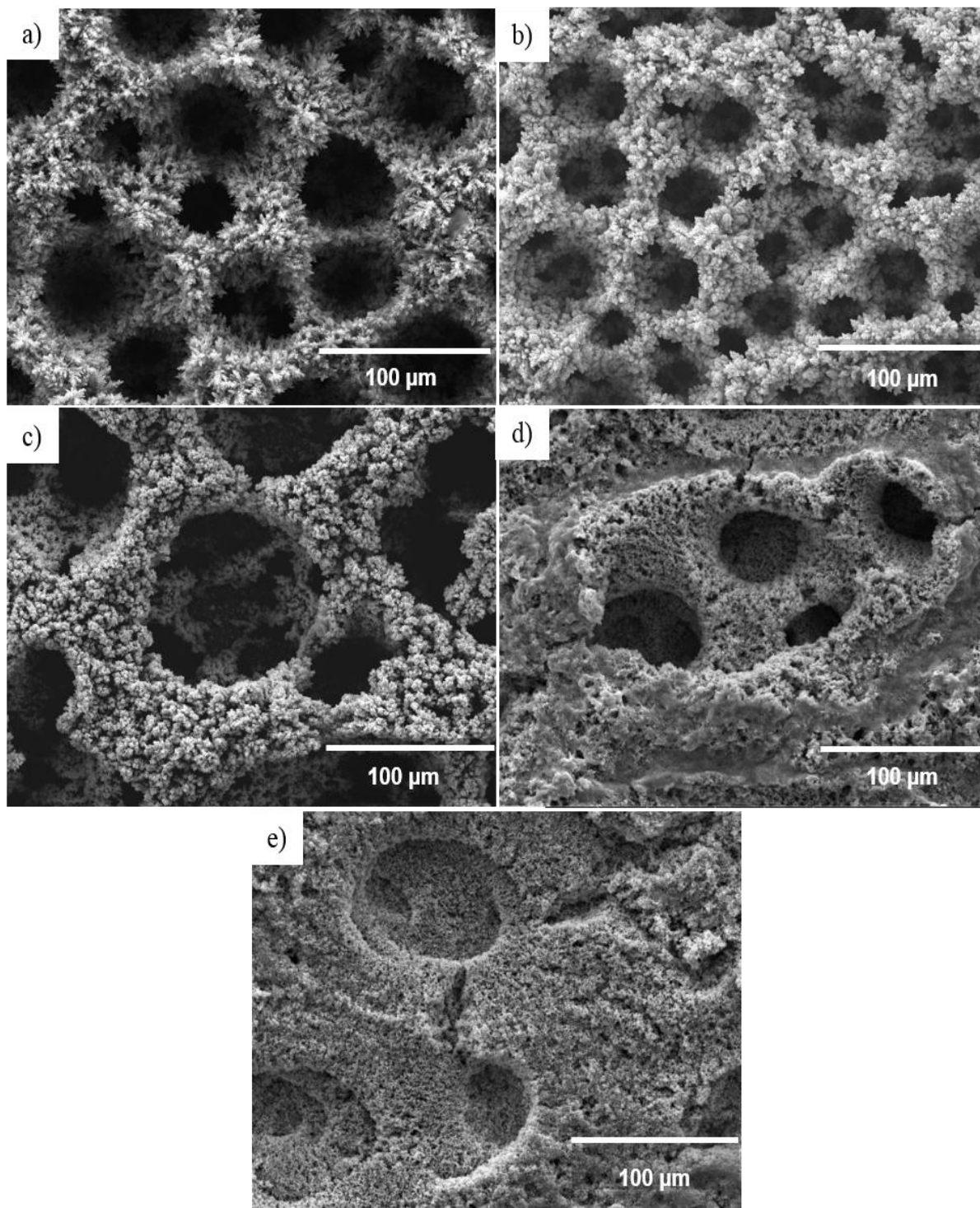
Todas las curvas cronopotenciométricas de la figura 2 tienen un comportamiento similar, en los

primeros 2 s se registra un aumento abrupto de del potencial seguido de una disminución del potencial hacia un valor estable, el ruido en las gráficas se debe a la continua formación de  $H_2(g)$ . Los valores máximos de potencial son similares a los reportados en la literatura (Raouf, Ojani, Kiani, & Rashid-Nadimi, 2010), lo cual indica que ocurre una vigorosa evolución de hidrógeno que permite la formación de la nanoespuma.

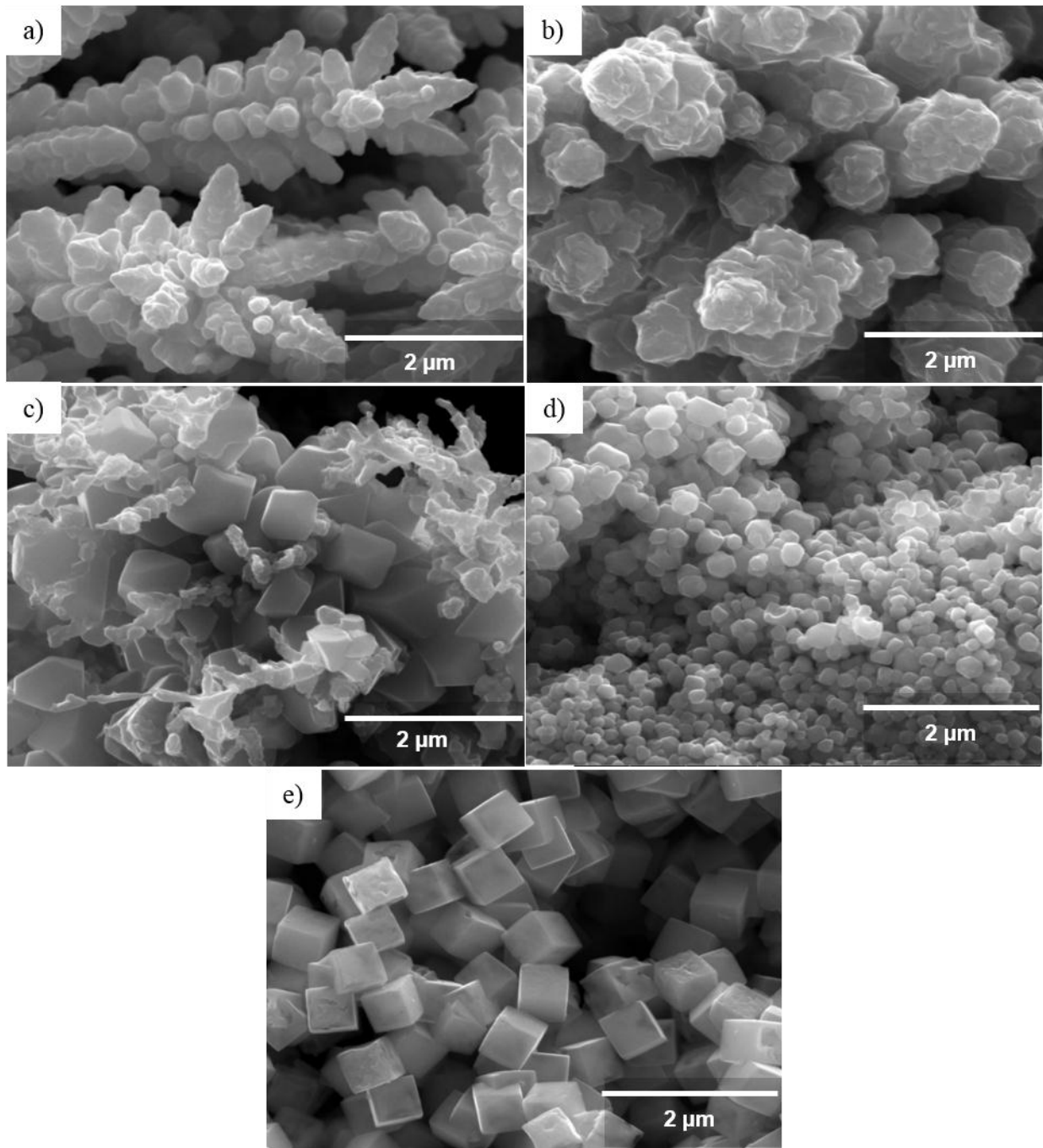
### **4.3 Morfología de las nanoespumas**

En la figura 3 se muestran las imágenes de FESEM de los depósitos de cobre producidos electroquímicamente, los cuales tienen en general una estructura de poros interconectados en 3 dimensiones formando un patrón tipo panal de abeja que, con excepción del depósito obtenido de la solución sin aditivos (figura 3a), presentan una jerarquía en el diámetro de los poros, de tal manera que los poros son más grandes entre más lejos están del sustrato, lo que lleva a la generación de una estructura porosa multicapa; además presentan una porosidad secundaria entre los aglomerados de cobre que conforman la estructura que está por debajo de los 100 nm. Así, la adición de HAc al baño de deposición forma al menos dos capas de poros y estos tienen el menor tamaño de poro de todas las espumas obtenidas (figura 3b), debido a que el ácido acético estabiliza las burbujas de hidrógeno que se desprenden evitando que coalezcan (Shin & Liu, 2004).

El baño de deposición con 1 mM NaCl lleva a la formación de una nanoespuma con un tamaño de poro y grosor de pared mayor que aquella obtenida sin aditivos (figura 3a,c), esta característica se debe a que los iones cloruro catalizan la reducción de cobre (Soares et al., 2002), lo que genera un crecimiento lateral de las paredes. Esto mismo ocurre en mayor medida a concentraciones de cloruro más altas (figura 3d,e), ocasionando una mayor estabilidad mecánica de la estructura por la densificación que adquieren, además de una mayor diversidad de tamaños de poros.



*Figura 3.* Micrografías FESEM (1000x) de las nanoespumas a obtenidas a partir de las soluciones: a) 0,4M Cu(II) en 1,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y adicionando b) 0,1M CH<sub>3</sub>COOH, y NaCl: c) 1, d) 10 y e) 50mM.



*Figura 4.* Micrografías FESEM (50000x) de las nanoespumas a obtenidas a partir de soluciones: a) 0,4M Cu(II) en 1,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y adicionando b) 0,1M CH<sub>3</sub>COOH, y NaCl: c) 1, d) 10 y e) 50mM

A aumentos más altos se observa que la espuma metálica está formada por dendritas (figura 4a), las cuales se producen convencionalmente al potencial altamente negativo alcanzado y por la

alta concentración de iones en la interfase; mientras que la adición de ácido acético cambia la morfología de las dendritas a tipo nodular (figura 4b).

La morfología obtenida agregando ácido acético se atribuye a que se evita la coalescencia de las burbujas, por lo que estas dejan la superficie con mayor facilidad alcanzando un menor diámetro al desprenderse, haciendo que no se dé el tiempo suficiente para que lleve a cabo el crecimiento difusivo que ocurre cuando no se agregan aditivos. Por otra parte, las nanoespumas muestran una progresión en su morfología al aumentar la concentración de NaCl, desde una combinación de formas dendríticas y poliedros truncados (figura 4c), siguiendo por poliedros de menor tamaño con dimensiones entre 100 nm y 435 nm (figura 4d), hasta obtener cristales cúbicos (figura 4e) con aristas de alrededor de 540 nm.

#### **4.4 Reducción catalítica de iones nitrato**

En la figura 5 se muestran los voltamperogramas lineales de la reducción de nitratos sobre cada una de las nanoespumas sintetizadas electroquímicamente y una lámina de cobre. La menor corriente de reducción de nitrato se registra para la lámina de Cu (figura 5a), a pesar que el área superficial de la nanoespuma sintetizada con ácido acético es mucho mayor, solo se obtiene un ligero aumento en la corriente (figura 5c), esto muestra que la actividad catalítica de las nanoespumas no solo depende del área superficial. Por otra parte, las nanoespumas sintetizadas sin aditivo y con 1 mM NaCl registran una corriente similar y varias veces mayor que las antes mencionadas (figura 5b,d). Las más altas corrientes de reducción de nitrato se obtienen con las nanoespumas sintetizadas en presencia de cloruro de sodio en el siguiente orden: 1 mM NaCl < 50 mM NaCl < 10 mM NaCl. La mayor actividad catalítica de estos electrocatalizadores puede atribuirse a que los cristales que se forman tienen caras cristalográficas bien definidas, ya que en la literatura se ha informado que las propiedades electrocatalíticas dependen de la estructura

cristalina (Pérez-Gallent et al., 2017). La nanoespuma obtenida usando como aditivo 10 mM NaCl, además de estar formada por poliedros, estos tienen comparativamente el menor tamaño y por tanto esta nanoespuma tiene una mayor área superficial; así, se eligió este electrocatalizador para realizar la reducción de nitrato.

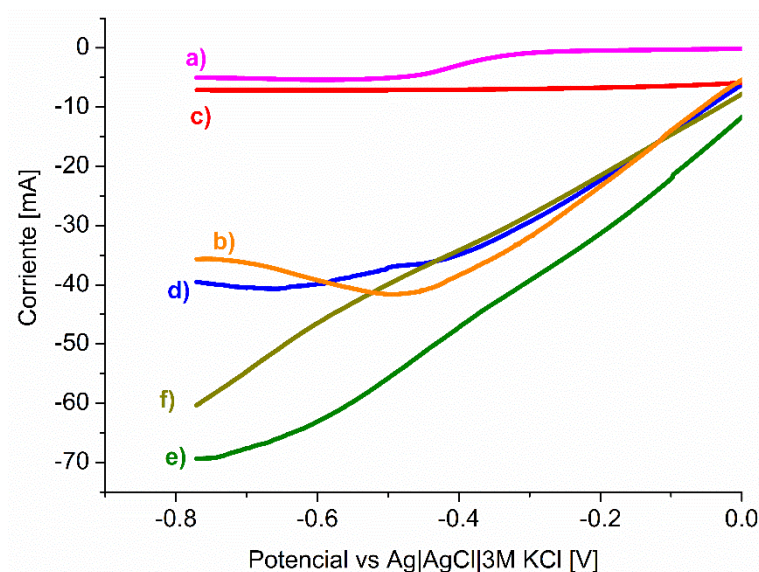


Figura 5. Voltamperogramas ( $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ ) obtenidos en  $10 \text{ mM NaNO}_3$  y  $0.1 \text{ M HClO}_4$  sobre a) una lámina de Cu y las nanoespumas obtenidas a partir de b)  $0,4 \text{ M CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en  $1,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , y adicionando c)  $0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ , d)  $1 \text{ mM NaCl}$ , e)  $10 \text{ mM NaCl}$  y f)  $50 \text{ mM NaCl}$ .

#### 4.5 Remoción electroquímica de nitrato

En la figura 6 se muestran los cambios en los máximos de absorbancia a  $236 \text{ nm}$  y  $300 \text{ nm}$  asociados a la degradación de los iones nitrato, estos picos de absorción disminuyen gradualmente con el tiempo de electrólisis. Es importante mencionar que los resultados que se presentan fueron obtenidos con la agitación de la solución que llevó a la mayor remoción de iones nitrato, para ello se realizaron mediciones de absorbancia agitando la solución entre  $200$  y  $450 \text{ rpm}$ , eligiendo una condición de  $300 \text{ rpm}$ , ya que a velocidades mayores que esta se alcanzó un régimen turbulento.

La desaparición de estos picos es mayor en la electrólisis realizada sobre la nanoespuma de cobre con respecto a una lámina de cobre de la misma área geométrica. En la figura 7 se muestran los cambios en la absorbancia relativa  $A/A_0$ , donde  $A_0$  es la medida obtenida antes de iniciar la electrólisis y  $A$  son las absorbancias obtenidas a distintos tiempos de la electrólisis. Los porcentajes de reducción de nitrato después de 2 h fueron 26% y 78% para la lámina de cobre y la nanoespuma, respectivamente, este aumento en la capacidad catalítica se atribuye tanto a la mayor área superficial de la nanoespuma como a su estructura.

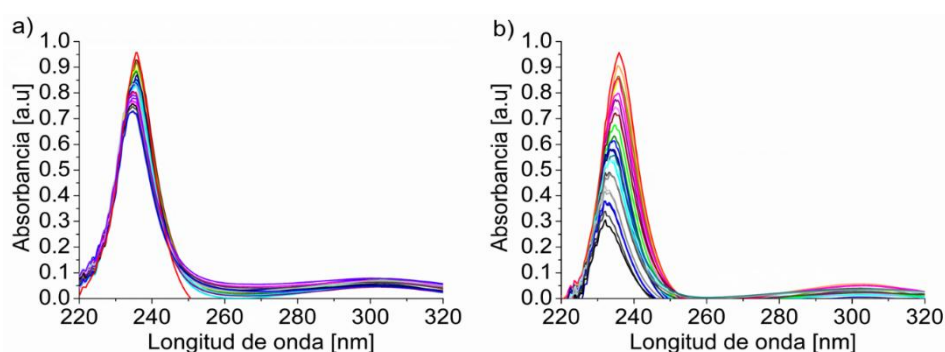


Figura 6. Espectros de absorción UV-vis de la degradación electrocatalítica de 10mM  $\text{NaNO}_3$  obtenidos sobre a) una lámina de Cu y b) una nanoespuma sintetizada usando como aditivo 10mM NaCl. Potencial de reducción:  $-0.75 \text{ V vs Ag|AgCl } 3\text{M KCl}$ ; electrolito soporte:  $0.1\text{M HClO}_4$ .

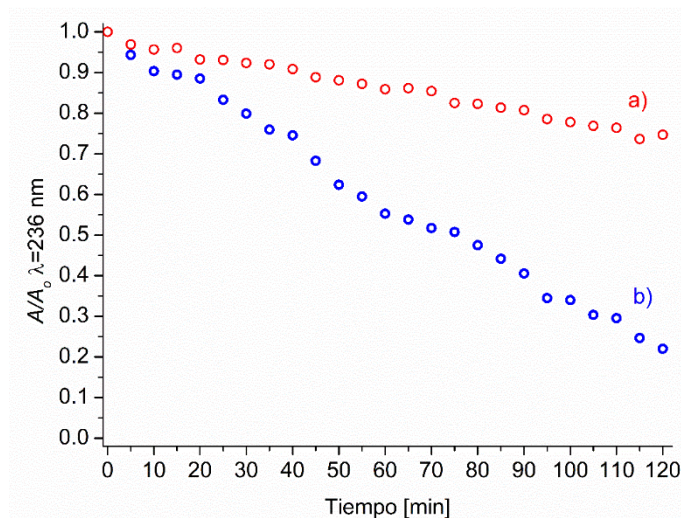


Figura 7. Degradación electrocatalítica de 10mM  $\text{NaNO}_3$  sobre a) una lámina de Cu y b) una nanoespuma sintetizada usando como aditivo 10mM NaCl.

## 5. Conclusiones

Se sintetizaron electroquímicamente 5 nanoespumas metálicas de cobre con diferentes características estructurales, a partir de soluciones de la misma concentración de cobre(II) y ácido sulfúrico, a través de la adición de cantidades milimolares de reactivos (ácido acético y cloruro de sodio), los cuales modificaron el tamaño de las burbujas generadas durante la reacción de evolución de hidrógeno o el mecanismo de electrodeposición de Cu(II). Así, se obtuvieron estructuras metálicas 3D jerárquicas con diferentes tamaños de poro de escala micro y nanométrica alineados en un patrón de panal de abeja, con una progresión en la morfología de las estructuras de las que están formadas, que van desde las dendritas, pasando por una mezcla de dendritas y poliedros hasta obtener cubos de dimensiones nanométricas.

Mediante estudios voltamperométricos se determinó que, sobre la nanoespuma obtenida utilizando 10 mM NaCl como modificador de la morfología ocurrió una mayor reducción de iones nitrato; además, se determinó un potencial de electrodo para llevar a cabo la reducción macroelectrolítica de nitrato evitando interferencias de la reacción de evolución de hidrógeno. Así, se obtuvo que la degradación de nitrato fue el triple que aquella obtenida sobre una lámina de cobre de las mismas dimensiones geométricas.

Por tanto, se concluye que el efecto catalítico en la reducción de nitrato sobre las nanoespumas metálicas de cobre sintetizadas está principalmente relacionada con los planos cristalográficos expuestos por las estructuras que la forman, más que por su área superficial, lo que podría estar relacionado con los sitios activos para llevar a cabo la reacción. Así, estos materiales constituyen una prometedora alternativa para la descontaminación de aguas frente a los procesos actuales de remoción de iones nitrato. Esta investigación sienta la base para desarrollar un reactor

electroquímico para descontaminar las aguas provenientes, por ejemplo, de la actividad agrícola, ya que se ha informado que en el lago de Tota en Boyacá hay contaminación con iones nitrato, la cual puede afectar al agua subterránea que finalmente desemboca en cuerpos de agua que son de consumo humano.

## **6. Recomendaciones**

Se sugiere determinar los productos de reacción del proceso de reducción de nitrato por espectroscopía de masa diferencial electroquímica (DEMS).

Un estudio detallado de microscopia electrónica de transmisión es recomendado para determinar cuáles son los planos cristalográficos involucrados en el proceso catalítico.

Diseñar un reactor electroquímico con un adecuado transporte de masa de la solución hacia el electrodo que lleve a obtener eficiencias altas de remoción sobre el material de electrodo aquí desarrollado.

Estudiar con mayor profundidad el mecanismo de formación de las nanoespumas en presencia de aditivos con una combinación de técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica variando la velocidad de barrido, cronoamperometría y cronopotenciometría.

**Referencias bibliográficas**

- Banhart, J. (2001). Manufacture , characterisation and application of cellular metals and metal foams. *Progress in Materials Science*, 46(6), 559–632. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(00\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00002-5)
- Çirimi, D., Aydın, R., & Köleli, F. (2014). The electrochemical reduction of nitrate ion on polypyrrole coated copper electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 736, 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.10.024>
- Dima, G. E., De Vooy, A. C. A., & Koper, M. T. M. (2003). Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 554–555(1), 15–23. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01443-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01443-2)
- Fernández, P., Cruz, L.J. & Coletto, Y. J. (2009). Procesos de fabricación de metales celulares. Parte II: Vía sólida, deposición de metales, otros procesos. *Revista de metalurgia (Madrid)*, 45(2), 124–142. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.0806>
- García-Segura, S., Lanzarini-Lopes, M., Hristovski, K., & Westerhoff, P. (2018). Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 236, 546–568. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.041>
- Ghodbane, O., Sarrazin, M., Roué, L., & Bélanger, D. (2008). Electrochemical reduction of nitrate on pyrolytic graphite-supported Cu and Pd–Cu electrocatalysts. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(6), F117–F123. <https://doi.org/10.1149/1.2900094>
- Giani, L., Groppi, G., & Tronconi, E. (2005). Mass-transfer characterization of metallic foams as

- supports for structured catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(14), 4993–5002. <https://doi.org/10.1021/ie0490886>
- Majumdar, D. (2003). The Blue Baby Syndrome. *Resonance*, 8(10), 20–30. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF02840703>
- Martínez, J., Ortiz, A., & Ortiz, I. (2017). State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 207, 42–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.016>
- Nikolic, N. D., Brankovic, G., & Pavlovic, M. G. (2012). Formation of the honeycomb-like electrodes by the regime of pulsating overpotential in the second range. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2(1), 33–40. <https://doi.org/10.5599/jese.2012.0009>
- Nikolic, N. D., Popov, K. I., Pavlovic, L. J., & Pavlovic, M. G. (2007). Determination of critical conditions for the formation of electrodeposited copper structures suitable for electrodes in electrochemical devices. *Sensors*, 7(1), 1–15. <https://doi.org/10.3390/s7010001>
- Nikolić, N. D., Popov, K. I., Pavlović, L. J., & Pavlović, M. G. (2006). The effect of hydrogen codeposition on the morphology of copper electrodeposits. I. the concept of effective overpotential. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 588(1), 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.12.006>
- Niu, J., Liu, X., Xia, K., Xu, L., Xu, Y., Fang, X., & Lu, W. (2015). Effect of electrodeposition parameters on the morphology of three-dimensional porous copper foams. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(9), 7331–7340.
- Pérez-Gallent, E., Figueiredo, M. C., Katsounaros, I., & Koper, M. T. M. (2017). Electrocatalytic

- reduction of nitrate on copper single crystals in acidic and alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 227, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.147>
- Plowman, B., Jones, L., & Bhargava, S. (2015). Building with bubbles: The formation of high surface area honeycomb - like films via hydrogen bubble templated electrodeposition. *Chemical Communications*, 51(21), 4331–4346. <https://doi.org/10.1039/C4CC06638C>
- Raouf, J.-B., Ojani, R., Kiani, A., & Rashid-Nadimi, S. (2010). Fabrication of highly porous Pt coated nanostructured Cu-foam modified copper electrode and its enhanced catalytic ability for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(2), 452–458. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.069>
- Samatya, S., Kabay, N., & Yu, M. (2006). Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive and Functional Polymers*, 66(11), 1206–1214. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.03.009>
- Shin, H.-C., & Liu, M. (2004). Copper foam structures with highly porous nanostructured walls. *Chemistry of Materials*, 16(25), 5460–5464. <https://doi.org/10.1021/cm048887b>
- Soares, D. M., Wasle, S., Weil, K. G., & Doblhofer, K. (2002). Copper ion reduction catalyzed by chloride ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 532(1–2), 353–358. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01050-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01050-1)
- Street, M. (1983). Review metallic foams: Their production, properties and applications. *Journal of Materials Science*, 18(7), 1899–1911. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF00554981>
- Urbain, F., Tang, P., Carretero, N. M., Andreu, T., Arbiol, J., & Morante, J. R. (2018). Tailoring copper foam with silver dendrite catalysts for highly selective carbon dioxide conversion into carbon monoxide. *Applied Materials and Interfaces*, 10(50), 43650–43660.

<https://doi.org/10.1021/acsami.8b15379>

Vazquez-Arenas, J., Vázquez, G., Meléndez, A. M., & González, I. (2007). The effect of the  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(9), D473–D481. <https://doi.org/10.1149/1.2755873>

WHO. (2011). *Nitrate and nitrite in drinking-water*. Suiza. Recuperado de [https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/nitratenitrite2ndadd.pdf](https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitratenitrite2ndadd.pdf)

Zhang, H., Ye, Y., Shen, R., Ru, C., & Hu, Y. (2013). Effect of bubble behavior on the morphology of foamed porous copper prepared via electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(10), 441–445. <https://doi.org/10.1149/2.019310jes>