



PRÁCTICA DOCENTE

ELECTROREDUCCIÓN DE NITRATOS CON UN ELECTRODO MODIFICADO CON POLIANILINA

Juan Salvador Frausto Gascón, Rodrigo Prieto Valdivia, Daviana Dinareli Martínez Martínez, Cristina Corona Elizarrarás, Josué Armando Lara Gámez, José Adolfo Chavez Garcia, Oswaldo Emmanuel Hernández Gama, Silvia Gutiérrez Granados

RESUMEN

El objetivo de esta práctica es que el alumno adquiera conocimientos y habilidades en la reducción de nitratos con un electrodo modificado de polianilina. El alumno deberá observar la variación de sus propiedades electrocatalíticas de la PANI en función de la velocidad de barrido y la concentración inicial de anilina, aprendiendo a armar una celda electroquímica con tres electrodos. Además, obtendrá conocimientos prácticos sobre la técnica de voltamperometría cíclica para evaluar la eficiencia de los electrodos de PANI en la reducción de nitratos.

FUNDAMENTO

Los iones nitratos

El ion nitrato (NO_3^-) es una molécula presente en la naturaleza y está directamente relacionada con el ciclo del nitrógeno y tiene la capacidad de transformarse de diversas maneras a partir del nitrógeno. El óxido nítrico (NO) es el precursor principal del nitrato y se forma mediante procesos oxidativos.^[1]

Específicamente, el ion nitrato (NO_3^-) es la forma más estable de nitrógeno cuando se combina con oxígeno. Aunque es inerte o poco reactiva, puede someterse a procesos de reducción a través de mecanismos biológicos, químicos o electroquímicos.^[1]

De manera natural, el ion nitrato se encuentra en el medio ambiente, especialmente en las hojas de plantas verdes como la lechuga o la espinaca. A nivel global, su presencia en suelos

y cuerpos acuáticos suele ser poco tóxica. Sin embargo, la toxicidad de esta especie radica en su conversión a nitritos dentro del organismo humano o de cualquier especie animal que los reduzca. A largo plazo, esta transformación podría estar relacionada con la formación de cáncer en el huésped. ^[1]

Problemas ambientales de los iones nitratos

Los nitratos a pesar de su gran utilidad pueden ser son contaminantes comunes en las aguas residuales, principalmente debido a su uso en fertilizantes agrícolas y su presencia en los desechos industriales. La acumulación de Nitratos en el agua puede conducir a problemas ambientales serios, como la eutrofización de cuerpos acuáticos, que provoca el crecimiento excesivo de algas y la disminución de oxígeno disponible para la vida acuática.

La contaminación por nitratos ha sido estudiada y tratada a través de gran cantidad de metodologías, como la desnitrificación biológica, biorreactores de membrana, intercambio iónico, ósmosis inversa, etc. Las técnicas electroquímicas son una de las existentes para remover este contaminante. Específicamente, la reducción electroquímica de nitratos (REN) es un proceso complejo que involucra la conversión de iones nitrato (NO_3^-) en formas químicas más reducidas, principalmente nitrógeno molecular (N_2) y, en algunos casos, amonio (NH_4^+). Para llevar a cabo este proceso se emplean electrodos, mismos que pueden variar su composición drásticamente y el uso de catalizadores como la polianilina (PANI). ^[1]

En los últimos años, se han reportado propiedades electrocatalíticas de la PANI para llevar a cabo esta reacción de reducción de especies nitrogenadas como los nitratos para la producción de amoníaco ^[1].

La electrorreducción de NO_3^- produce el nitrito (NO_2^-) adsorbido de la reacción (reacción 2), el cual puede ser el paso determinante del proceso, el cual involucra 2 electrones. La reducción subsecuente del NO_2^- lleva a la producción de NH_3 o N_2 , con un intercambio de 6 electrones, como se observa en las reacciones (3) y (4) respectivamente. ^[2]

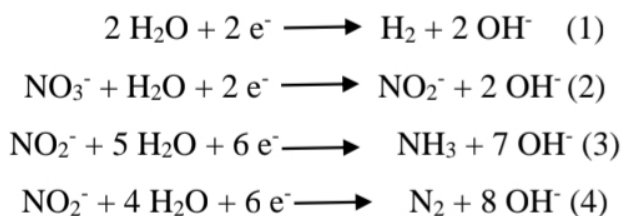


Figura 1.- Reacciones de reducción electroquímica de nitratos

El estudio electroquímico de la reducción de nitratos ha sido estudiado desde los años 90's, donde diversos investigadores han estudiado distintos agentes reductores, con el fin de transformar los nitratos del medio ambiente, por lo cual ha sido ampliamente estudiado y han empleado distintos electrodos como son el níquel, electrodos monovalentes de hierro, electrodos de grafito modificados con Rh, electrodos de cobre con distintos metales como Ni o Pd, conforme se fueron desarrollando las investigaciones se postuló el uso de electrodos modificados con polipirrol para el tratamiento de aguas contaminadas con nitratos, lo que abrió las puertas para la investigación de catalizadores monometálicos. ^[1]

El uso de catalizadores ha sido poco estudiado, ya que usualmente se prefiere el uso de aleaciones metálicas para favorecer ciertas cualidades de sus componentes. A pesar de esto, electrodos de Pt o Pd han sido empleados para el estudio de esta reacción, tanto de manera pura o depositados sobre distintos soportes como carbón activado o la alúmina y polianilina.

De aquí el interés de buscar las propiedades electrocatalíticas de la PANI en la reducción de nitratos.

La polianilina y los polímeros conductores

La polianilina (PANI) es un polímero conductor de los más estudiados y con diversas aplicaciones y algunas todavía en estudios y se sintetiza a partir de la anilina.

Los polímeros conductores (CP) forman parte de una cadena de carbono conjugada en su estructura, compuesta por enlaces simples y dobles alternados (ver Figura 3). Estos enlaces π , altamente deslocalizados, polarizados y densos en electrones, son los responsables de su comportamiento eléctrico.^[3] La conductividad de los polímeros conductores se logra mediante reacciones de oxidación o reducción en la estructura del polímero. Para ello, se

introducen especies aniónicas o catiónicas llamadas dopantes, que activan la conductividad en estos materiales.^[4]

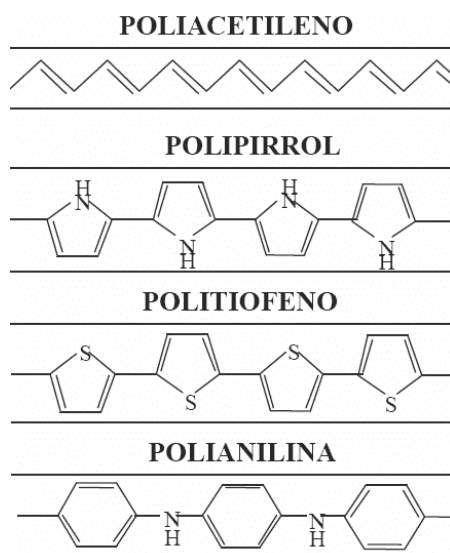


Figura 2.- Estructura de los polímeros conductores más comunes^[1]

Dentro de las propiedades que se han encontrado en estos materiales se menciona la conductividad eléctrica, propiedades químicas y electroquímicas controlables, una gran variedad de polímeros conductores tienen una gran variedad de usos dentro la nanociencia y nanotecnología. En la Figura 2 se muestran algunas estructuras de polímeros conductores. Dentro de las propiedades que estos materiales presentan se menciona el magnetismo, propiedades ópticas, mecánicas, semiconductividad, facilidad de procesabilidad, absorción de microondas, entre otras.^[5]

La PANI es producida a través de una polimerización oxidativa a través de procesos químicos y electroquímicos empleando el monómero anilina. Este proceso es llevado a cabo en soluciones acuosas ácidas, con pH inferior a 4, esto con el fin de favorecer los productos poliméricos. Por ello la PANI se destaca por su alta estabilidad, capacidad de procesamiento, propiedades ópticas y de conducción ajustables.^[6, 7] La PANI se encuentra dentro de una familia de polímeros que se caracterizan por tener anillos aromáticos unidos mediante átomos de nitrógeno. Su estructura está compuesta por unidades de especies reducidas alternadas con unidades de especies oxidadas, como se muestra en la Figura 4.^[6]

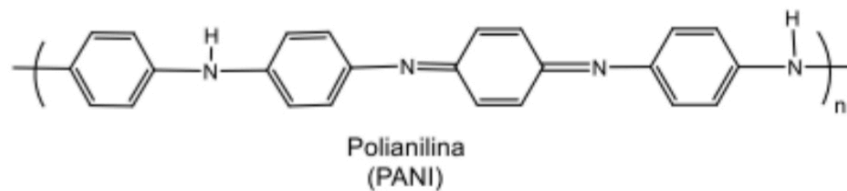


Figura 3.- Estructura Química de la PANI [6]

La conductividad de la polianilina (PANI) está influenciada por la concentración del dopante y se asemeja a la de un metal solo cuando el pH es inferior a 3. La PANI presenta diversas formas (ver Figura 4), que se clasifican como leucoemeraldina, esmeraldina y pernigranilina según su estado de oxidación. La leucoemeraldina existe en un estado suficientemente reducido, mientras que la pernigranilina se encuentra en un estado totalmente oxidado. La PANI solo se vuelve conductora cuando está moderadamente oxidada, actuando como aislante en su estado completamente oxidado. [6,7]

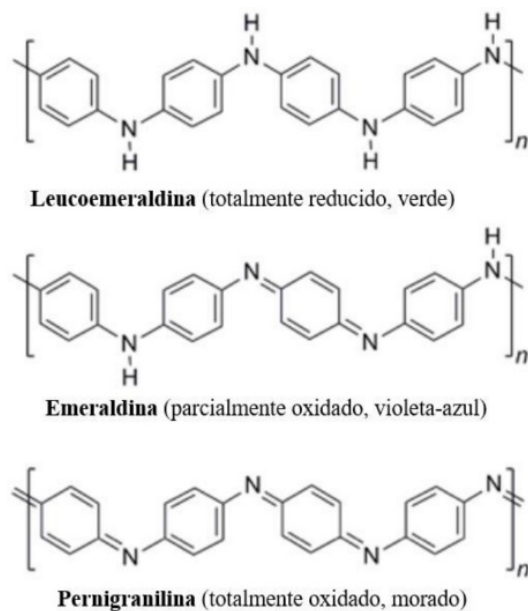


Figura 4.- Estructuras de los diferentes estados de oxidación de la PANI [1]

La polianilina se puede sintetizar por métodos electroquímicos y la técnica mas ampliamente utilizada para la electropolimerización de la anilina es la técnica de la voltamperometría cíclica, la cual se describe brevemente en la siguiente sección.

Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroanalítica potenciodinámica ampliamente utilizada para el estudio de mecanismos de reacción. Proporciona información rápida y precisa sobre procesos redox. En esta técnica, se aplica un potencial eléctrico específico a un electrodo de trabajo sumergido en una solución que contiene una especie electroactiva. Luego, se mide la intensidad de corriente que fluye a través de este electrodo. A partir de estos datos, se genera un voltamperograma que representa la densidad de corriente en función del potencial aplicado.

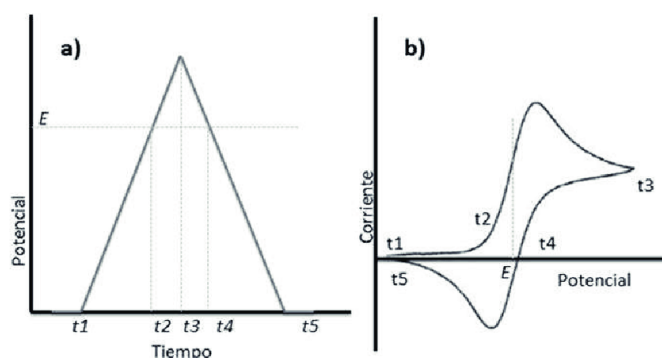


Figura 5. Principio de Voltamperometría cíclica

METODOLOGÍA

MATERIALES Y REACTIVOS

Para la preparación de las soluciones, se requiere de lo siguiente:

- ❖ Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- ❖ Sulfato de sodio (Na_2SO_4)
- ❖ Nitrato de sodio (NaNO_3)
- ❖ Anilina
- ❖ Agua destilada
- ❖ Acetona
- ❖ Parrilla de calentamiento

- ❖ Vaso de precipitado
- ❖ 1 vaso de precipitado de 10 ml
- ❖ 4 matraces aforados con capacidad 50 mL
- ❖ Pipeta graduada
- ❖ 1 jeringa con capacidad de 5 mL
- ❖ 1 espátula de metal y hojas de papel
- ❖ Micropipeta con capacidad de 100 μ L
- ❖ Sonicador

Para el armado de la celda se requiere:

- ❖ 1 electrodo de trabajo (E_w): Grafito
- ❖ 1 electrodo de referencia (E_{ref}): Ag-AgCl
- ❖ 1 contraelectrodo (CE): alambre de Pt
- ❖ 3 caimanes
- ❖ 3 pinzas sujetadoras y 1 soporte
- ❖ Potenciostato Autolab y programa NOVA instalado en un equipo de cómputo
- ❖ 1 celda electroquímica

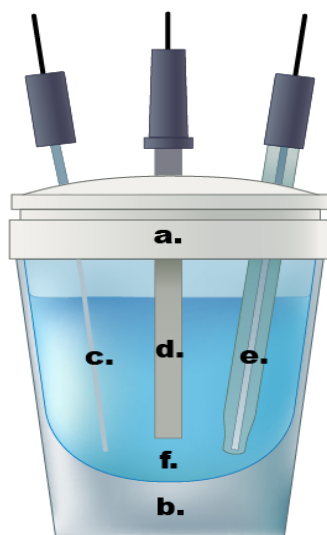


Figura 6.- Esquema de la celda electroquímica utilizada a) soporte de electrodos, b) celda, c) contraelectrodo alambre de Pt, d) electrodo de trabajo (Grafito), e) electrodo de referencia Ag/AgCl y f) solución.

Preparación de soluciones

➤ Preparación de la solución de H_2SO_4 1M

1. Agregar 10 ml de agua destilada al matraz aforado de 50 ml
2. Añadir la cantidad necesaria de H_2SO_4 concentrado para preparar la solución deseada.
3. Vierta lentamente el H_2SO_4 concentrado en el matraz aforado con agua destilada teniendo cuidado de que el matraz no se caliente demasiado.
4. Afore con agua destilada y posteriormente homogenice

➤ Preparación de la solución de 0.1 M de anilina

1. En un matraz de precipitado vierta menos de 25 ml de la solución de H_2SO_4 1M
2. Agregue 0.466 ml de anilina con una micropipeta
3. Al agregar anilina se formará un sólido blanco en la superficie, agitarse hasta la disolución del sólido.
4. Agregar a un matraz aforado de 50 ml
5. Afore con la solución de H_2SO_4 1M y posteriormente homogenizar.

➤ Preparación de solución de Na_2SO_4 0.1 M

1. Calcular la cantidad requerida de Na_2SO_4 para preparar la solución deseada, pesarla y añadirla a vaso de precipitados.
2. Una vez en el vaso de precipitados, agregar agua destilada hasta diluir completamente la sal. (considerar que se aforara en un matraz aforado de 50 ml)
3. Una vez disuelta la sal, pasar la solución al matraz aforado y aforar.

➤ Preparación de solución de NaNO_3 0.5 M

1. Realizar el mismo procedimiento del punto anterior empleando la sal de NaNO_3

MONTADO DE LA CELDA PARA LA MODIFICACIÓN DEL ELECTRODO Y CONDICIONES DE REACCIÓN

- Preparación del electrodo de trabajo
 1. Corte 3 pedazos de grafito de 4 cm de largo por 1 cm de ancho
- Montado de celda electroanalítica (voltamperograma del blanco)
 1. Tome la celda (Figura 7) y agregue 5 ml de la solución 1 M de H_2SO_4 con anilina que preparamos anteriormente.

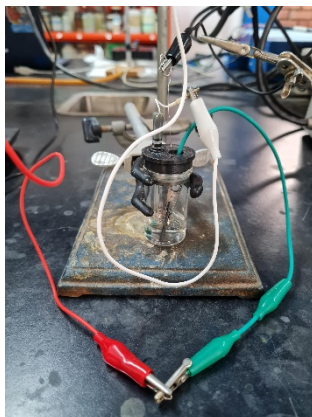


Figura 7.- Celda electroquímica

2. Coloque en la celda electroquímica (Figura 7) el sistema de tres electrodos conectándolos de la siguiente manera, primero el contraelectrodo, segundo el electrodo de referencia y por último el electrodo de trabajo
 3. Encender el equipo y abrir el software NOVA
 4. En el programa seleccione “open library” para seleccionar “cyclic voltamperometry”. Posteriormente elija la ventana electroactiva de 1.3 a -0.5. Ajustar a 10 ciclos con una velocidad de barrido de 50 mV/s.
- Modificación del electrodo de trabajo a velocidades de barrido de 10 mV/s y 50 mV/s
 1. Repetir pasos del punto anterior cambiando la solución de H_2SO_4 1 M por la solución de anilina 0.1 M, cambiando las velocidades de barrido con las antes mencionadas y realizar la modificación de tres electrodos por cada velocidad de barrido para realizar triplicados.
 2. Comparar datos obtenidos entre los resultados obtenidos.
 - Montado de celda para reducción de nitratos y reducción de nitratos

1. Añadir 5 ml de la solución de H_2SO_4 1 M en la celda electroquímica para realizar el blanco.

En el programa seleccione “open library” para seleccionar “cyclic voltamperometry”. Posteriormente elija la ventana electroactiva de 1.3 a 1.5 V. Ajustar a 1 ciclos con una velocidad de barrido de 0.025 V/s.

2. Posteriormente a la primera solución de H_2SO_4 1 M agregar 0,1 ml de NaNO_3 0.1 M en la celda electroquímica para analizar la reducción de nitratos a una concentración de 2 mM y realizar la “cyclic voltamperometry” que se describió anteriormente.
3. Realizar el mismo procedimiento agregado 0,1 ml de NaNO_3 0.1 M hasta haber adicionado en total 0,4 ml y por cada adición realizar la “cyclic voltamperometry”.

Nota: se realizará el mismo proceso descrito en el montaje de celda para reducción de nitratos para cada uno de los electrodos que fueron modificados a diferentes velocidades de barrido y se realizará el triplicado de cada uno.

RESULTADOS

Electropolimerización de PANI

La Figura 9a presenta la electropolimerización llevada a cabo sobre un electrodo de trabajo de Grafito en una ventana de potencial de -0.5 V a 1.4 V, a 10 mV/s, en el cual se observan

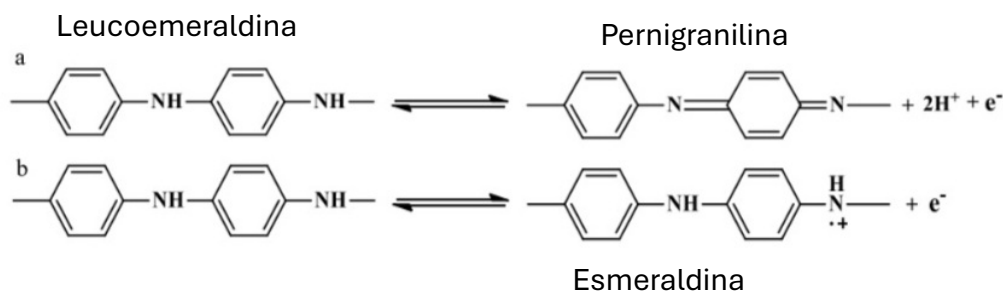


Figura 8.- Reacciones de polimerización de la PANI

cuatro picos de oxidación mismos que, como fue mencionado anteriormente (Figura 4), son señales de los distintos estados de oxidación de la PANI.

El 1er pico de oxidación se encuentra ubicado en 0.48 V (pico 1) correspondiente a la primera etapa de oxidación de la anilina leucoemeraldina. Posteriormente, esta especie se oxida dando lugar a los picos 2 y 3 observados entre 0.70 y 0.80 V, picos correspondientes a la emeraldina. Finalmente, el pico 4 es observado en 0.92 V generado por la especie totalmente oxidada de la anilina, la pernigranilina. Se observa un aumento en la corriente catódica y anódica del sistema conforme aumenta el número de los ciclos de potencial, confirmando que la modificación del electrodo con PANI se lleva a cabo. Por otro lado, las señales de oxidación y reducción se mueven hacia valores de potencial más positivos y negativos respectivamente con cada ciclo, generando una irreversibilidad mayor de la reacción de polimerización. En la figura 8b se muestra el voltamperograma de caracterización (en ausencia de monómero) de la polianilina formada, donde se observan las señales correspondientes a la polianilina en sus diferentes estados de oxidación. Esto corrobora la formación de una película de polianilina sobre la superficie del electrodo.

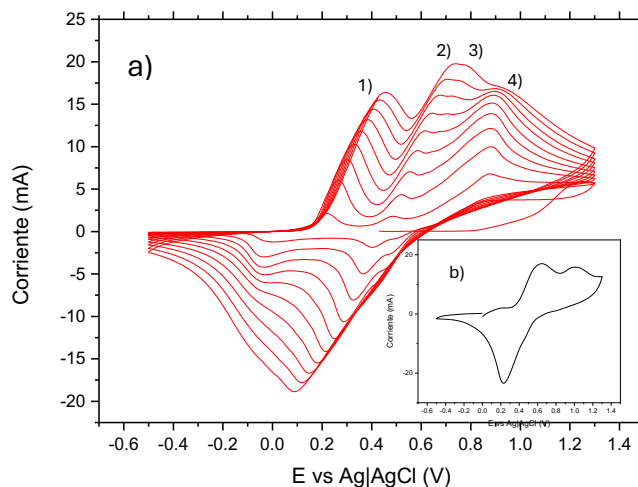


Figura 9.- a) Voltamperograma cíclico de electrodeposición de anilina 0.1 M en H₂SO₄ 1 M sobre Grafito, v: 10 mV/s y b) Voltamperograma de caracterización del electrodo obtenido en anilina 0.1 M en H₂SO₄ 1 M sobre Grafito.

Efecto de la velocidad de barrido

La Figura 10 ilustra la polimerización de PANI sobre grafito a una velocidad de 50 mV/s, donde se pueden observar claramente los cuatro estados de oxidación de PANI. Al comparar los voltamperogramas de la Figura 9a y 9b, se observa que al disminuir o aumentar la velocidad de barrido, las señales de oxidación se vuelven menos evidentes debido a que los procesos de transferencia de electrones o de difusión son más lentos o rápidos para ser detectados.

Además, los valores de corriente máxima indican que la mayor corriente entre los dos sistemas estudiados se genera a una velocidad de barrido de 50 mV/s. Esto está dentro de lo esperado, ya que la teoría indica que, al aumentar la velocidad de barrido, las corrientes deben ser mayores.

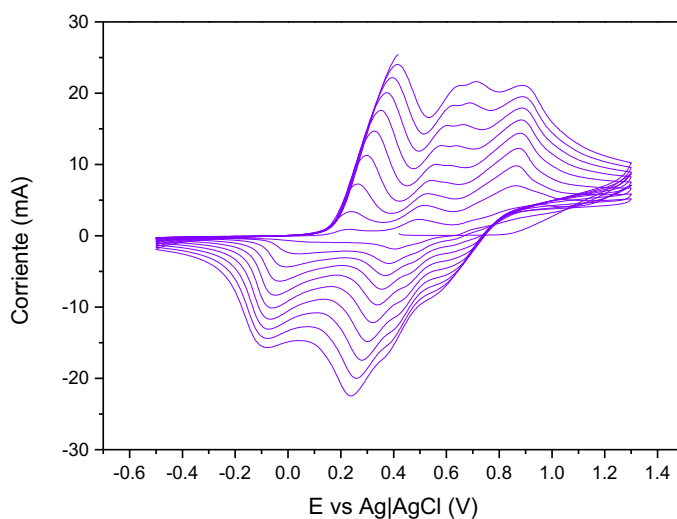


Figura 10.- Voltamperograma cíclico de electrodeposición de anilina 0.1 M en H₂SO₄ 1 M sobre Grafito, v: 50 mV/s

Sin embargo, en el mecanismo de electropolimerización intervienen varias reacciones, cada una con una cinética de reacción diferente, por lo que a una velocidad de barrido de 50 mV/s las señales son más claras.

Reducción nitratos sobre un electrodo de grafito

En la Figura 11 se presentan las respuestas de reducción de nitratos a distintas concentraciones empleando un electrodo de grafito. Se observa claramente un aumento en el pico de corriente catódica en presencia de nitratos, incrementándose de 55 a 105 mA en ausencia y presencia de nitratos, respectivamente. Se observa un aumento de corriente a medida que aumenta la concentración de nitratos. Además, el potencial de reducción varía, siendo de -1.20 V en ausencia de nitratos y de -0.9 a -0.95 V según la concentración total de nitratos en la disolución.

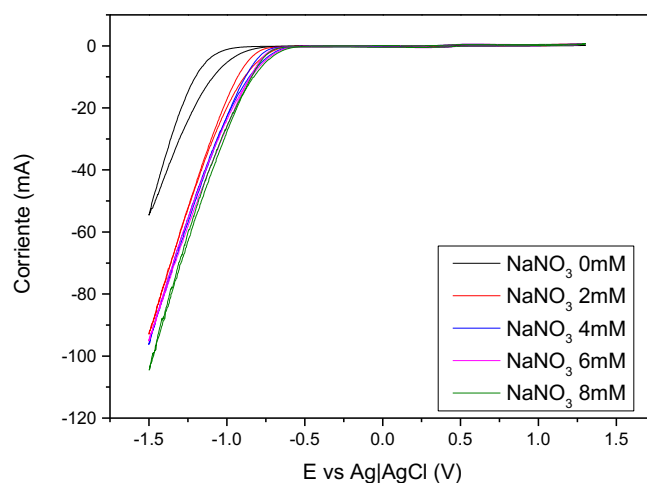


Figura 11.- Voltamperograma cíclico de una solución de nitratos a diferentes concentraciones sobre grafito

Reducción nitratos sobre un electrodo modificado con polianilina

En la Figura 12 a) y b) se muestran los voltamperogramas de la reducción de nitratos en un electrodo modificado con PANI electropolimerizada a 10 y 50 mV/s respectivamente. La

Figura 12 a) muestra la reacción de evolución de hidrógeno (REH), observada en línea negra, con un potencial de reducción de -1.30 V y un pico de corriente catódica de -70 mA. En presencia de nitratos, el potencial de reducción se desplaza a valores menos negativos, alrededor de -0.9 V, indicando que el proceso de reducción está asociado a la reducción de especies nitrogenadas.

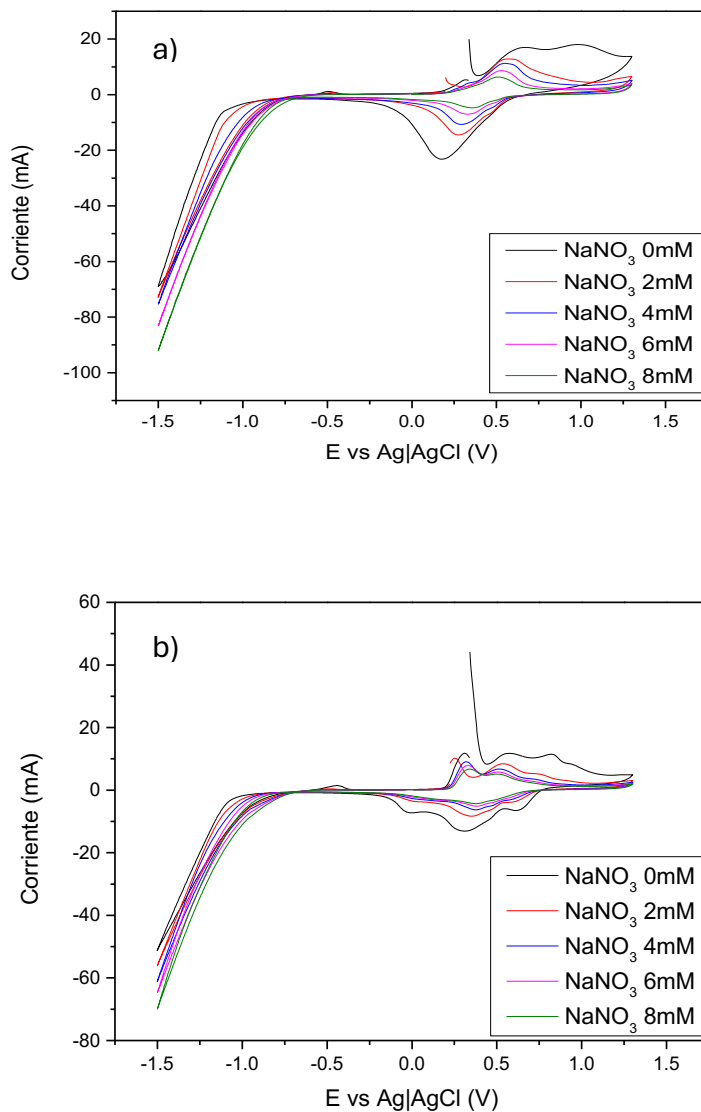


Figura 12.- Reducción de nitratos sobre grafito modificado con PANI electropolimerizada
a: a)10, b) 50 mV/s

Además, se observa un comportamiento similar al de la REN electrocatalizada con grafito sin modificar, donde al aumentar la concentración de nitratos en solución, la corriente también aumenta, pasando de -72 a -93 mA.

Al comparar los resultados de la REH del grafito desnudo con los del grafito modificado con PANI, se puede observar una mejor respuesta en los valores de corriente catódica máxima del sistema.

Al modificar el electrodo de grafito con PANI electropolimerizada a 50 mV/s (Figura 10b), el comportamiento de la REH y la reducción de nitratos es similar a las respuestas obtenidas con el electrodo modificado con PANI a 10 mV/s.

En la Figura 13 podemos observar la corriente faradaica del electrodo de grafito sin modificaciones (cuadros negros) esto en función de la concentración de nitratos de los valores máximos de corriente catódica registrados en el electrodo de grafito, al realizar la electrorreducción de nitratos. Se puede observar claramente el cambio de la corriente catódica al añadir los nitratos al electrolito de estudio.

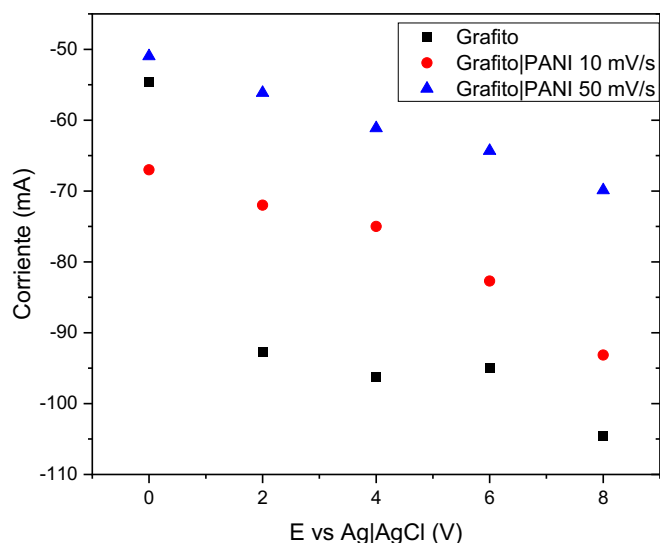


Figura 13.- corriente faradaica en función de la concentración de NO_x de la REN de electrodos de grafito y grafito modificados con PANI electropolimerizada a 10 y 50 mV/s

Al comparar las curvas de calibración de los sistemas Grafito|PANI electropolimerizada a 10 y 50 mV/s (Círculo rojo y triángulo azul) puede observarse un comportamiento de aumento de corriente catódica a medida que aumenta la concentración de nitratos en solución, siendo el cambio más significativo la variación de la corriente catódica registrada, donde el electrodo de grafito modificado con PANI a 10 mV/s muestra mayor corriente catódica con respecto al grafito|PANI 50 mV/s. Al comparar los resultados obtenidos de corriente catódica es evidente el concluir que el electrodo de grafito presenta mejores propiedades catalíticas que los electrodos de grafito modificados con PANI.

CONCLUSIONES

Se logró modificar adecuadamente la superficie del electrodo de trabajo (grafito) con PANI. Posterior a la modificación del electrodo se procedió a realizar la reacción de reducción de nitratos empleando electrodos modificados a diferentes velocidades de barrido y soluciones para observar la aportación catalítica del sustrato y del polímero, siendo el electrodo de grafito sin modificación el que mostró mejor respuesta de reducción de nitratos.

REFERENCIAS

- [1] Oswaldo, E. (2024). Estudio de la reducción electroquímica de especies nitrogenadas catalizadas por electrodos modificados con polianilina [Tesis de maestría]. Universidad de Guanajuato.
- [2] Oriol, R., Nava, J., Brillas, E., Sirés, I. (2022). Diffusion-charge transfer characterization of a rotating cylinder electrode reactor used for the complete electrocatalytic removal of nitrate from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (6), 108839. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108839>
- [3] K Namsheer, & Chandra Sekhar Rout. (2021). Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. 11(10), 5659–5697. <https://doi.org/10.1039/d0ra07800j>

- [4] Ovando-Medina, Víctor & Miguel Angel, Corona & Martinez-Lopez, F.J. & Antonio Carmona, Iveth & Orozco-Hernández, Jaime. (2010). Los polímeros conductores de la electricidad y sus aplicaciones en la nanotecnología. Tlatemoani.
- [5] Chandrasekhar, P. (2018). Conducting Polymers, Fundamentals and Applications. SpringerLink. <https://doi.org/10.1007-978-3-319-69378-1>
- [6] Chandrasekhar, P. (2018). Introducing Conducting Polymers (CPs). 159–174. https://doi.org/10.1007/978-3-319-69378-1_27
- [7] Bolaños, L., & Álvarez, L. X. (2018). Polímeros conductores: aplicaciones en celdas fotovoltaicas y dispositivos electrónicos. Ciencia Y Tecnología: Revista de La Universidad de Costa Rica, 34(1), 18–38. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/dcart?info=link&codigo=6842080&orden=0>