



NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOBRE HOPG Y SU APLICACIÓN EN LA REDUCCIÓN DE NITRATOS

Zurita Noelia y García Silvana G.

INIEC, Universidad Nacional del Sur, 8000 Bahía Blanca, Argentina. E-mail: noelia.zurita@uns.edu.ar, sgarcia@criba.edu.ar



Introducción:

Los iones nitrato pueden constituir un problema importante para la salud humana y el medio ambiente, si su concentración en fuentes de agua potable supera ciertos límites [1]. Dado el aumento de estos iones, principalmente por el uso creciente de fertilizantes, y los riesgos asociados a la toxicidad que presentan, es de particular interés desarrollar técnicas para la detección de iones nitrato.

Los métodos electroquímicos representan una de las alternativas posibles para la detección y reducción de NO_3^- , y se basan en la elección de un sustrato adecuado para tal fin. Se ha demostrado que distintos sustratos, modificados con nanopartículas de Cu, resultan eficientes para facilitar la electroreducción [2].

El objetivo de este trabajo fue la obtención por electrodeposición, y caracterización de nanopartículas de Cu soportadas sobre sustratos de HOPG, y la evaluación de su comportamiento electrocatalítico para la reducción de iones nitrato.

Experimental:

Técnicas electroquímicas

Voltamperometría cíclica y Cronoamperometría

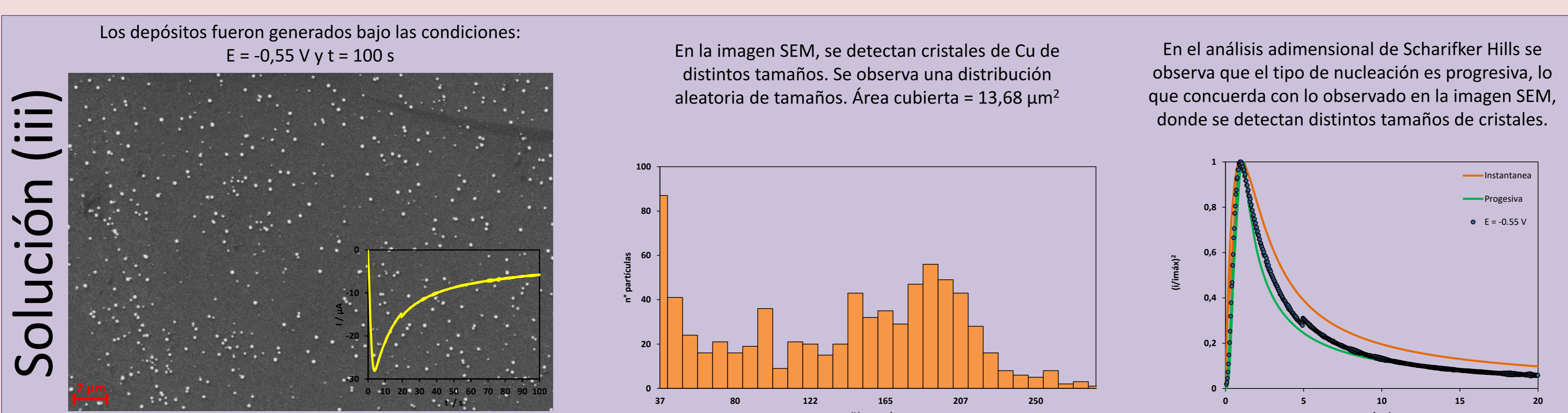
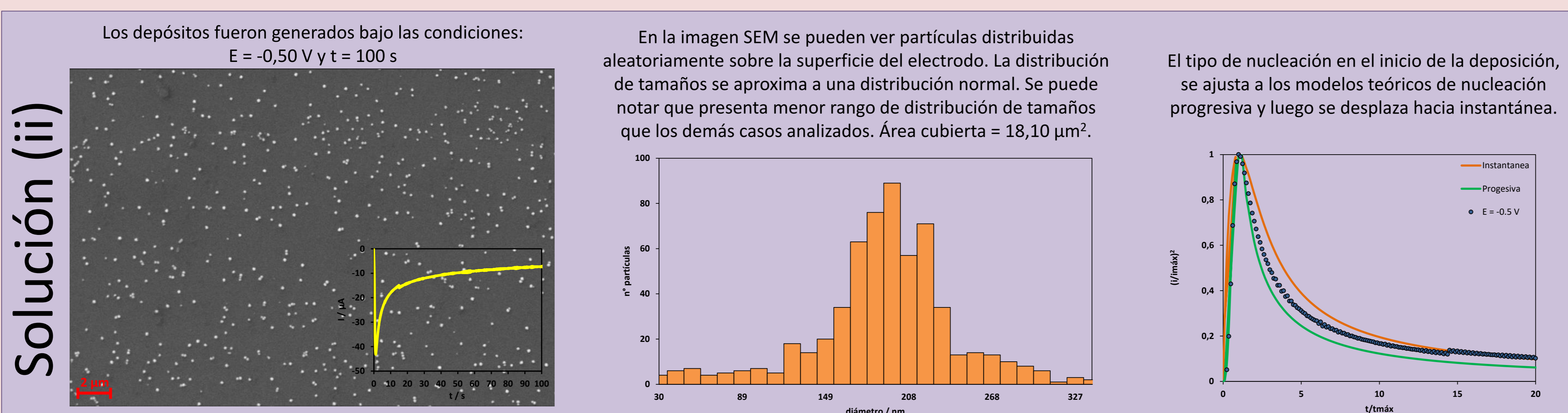
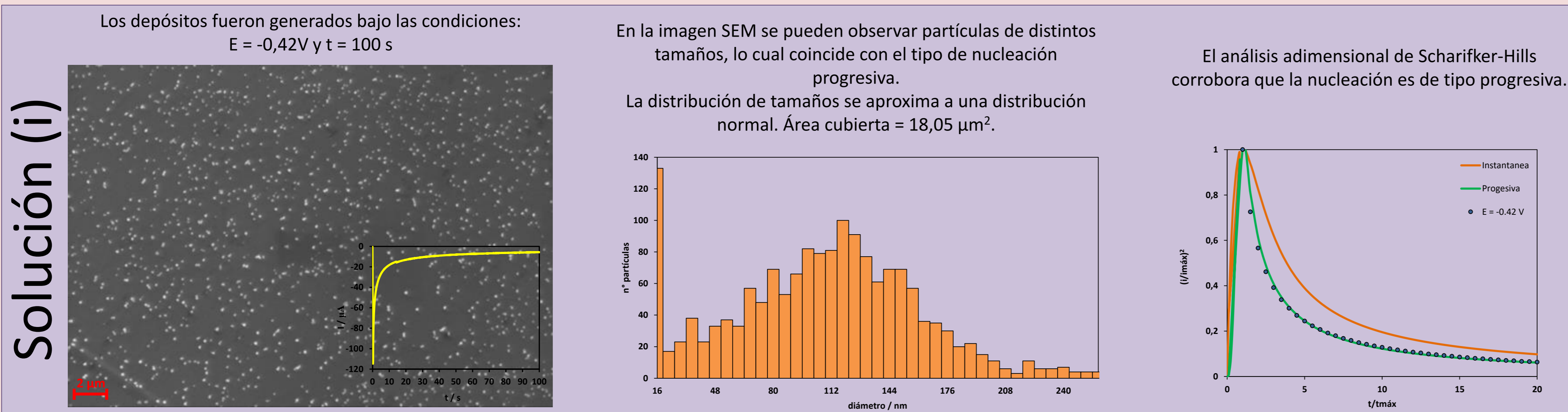
- Electrodo de trabajo: grafito pirolítico de alta orientación (HOPG).
- Contraelectrodo: Pt.
- Electrodo de referencia: electrodo de calomel saturado (ECS).
- Soluciones empleadas:
deposición de cobre: 1 mM CuSO_4 con (i) 0,1 M Na_2SO_4 , (ii) 0,1 M H_2SO_4 y (iii) 0,1 M Na_2SO_4 + 0,1 M H_2SO_4
detección de nitrato: 0,1 M NaNO_3 + 0,1 M Na_2SO_4 ; blanco: 0,1 M Na_2SO_4 .

Técnicas de caracterización

Microscopías por fuerzas atómicas (AFM) ex-situ y electrónica de barrido (SEM)

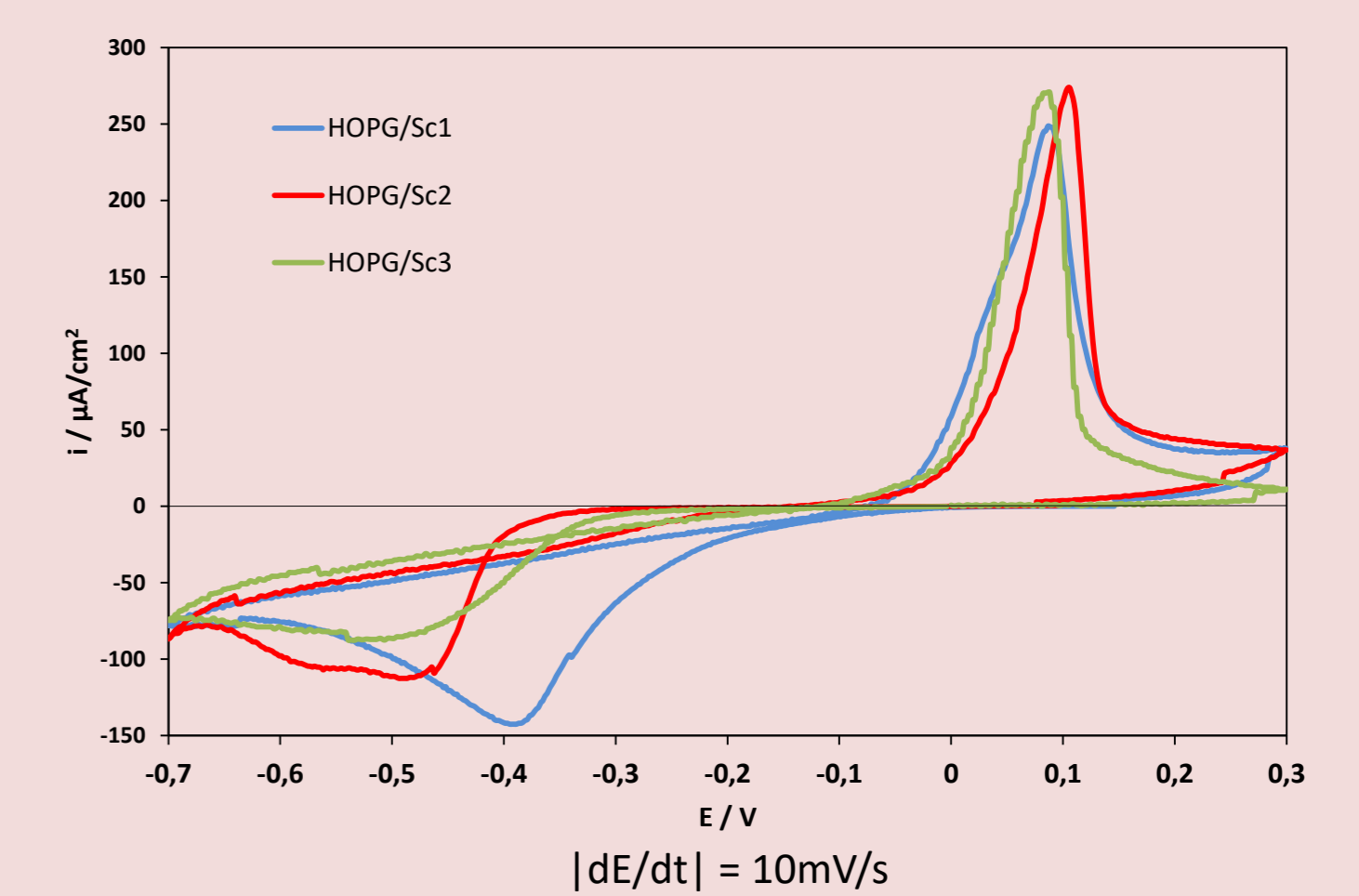
Electrodeposición de nanopartículas de cobre

Se realizaron transitorios de corriente potenciostáticos empleando el sustrato de HOPG en las soluciones de CuSO_4 con los distintos electrolitos soportes, realizándose además, el análisis adimensional propuesto por Scharifker-Hills. Para cada una de las experiencias se obtuvieron imágenes SEM de los depósitos con la correspondiente distribución de tamaños.



Voltamperometría cíclica

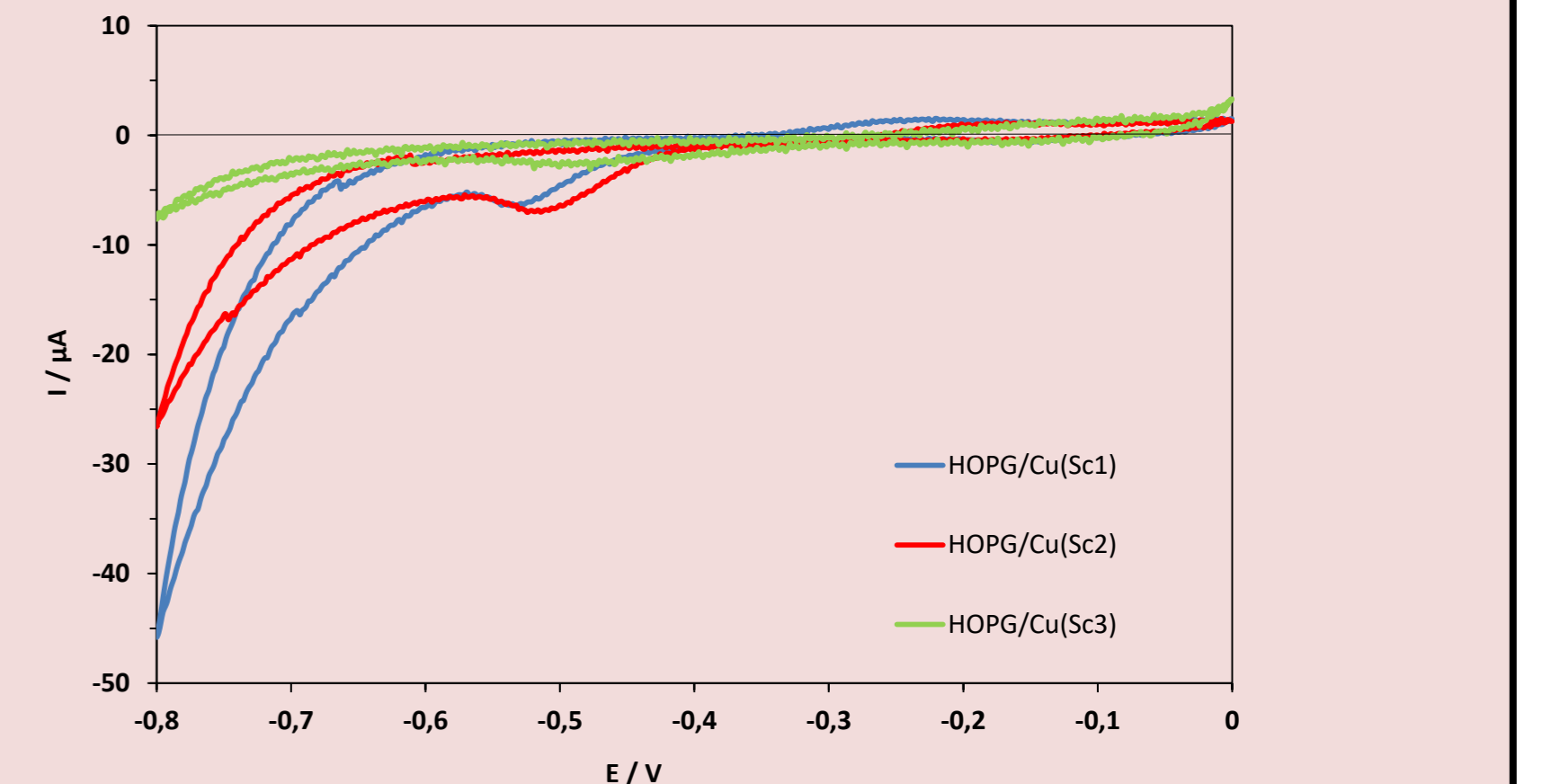
Se realizan sobre el electrodo de HOPG en las soluciones de CuSO_4 con los distintos electrolitos soportes ya mencionados.



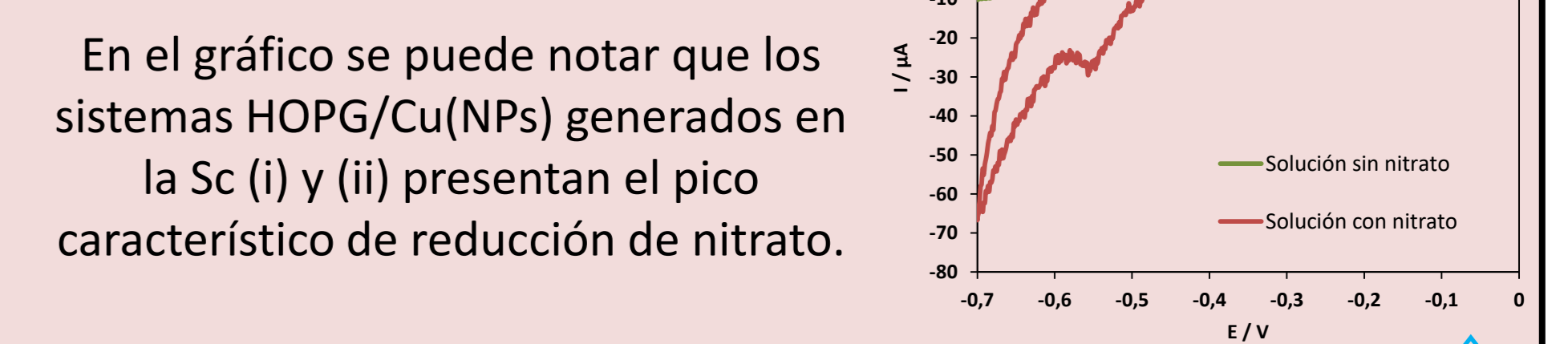
Se observa el cruce de las ramas en los 3 voltamperogramas, lo que indica que la electrodeposición sigue un mecanismo de nucleación y crecimiento controlado por difusión.

Electrocatalisis

Se realizaron voltamperogramas cíclicos en la solución de nitrato sobre los sistemas HOPG/Cu(NPs) formados a partir de los distintos electrolitos soportes.

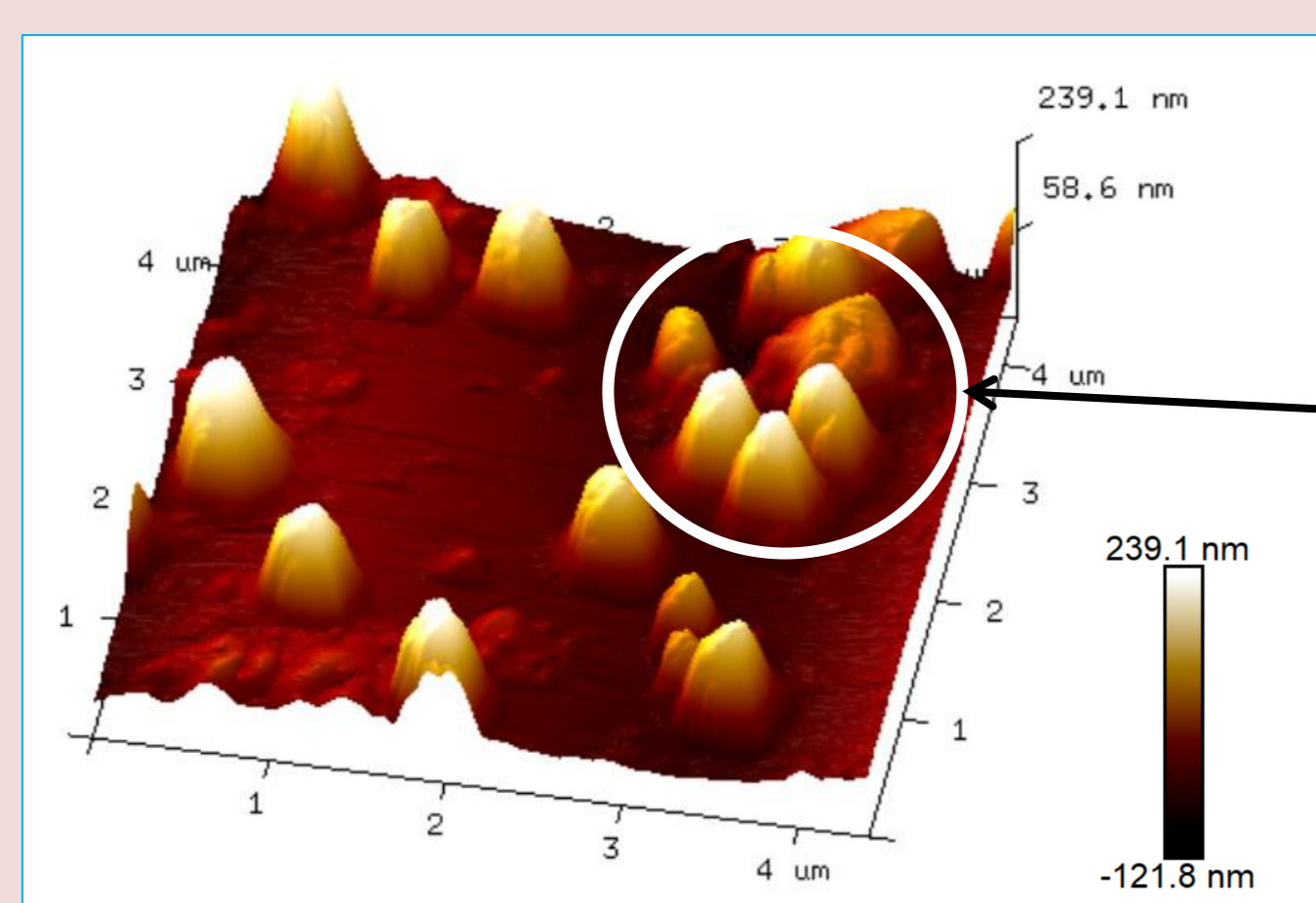


En el gráfico se puede notar que los sistemas HOPG/Cu(NPs) generados en la Sc (i) y (ii) presentan el pico característico de reducción de nitrato.



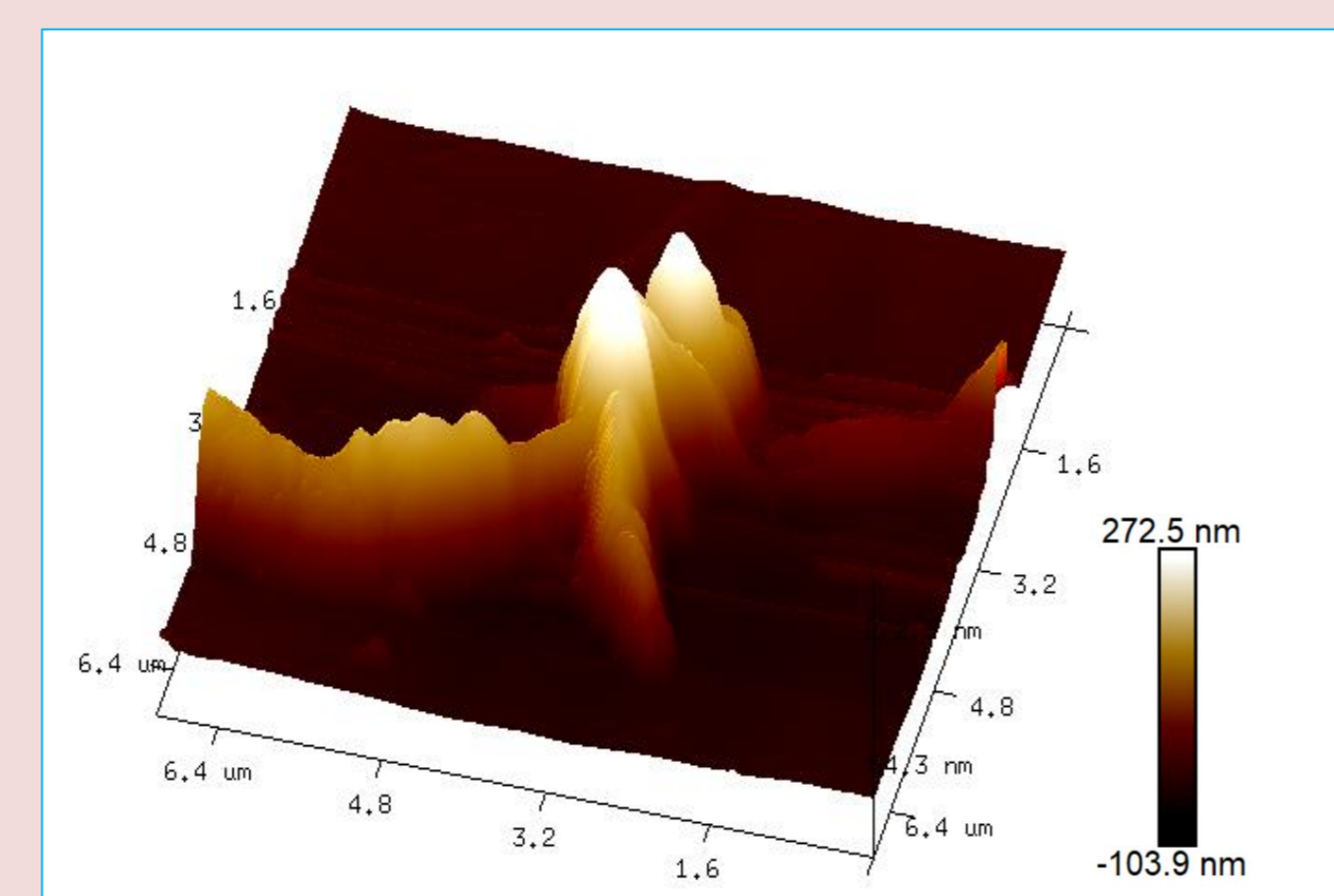
La ubicación del pico de reducción se puede corroborar repitiendo la experiencia en las mismas condiciones pero con la utilización de un electrodo de cobre.

AFM ex-situ



Partículas obtenidas en Sc (i) $E = -0,42\text{V}$ y $t = 120\text{s}$

Partículas obtenidas en Sc (ii) $E = -0,55\text{V}$ y $t = 100\text{s}$



Las imágenes mostraron cristales de Cu distribuidos sobre el HOPG. En el caso de los depósitos generados a partir de la Sc(i) se observan aglomerados (figura de la izquierda) y en el caso de la Sc(ii) se detectaron estructuras dendríticas (figura inferior).

Conclusiones:

- Los resultados voltamperométricos indicaron que la cinética de la electrodeposición de Cu sobre HOPG, sigue un modelo de nucleación y crecimiento de cristales controlado por difusión para las tres soluciones.
- El análisis adimensional de los transitorios de corriente revelaron predominantemente un mecanismo de nucleación de tipo progresivo.
- El estudio microscópico indicó gran densidad de partículas de Cu, distribuidas aleatoriamente sobre la superficie del sustrato. Se evidencian, además, mayores áreas cubiertas por los depósitos producidos en las soluciones (i) y (ii).
- Las imágenes de AFM de la Sc (i) mostraron algunos depósitos formando estructuras interconectadas, mientras que en el caso (ii), se observaron algunas estructuras dendríticas.
- Se demostró el efecto electrocatalítico de las nanopartículas de los sistemas HOPG/Cu(i) y (ii), mediante la aparición del pico correspondiente a la reducción de nitrato.

Referencias:

- World Health Organization, WHO, Nitrates and Nitrites in Drinking Water, 2004.
- L. Wang, J. Kim, T. Cui, Microsystem Technologies, 2018, 24(9), 3623–3630.

Agradecimientos:

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur por el aporte financiero de este trabajo, N. Zurita agradece la beca otorgada por CIC.