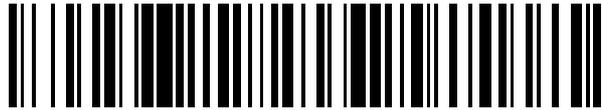


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 374**

21 Número de solicitud: 201831267

51 Int. Cl.:

**C02F 1/461** (2006.01)

**C02F 101/16** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**21.12.2018**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**21.05.2019**

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT D'ALACANT / UNIVERSIDAD DE  
ALICANTE (100.0%)  
CARRETERA SAN VICENTE DEL RASPEIG, S/N  
03690 SAN VICENTE DEL RASPEIG (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**SANJUÁN MOLTÓ, Ignacio;  
MONTIEL LEGUEY, Vicente;  
SOLLA GULLÓN, José y  
EXPÓSITO RODRÍGUEZ, Eduardo**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE NITRATOS EN AGUA  
MEDIANTE COMBINACIONES DE Bi Y Sn**

57 Resumen:

Procedimiento para la reducción electroquímica de nitratos en agua mediante combinaciones de Bi y Sn.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de nitratos en disolución acuosa, por reducción electrolítica, más específicamente, un procedimiento para la reducción electroquímica de nitratos en aguas contaminadas, y que está caracterizado porque comprende:

- llevar a cabo una reacción electroquímica en la que el cátodo comprende una combinación de bismuto y estaño.

- y en la que el nitrato se reduce de forma mayoritaria a nitrógeno gas.

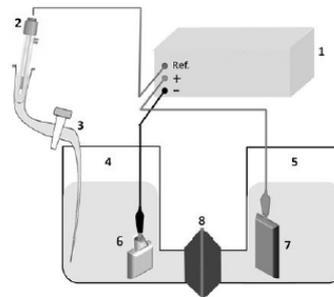


FIGURA 1

DESCRIPCIÓN

**PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION ELECTROQUIMICA DE NITRATOS EN AGUA MEDIANTE COMBINACIONES DE Bi Y Sn**

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La invención se enmarca dentro del sector de la remediación medioambiental, más específicamente en el tratamiento de aguas contaminadas por el ion nitrato (especie oxidada de nitrógeno) como resultado de distintas acciones antropogénicas.

10

**ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

15 La contaminación de las aguas subterráneas con nitrato se está convirtiendo en un problema a nivel mundial, ya que coarta el desarrollo económico y social de muchas regiones del planeta. Factores antropogénicos son responsables de la acumulación de grandes cantidades de nitrato en las aguas, con los problemas medioambientales que ello supone. Sólo en la Unión Europea, por ejemplo, el coste anual debido a la contaminación por nitratos alcanza la cifra de 200,000 millones de euros. Por ello, la legislación de varios  
20 países limita la presencia de nitrato en aguas de consumo humano a valores por debajo de los 50 ppm de nitrato.

Distintas estrategias se han desarrollado debido a la necesidad de reducir los niveles de nitratos, como son la desnitrificación biológica, la ósmosis inversa, las resinas de  
25 intercambio iónico o la electrodiálisis. No obstante, dichos procedimientos no son suficientemente eficientes y rentables a gran escala. Las técnicas biológicas requieren del uso de microorganismos que son incompatibles con aguas contaminadas y pueden resultar perjudiciales en agua de consumo mientras que las técnicas de separación física, por otra parte, no destruyen el nitrato sino que lo concentran, produciendo desechos secundarios  
30 que han de ser tratados necesariamente (Garcia-Segura et al., 2018).

En este sentido, la desnitrificación electroquímica es una alternativa muy prometedora a estas tecnologías debido a las ventajas que presenta: compatibilidad medioambiental, no se producen lodos y las infraestructuras para llevarla a cabo son de bajo coste y sencillo  
35 mantenimiento. El proceso ha sido objeto de numerosos estudios desde la década de 1980, donde aparece como un proceso prometedor para reciclar soluciones cáusticas de residuos

radiactivos.

La desnitrificación electroquímica consiste en llevar a cabo la reducción electroquímica del ion directamente sobre un electrodo que actúa como cátodo de una celda electrolítica. Sin embargo, debido a la compleja química del nitrato, el proceso puede dar lugar a gran abanico de productos:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{N}_2$  que son incluso más tóxicos que el propio nitrato, siendo el nitrógeno gas el único de interés ya que es inocuo y por ser un gas que se desprende de la disolución. La acumulación de cualquiera de los demás productos ha de ser evitada ya que su toxicidad es incluso mayor que la del nitrato, lo que agravaría el problema inicial. La selectividad del proceso hacia el nitrógeno gas depende de muchos factores como el diseño de la celda electrolítica, el modo de trabajo o la composición específica del agua a tratar, pero la variable más importante es el material catódico que actuará como electrocatalizador (Duca and Koper, 2012).

Aún no se ha desarrollado un proceso de electroreducción de nitratos en agua lo suficientemente competitivo para implantarse con éxito a nivel industrial. El material catódico es uno de los puntos clave para el desarrollo del proceso. Es necesario encontrar un procedimiento que emplee un material económico que presente una alta actividad electrocatalítica, una alta selectividad hacia la formación de nitrógeno gas y una alta resistencia a la corrosión y que pueda actuar cuando no existen iones cloruro en el agua a tratar.

El material del electrodo afecta tanto a la cinética como a la selectividad del producto. Los metales nobles como el Cu, Ag, Au, Rh, Ru, Ir, Pt y Pd han sido los más estudiados por dar buenos resultados. Sin tener en cuenta los metales nobles podemos destacar, de entre todos, las propiedades del cobre, el estaño y el bismuto. Entre los principales problemas que presentan estos metales se encuentra la corrosión catódica, a la que se ha intentado encontrar solución mediante el uso de aleaciones. De entre las aleaciones que no implican metales nobles, se han probado sobre todo las basadas en cobre, que presentan altas selectividades para la formación de amonio.

Los electrodos de estaño resultan interesantes ya que alcanzan una alta selectividad (superior al 80%) hacia nitrógeno gas, pero se requieren potenciales catódicos muy negativos, a los cuales el estaño puede sufrir corrosión catódica. I. Katsounaros, D. Ipsakis, C. Polatides, y G. Kyriacou, describen en 2006 la reducción de nitrato a nitrógeno gas

mediante un cátodo de estaño con una buena selectividad (del orden del 94%) a potenciales catódicos muy negativos (- 2,9 voltios). M. Dortsiou y G. Kyriacou evalúan el bismuto en un trabajo de 2009 y concluyen que, respecto del estaño, requiere potenciales inferiores para reducir eficientemente el nitrato y muestra una menor corrosión catódica.

5 No obstante, la actividad electrocatalítica así como la selectividad hacia la formación de nitrógeno gas son más bajas. El bismuto presenta además la ventaja de tener una toxicidad nula y su presencia en disolución no sería un problema grave. I. Katsounaros, M. Dortsiou y G. Kyriacou describen en un trabajo de 2009 la eliminación completa de nitrato (1.8 M NO<sub>3</sub><sup>-</sup> o 25.2 g N L<sup>-1</sup>) en un residuo nuclear con una selectividad >70% hacia la formación

10 de N<sub>2</sub> gas utilizando también cátodos de Bi o cátodos de Sn después de 7 h de tratamiento a 450 mA cm<sup>-2</sup> y un consumo energético de 10,1 kW h g<sup>-1</sup> de N. En este caso, la utilización del Bi o del Sn es por separado y no en combinación.

Como se ha adelantado previamente, mediante las aleaciones se busca obtener un efecto

15 sinérgico de las propiedades de dos o más metales para conseguir mejores actividades electrocatalíticas, selectividades más altas hacia nitrógeno gas y/o mayor resistencia a la corrosión que cada uno de los metales por separado. En la bibliografía las aleaciones más estudiadas son aquellas basadas en cobre, platino o paladio. J. Yang, M. Ducca, K.J.P. Schouten y M.T.M. Koper también estudiaron (Yang et al., 2011) las aleaciones de platino

20 con estaño, observando una mejora en la actividad electrocatalítica del material pero siendo el N<sub>2</sub>O el principal compuesto gaseoso. Por otra parte, las aleaciones estudiadas que pretenden evitar el uso de metales nobles tienen al cobre como base: bronce, latones y cuproníquel. A pesar de demostrar una alta actividad electrocatalítica, la selectividad es alta hacia la formación de amoníaco. Cabe destacar que las aleaciones de cobre-níquel

25 exhiben una mayor resistencia a la corrosión que el resto y una mayor estabilidad en comparación con los electrodos de cobre.

La producción de amoníaco como resultado de la reacción es un problema que puede paliarse aprovechando la reacción que se produce en el ánodo. De esta forma, el amonio

30 puede ser reoxidado a nitrógeno gas directa o indirectamente sobre el ánodo (Reyter et al., 2010). La reacción indirecta consiste en la electrooxidación de los cloruros presentes en el agua para dar lugar a cloro gas/hipoclorito, el cual reacciona con el amonio para dar lugar a nitrógeno gas y cloruro. El problema que presenta este procedimiento reside en la posibilidad de formarse cloratos y percloratos y en que el ion amonio sea un intermedio.

35 La patente española ES2400506B1 describe un procedimiento y dispositivo para el

proceso de reducción de nitrato en agua donde emplea un cátodo de hierro y un ánodo dimensionalmente estable (DSA) que cataliza la oxidación de los cloruros preferentemente a la oxidación del agua (Óxidos de rutenio, por ejemplo). Describe una reducción selectiva de los nitratos a nitrógeno gas con amonio como producto minoritario.

5 El proceso se basa en la reducción catódica de los nitratos a amonio principalmente y en la reoxidación indirecta del amonio a nitrógeno gas mediante su reacción con el hipoclorito generado por oxidación en el ánodo de los cloruros presentes en el agua. La patente japonesa, JP 2007105673, propone también un procedimiento basado en esta reducción indirecta de nitratos a nitrógeno gas, pasando por amoníaco. Ambos son claros ejemplos  
10 de procedimientos de reducción de nitratos pero que no son directos y que pueden generar otros contaminantes como cloraminas, cloratos y percloratos.

A día de hoy no se ha descrito un procedimiento verdaderamente eficiente para la transformación directa de los iones nitrato a nitrógeno (de forma preferente) que no emplee  
15 metales nobles y que pueda actuar en aguas contaminadas con nitrato que contengan, o no, iones cloruro.

Por tanto, se hace necesario a la luz de lo anteriormente expuesto, definir procedimientos que consigan una alta actividad y una alta selectividad hacia la transformación directa de  
20 los nitratos a compuestos menos tóxicos para el medio ambiente y los seres vivos, como el nitrógeno.

## **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

25

El objetivo de la presente invención es la reducción del contenido del ion nitrato en aguas contaminadas. Mediante el procedimiento de esta invención se reduce o elimina la presencia del ion nitrato en disolución acuosa mediante su transformación electroquímica. El procedimiento de la invención se dirige hacia tratamientos de distintos tipos de agua  
30 contaminada por nitratos, que pueden contener, o no, cloruros en su composición, como puede ser: la depuración y potabilización de aguas residuales para vertido a cauce público, la remediación de distintas fuentes de agua natural que sufren de eutrofización, la reutilización de las aguas urbanas y la recuperación de concentrados de alto contenido en nitrato, provenientes de tratamientos de membrana que operan por ósmosis, electrodiálisis,

deionización capacitiva, etc.

En la presente memoria los términos “reactor electroquímico” y “celda electroquímica” se usan indistintamente.

5

La presente invención tiene como objeto un procedimiento para la reducción electroquímica de ion nitrato de aguas contaminadas caracterizado porque comprende:

- llevar a cabo una reacción de reducción electroquímica en la que el cátodo comprende una combinación de bismuto y estaño.

10 - y en la que el nitrato se reduce mayoritariamente a nitrógeno gas.

“Mayoritariamente” significa que más del 50% del nitrato se reduce a nitrógeno gas.

La combinación de bismuto y estaño puede estar seleccionada entre:

15 - una aleación,

- nanopartículas soportadas o no sobre carbón, y

- una mezcla.

La combinación de bismuto y estaño tiene una proporción de ambos elementos Bi:Sn  
20 comprendida entre 80:20 y 20:80.

Más preferentemente la proporción de Bi:Sn en la combinación está comprendida entre 60:40 y 40:60.

25 Una realización particular se refiere a una aleación eutéctica con la proporción Bi<sub>58</sub>Sn<sub>42</sub>.

Otra realización particular utiliza una combinación formada por nanopartículas soportadas o no sobre carbón, con una composición Bi<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub>.

30 El cátodo que comprende la combinación de bismuto y estaño, en cualquier realización de la invención, puede tener distintas formas, así como también puede ser bidimensional o tridimensional.

El tamaño de los electrodos puede ser variable, y dependerá de las necesidades de cada  
35 caso.

Según realizaciones particulares adicionales, el cátodo consiste en una estructura bidimensional o tridimensional recubierta por la combinación de bismuto y estaño.

5 Según realizaciones particulares adicionales el cátodo es una combinación de bismuto y estaño con forma de hilo, lanas, mallas o espumas; o es una estructura con forma de hilo, lanas, mallas o espumas recubiertas por una combinación de bismuto y estaño. Del mismo modo, la combinación de Bi y Sn se puede aplicar en forma de dispersión de polvo sobre una estructura soporte.

10

La naturaleza del ánodo no es de vital importancia debido a la separación de compartimentos pero es preferible usar un ánodo dimensionalmente estable (DSA) como, por ejemplo: óxidos de Iridio y/o rutenio, titanio platinizado, EBONEX (óxidos de titanio conductores), diamante dopado con boro (BDD), etc. El BDD es muy estable y no sufre  
15 descomposición ni en condiciones de trabajo extremas.

El procedimiento se lleva a cabo a potencial controlado comprendido entre -1,7 y -2,0 V respecto de un electrodo de referencia plata/cloruro de plata sumergido en cloruro de potasio 3,5 M (AgCl/Ag (3,5 M KCl)). Otros electrodos de referencia pueden ser utilizados.

20

La conductividad entre el electrodo de referencia y la disolución de trabajo se asegura mediante un capilar de Luggin.

No obstante, el proceso puede realizarse a intensidad de corriente controlada procurando que el potencial del cátodo se encuentre dentro de la ventana de potencial indicada  
25 anteriormente (-1,7 a -2.0 V frente a AgCl/Ag (3,5 M KCl)). En este caso, la densidad de corriente para el desarrollo del proceso deberá estar comprendida entre 1 y 1000 A m<sup>-2</sup>.

30

En una realización preferente, para la preparación de cátodos con aleación de Bi:Sn, la combinación de bismuto y estaño es una aleación con una relación Bi:Sn de 58:42 que responde a una formulación comercial. Esta aleación consiste en una aleación eutéctica de estaño y bismuto en proporción 58:42. Se encuentra disponible comercialmente como una aleación de bajo punto de fusión. Dicha aleación Bi<sub>58</sub>Sn<sub>42</sub> funde a una baja temperatura (más baja que en el caso del estaño y bismuto por separado), alrededor de los 150°C. La fusión a baja temperatura hace que sea mucho más sencillo fundir la aleación y trabajar  
35 con ella en estado líquido. Dado que es una aleación se pueden hacer electrodos de todas

las formas posibles mediante el fundido y vertido sobre un molde. Se vierte el fundido en un determinado molde, se deja enfriar y se retira el molde obteniendo la pieza final. El electrodo final dependerá del tipo, morfología y tamaño del molde: bidimensional, tridimensional, esférico, plano e incluso se pueden fabricar espumas tridimensionales.

5 Mediante el fundido también es posible recubrir otras estructuras, que pueden dar lugar a electrodos bidimensionales o tridimensionales (recubriendo placas planas, lanas, mallas o espumas). Para ello, se sumerge la pieza a recubrir en el fundido y posteriormente se extrae tras asegurarse de que la pieza está totalmente recubierta. Después del enfriamiento ya se obtiene el electrodo final. Por tanto, la combinación BiSn puede ser

10 también una lana, puede ser una malla, puede ser la espuma, pero también podría recubrir una lana, una malla o la espuma de otros materiales.

Adicionalmente, un hilo de la aleación  $\text{Bi}_{58}\text{Sn}_{42}$  puede enrollarse sobre estructuras soporte de cualquier material (bidimensionales o tridimensionales) para desarrollar el electrodo sin

15 necesidad de fundir previamente el material. Otro formato en el que se puede encontrar la aleación es en forma de polvo con distintos tamaños de partícula. Se podrían manufacturar electrodos con la distribución de una dispersión (alcohólica o en acetona) de este polvo sobre una estructura soporte (bidimensional o tridimensional) mediante la ayuda de un aerógrafo.

20 En otra realización preferente, para la preparación de cátodos con una combinación formada por nanopartículas soportadas o no sobre carbón, de bismuto y estaño, se pueden preparar nanopartículas de tamaños de entre 1 y 50 nm, preferentemente de 5 a 20 nm y más preferentemente de 7 a 12 nm de diámetro medio.

25 La combinación de bismuto y estaño nanoparticulada puede ser de composición Bi:Sn entre 80:20 y 20:80, más preferentemente entre 60:40 y 40:60, y de forma especialmente preferente, Bi:Sn 60:40, proporción que resulta ser muy eficiente para la transformación de iones nitrato a nitrógeno gas. La combinación de BiSn nanoparticulada puede consistir en

30 las nanopartículas en sí o nanopartículas combinación de BiSn soportadas sobre carbón, para favorecer su dispersión y evitar su aglomeración. Además, estas nanopartículas se pueden soportar sobre una estructura bidimensional o tridimensional conductora de electricidad. La estructura conductora de electricidad puede ser una estructura carbonosa o una estructura no carbonosa. Según realizaciones particulares, el cátodo nanoparticulado

35 está constituido por los siguientes elementos:

- una estructura que servirá como soporte o esqueleto, estructura que puede ser de cualquier material conductor de la electricidad como carbón o metal, y puede ser bidimensional o tridimensional,
  - una combinación de BiSn que se distribuye por la superficie del soporte anterior;
- 5 combinación que está formada por las nanopartículas BiSn, que pueden estar soportadas, o no, sobre carbón.

El procedimiento de reducción de nitratos de la invención se puede llevar a cabo en un reactor electroquímico, o celda electroquímica, de vidrio con forma de H, dividida en dos  
10 compartimentos (catódico y anódico) mediante el uso de una membrana de intercambio catiónico. También puede emplearse un reactor electroquímico de tipo tanque, de tipo filtro-prensa o de tipo cilíndrico-concéntrico. Mediante la separación de compartimentos se pretende aumentar la eficiencia del proceso, al evitar que productos de reducción catódica sean reoxidados en el ánodo.

15

El catolito es el agua contaminada con nitrato (a modo de ensayo se preparó como ejemplo de catolito una disolución acuosa, preparada a tal efecto, que contiene los iones nitrato, como una disolución de nitrato de potasio). El anolito es una disolución acuosa auxiliar que sólo contiene el electrolito soporte y nada de nitrato. Como electrolito soporte, tanto en el  
20 catolito como el anolito se ha utilizado una disolución tampón (según el pH al que se desee trabajar).

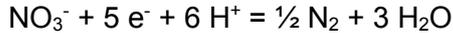
El procedimiento se puede llevar a cabo en modo continuo o en modo "batch". El régimen de "batch" alcanza mayores velocidades de reducción que el modo en continuo y,  
25 consecuentemente, un mayor ahorro energético. Durante los experimentos se aplica agitación (agitación magnética) para asegurar el aporte adecuado de reactivo hacia la superficie del cátodo y para asegurar que las especies producto de la reacción se alejen de la misma.

30 Para poder analizar los gases desprendidos durante el proceso, el compartimento catódico está sellado en todo momento. El objetivo es que los gases se almacenen para que puedan ser analizados posteriormente. Se utiliza, por ejemplo, una tapa de vidrio de tres o más bocas de tamaño adaptado a la celda electroquímica utilizada. Los esmerilados preferiblemente se sellan con grasa de silicona.

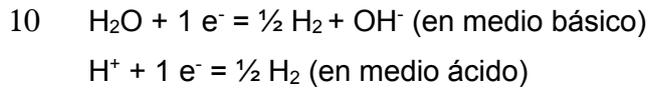
35

El proceso se realiza siempre a temperatura ambiente.

De entre los posibles productos que pueden originarse de la reducción de los nitratos ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  y  $\text{NH}_2\text{OH}$ ), el único que resulta interesante es el nitrógeno gas. La semirreacción de reducción es la siguiente:



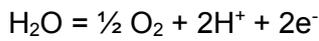
En mayor o menor medida, la reducción de los nitratos siempre competirá con la reducción del disolvente:



Como consecuencia de los procesos de reducción, el pH del catolito aumenta con la carga circulada.

15

Debido a que no hay presencia de cloruros en disolución, en el ánodo se produce la oxidación del disolvente:



20 Como consecuencia, el pH del anolito disminuye con la carga circulada.

En cuanto a la determinación analítica de los productos de reacción, hay que tener en cuenta que algunos de los productos se encuentran en disolución y el resto son gases que se desprenden a la atmósfera. En el caso de la presente invención, en disolución se controlan los productos de la reacción más probables ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ) y el  $\text{NO}_3^-$  que puedan quedar después de llevar a cabo la reacción. Estos productos se determinan por métodos espectrofotométricos estandarizados. Adicionalmente, con fines comparativos, el contenido de la disolución en nitrógeno se mide mediante un equipo de determinación de carbono orgánico total (TOC) con módulo para medir el nitrógeno total (TN). Por otro lado, los gases se recogen en el volumen del compartimento catódico no ocupado por la disolución (ocupado por aire) y se analizan mediante un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD).

El procedimiento consigue una eliminación casi total de los nitratos y una alta selectividad hacia la formación de  $\text{N}_2$ , de más del 50%, y que puede llegar hasta por encima del 90%, por ejemplo, entre el 90 y el 100%.

El procedimiento de la invención puede comprender una etapa previa de preparación de una combinación de bismuto y estaño formada por nanopartículas soportadas o no sobre carbón, tal como se definen más adelante.

5

La presente invención se refiere también a un material que es una combinación de bismuto y estaño formada por nanopartículas soportadas o no sobre carbón. Las nanopartículas pueden tener tamaños: de diámetro medio de 1 a 50 nm, preferentemente de 5 a 20 nm y más preferentemente de 7 a 12 nm. Una realización especialmente preferida se refiere a nanopartículas con diámetro de 8 a 11 nm de diámetro medio.

10

La proporción de nanopartículas en la combinación puede estar comprendida entre Bi:Sn 80:20 y 20:80, más preferentemente entre 60:40 y 40:60 y de forma especialmente preferente, es Bi:Sn 60:40.

15

Las nanopartículas se pueden fabricar directamente de la combinación Bi:Sn o recubriendo nanopartículas de carbón con la combinación de Bi:Sn para evitar su aglomeración. Este material fabricado nanoparticulado se puede soportar sobre una estructura bidimensional o tridimensional conductora de la electricidad (como carbón o metal) para conformar el electrodo.

20

Esta combinación de formada por nanopartículas soportadas o no sobre carbón, se puede sintetizar por un método que comprende la reducción mediante borohidruro de sodio de sales de Bi y Sn en medio dimetilformamida y con el agente protector polivinilpirrolidona (PVP). Este método de síntesis es sencillo, económico, rápido y escalable.

25

La presente invención se refiere también al uso de la combinación de bismuto y estaño para la reducción electroquímica de nitratos en agua.

Por tanto, se concluye que la presente invención aporta las siguientes ventajas:

30

- Mediante la combinación de estaño y bismuto se obtiene un efecto sinérgico entre los dos metales. Mediante el uso de aleaciones de estaño y bismuto se consigue una mayor actividad para el proceso que en el caso de los metales por separado. Por ejemplo, para las mismas condiciones experimentales se obtuvieron densidades de corriente de hasta tres veces más altas en el caso de la aleación Bi<sub>58</sub>Sn<sub>42</sub> con respecto al Sn y Bi (a -2,0 V vs AgCl/Ag (3,5 M KCl)). Mediante el uso de las aleaciones también

35

se consigue una mayor selectividad hacia la formación de  $N_2$  gas. En condiciones similares, la selectividad de la aleación Bi58Sn42 hacia la formación de  $N_2$  alcanza un 64% en comparación con un 46% y el 28% obtenidos para el Sn y el Bi, respectivamente (Dortsiou et al., 2009).

- 5 - Mediante el uso de la aleación se consigue mayor resistencia a la corrosión al ensuciamiento/pasivación del electrodo, que en el caso de los metales por separado.
- Las aleaciones eutécticas (como la Bi58Sn42) funden a temperaturas más bajas que los metales por separado. Por ejemplo, 150°C de la aleación Bi58Sn42 frente a los 232°C del estaño y los 271°C del bismuto. Esto facilita mucho el trabajo a la hora de
- 10 manufacturar cualquier tipo de electrodo con el material fundido.

El trabajar con materiales nanoparticulados también aporta ventajas adicionales respecto del material en estado masivo. Permite tener una mayor área activa por masa del material, lo que supone un ahorro. Además, el tamaño nanométrico aporta una mejora en las

15 propiedades electrocatalíticas y un aumento en la resistencia a la corrosión respecto del material masivo. Adicionalmente, al estar soportadas sobre carbón se da una mejora en las propiedades electrocatalíticas y una mayor resistencia a la corrosión por un efecto electrónico debido a la interacción entre los grupos funcionales del carbón y las nanopartículas.

20

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

**FIGURA 1:** Esquema del dispositivo experimental mediante el cual se lleva a cabo el

25 proceso. Se trata de una celda electroquímica tipo H dividida por una membrana de intercambio catiónico. El elemento 1 se refiere al potencióstato / galvanostato que controla el potencial del electrodo de trabajo. El elemento 2 representa el electrodo de referencia. El elemento 3 es el capilar de Luggin que permite la conexión entre el electrodo de referencia y el catolito, lleno de disolución catolito. El elemento 4 hace referencia al

30 compartimento catódico. El elemento 5 hace referencia al compartimento anódico. El elemento 6 hace referencia al cátodo utilizado, característico de esta invención. El elemento 7 hace referencia al ánodo del dispositivo. El elemento 8 es la membrana de intercambio catiónico que separa los compartimentos catódico y anódico.

35 **FIGURA 2:** gráfica que describe la evolución de la concentración de nitrato (en  $mgN L^{-1}$ ) en el catolito con la carga circulada, para el ejemplo 1.

**FIGURA 3:** gráfica que describe la evolución de la concentración de nitrato (en  $\text{mgN L}^{-1}$ ) en el catolito con la carga circulada, para el ejemplo 2.

5 **FIGURA 4:** gráfica que describe la evolución de la concentración de nitrato (en  $\text{mgN L}^{-1}$ ) en el catolito con la carga circulada, para el ejemplo 3.

**FIGURA 5:** gráfica que describe la evolución de la concentración de nitrato (en  $\text{mgN L}^{-1}$ ) en el catolito con la carga circulada, para el ejemplo 4.

10

**FIGURA 6:** gráfica que describe la evolución de la concentración de nitrato (en  $\text{mgN L}^{-1}$ ) en el catolito con la carga circulada, para el ejemplo 5.

**FIGURA 7:** imagen donde se observa un ejemplo de electrodo tridimensional por recubrimiento de una malla de titanio (derecha) con la aleación  $\text{Bi}_{58}\text{Sn}_{42}$  (Izquierda).

15

**FIGURA 8:** imágenes TEM para distintos ejemplos de nanopartículas soportadas sobre carbón VULCAN. La composición de las nanopartículas viene indicada en la parte superior de cada imagen, se tomaron para cuatro composiciones distintas:  $\text{Bi}_{80}\text{Sn}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{60}\text{Sn}_{40}$ ,  $\text{Bi}_{40}\text{Sn}_{60}$  y  $\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{80}$ . La escala de tamaño de las fotografías también se indica en cada imagen.

20

**FIGURA 9:** resultados obtenidos del análisis de EDX para las nanopartículas soportadas sobre carbón Vulcan de composición:  $\text{Bi}_{80}\text{Sn}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{60}\text{Sn}_{40}$ ,  $\text{Bi}_{40}\text{Sn}_{60}$  y  $\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{80}$ .

25

**FIGURA 10:** imágenes SEM obtenidas con el detector de electrones retrodispersados para los electrodos nanoparticulados con nanopartículas soportadas en carbón Vulcan, de composición:  $\text{Bi}_{80}\text{Sn}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{60}\text{Sn}_{40}$ ,  $\text{Bi}_{40}\text{Sn}_{60}$  y  $\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{80}$ . Las nanopartículas se observan en la imagen como puntos brillantes distribuidos por la superficie de las fibras del Toray Paper. La escala de tamaño de las fotografías también se indica en cada imagen.

30

## EJEMPLOS

**Realizaciones particulares de la preparación de los electrodos utilizados como cátodo**

35

#### Cátodo de la aleación Bi58Sn42

El cátodo de la aleación Bi58Sn42 (Figura 1, elemento 6) se prepara fundiendo una determinada cantidad (depende de cómo sea el cátodo final que se quiera utilizar) de la aleación (adquirida comercialmente) y vertiendo el fundido sobre un molde con la morfología y tamaño adecuados, según sea el cátodo que se quiera utilizar (bidimensional). El molde se calienta previamente a 150°C y, una vez vertido el contenido, se deja enfriar a temperatura ambiente. Con esta forma de proceder, la aleación se enfría lentamente y va formando una microestructura eutéctica, dentro del equilibrio termodinámico. Por otra parte, para recubrir una superficie, ésta debe sumergirse en un baño de la aleación fundida atendiendo a que esté recubierta por completo (Figura 7). La composición de la aleación puede determinarse mediante fluorescencia de rayos X (FRX) o mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX). La microestructura eutéctica del material puede observarse en una superficie plana, adecuadamente desbastada y pulida, mediante un microscopio óptico o microscopio electrónico de barrido (SEM).

#### Cátodo de combinación nanoparticulada de Bi:Sn

Los electrodos de nanopartículas, concretamente de composición Bi<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub> (NP Bi<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub>) soportadas sobre carbón (también Figura 1, elemento 6) se preparan mediante el procedimiento detallado a continuación:

1. En primer lugar se sintetiza la combinación BiSn formada por las nanopartículas soportadas sobre carbón. Se disuelve en primer lugar una cierta cantidad de polivinilpirrolidona (PVP), como agente surfactante, en dimetilformamida (DMF). Seguidamente se disuelven, en la proporción adecuada, una determinada cantidad de una sal de estaño (preferiblemente el cloruro) y de una sal de bismuto (preferiblemente cloruro). La concentración ideal de la mezcla de sales y de PVP en el DMF se encuentra entre 10 – 100 mM para ambos. La mezcla se agita hasta la disolución de los componentes y se añade un exceso de borohidruro de sodio para reducir las sales. Se mantiene una agitación vigorosa entre 30 y 60 minutos. El paso siguiente consiste en añadir la adecuada cantidad de carbón Black (CB, VULCAN XC-72) para que las partículas se dispersen. Este último paso puede omitirse si se quiere disponer de las nanopartículas no soportadas. Idealmente, la relación nanopartículas – carbón debe estar en la proporción de entre el 10 y el 50 wt% de las nanopartículas respecto del carbón. En este punto se debe mantener una vigorosa agitación durante 10 - 30 minutos (recomendable la aplicación de

ultrasonidos). Finalmente se añade acetona para desestabilizar la mezcla y se mantiene la agitación durante 2-5 minutos (es recomendable la aplicación de ultrasonidos). La mezcla se debe dejar en reposo hasta que las nanopartículas soportadas precipiten al fondo del recipiente. Una vez llegado a este punto, las nanopartículas se filtran a vacío y se dejan secar (preferiblemente a temperatura ambiente) con la aplicación de vacío durante 12 - 24 h. El material puede caracterizarse mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM) mediante el cual se puede observar el tamaño, la morfología y la distribución de las nanopartículas sobre el carbón (Figura 8). Por EDX se puede conocer su composición (Figura 9) y por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se puede determinar la composición de la superficie de las nanopartículas y el estado de oxidación de sus componentes. Finalmente, la difracción de rayos X (DRX) es útil para reconocer los metales que forman parte de las mismas.

2. Una vez preparado el catalizador, se procede a la preparación de una tinta catalítica. Esta tinta consiste en la dispersión alcohólica del material catalítico con la adición de nafion como agente aglutinante. La relación disolvente - (mezcla catalizador+nafion) se encuentra en torno al 1 – 10 wt% de nafion, mientras que la relación catalizador:nafion ideal se encuentra entre el 10 - 50 wt% de nafion. La mezcla catalizador + nafion + disolvente se sumerge en un baño de ultrasonidos durante 30 – 60 minutos hasta formar una adecuada dispersión.
3. La tinta catalítica se distribuye uniformemente sobre la superficie (depende del área de electrodo deseada) de una fibra de papel de carbón (Toray paper, TP) con ayuda de un aerógrafo. Se puede trabajar con recubrimientos de tinta catalítica sobre el Toray de entre 0.1 – 3 mg de la aleación por cm<sup>2</sup> de electrodo.

De esta forma ya tenemos el electrodo tridimensional de toray paper recubierto con nanopartículas Bi<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub> soportadas sobre carbón Black (TP/CB/ NP Bi<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub>). Los electrodos pueden caracterizarse por SEM para observar la distribución de la tinta y las nanopartículas sobre la superficie de las fibras del carbón (Figura 10) y por EDX para conocer la composición del electrodo.

#### Ejemplo de montaje en celda electrolítica

En segundo lugar, se describe brevemente el procedimiento experimental. La eliminación de nitratos en disolución se lleva a cabo mediante una electrólisis, que se lleva a cabo a potencial controlado con un potencióstato (Figura 1, elemento 1). La celda en H se monta

con una membrana de intercambio catiónico, dividiendo el compartimento catódico (Figura 1, elemento 4) del compartimento anódico (Figura 1, elemento 5). Tras el montaje de la celda, ya que consta de dos piezas unidas, hay que cerciorarse de que no se producen fugas. El compartimento catódico se llena con la disolución de trabajo (catolito), que  
5 contiene nitratos en una concentración determinada disueltos en el tampón 0,4 M NaHCO<sub>3</sub> / 0,4 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. También con esta disolución se llena el capilar de Luggin (Figura 1, elemento 3), que es donde se colocará un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata con disolución de KCl 3.5 M (Figura 1, elemento 2) con el fin de que haya conductividad entre el mismo y el catolito. El anolito, por otra parte, se llena con la disolución tampón 0,4  
10 M NaHCO<sub>3</sub> / 0,4 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. El cátodo (Figura 1, elemento 6) y el ánodo (Figura 1, elemento 7) se introducen en las correspondientes disoluciones. El compartimento catódico se sella de forma que quede totalmente hermético, para que los gases generados puedan recogerse en el volumen del compartimento no ocupado por la disolución. El sellado se lleva a cabo mediante una tapa de vidrio con tres bocas: una de ellas es por donde se  
15 introduce el capilar Luggin, por otra de ellas se coloca el electrodo y la restante se tapa con un tapón septum. Esta última boca se utilizará para la toma de muestras de gases. Para el experimento, se circula la cantidad de carga suficiente como para que el contenido en nitratos de la disolución de trabajo se reduzca al menos en un 90%. Tras finalizar el experimento, se toman muestras de gases antes de abrir la celda y se analizan con el GC-  
20 TCD. Después se toman muestras de la disolución que también se analizan, por métodos espectrofotométricos y mediante el TN.

La eficiencia del proceso variará según la cantidad de nitratos presentes pero cualquier concentración del ion es reducible.

### 25 **EJEMPLO 1 DE ELIMINACIÓN DE NITRATOS SEGÚN LA INVENCION**

Ejecución de la invención con una electrolisis a -2.0 V vs AgCl/Ag (3.5 M KCl) mediante una placa de la aleación Bi<sub>58</sub>Sn<sub>42</sub>. El área de la placa empleada es de 3,24 cm<sup>2</sup>. Como ánodo utilizamos una placa de BDD de área 9,6 cm<sup>2</sup>. La distancia entre los electrodos es de 11 cm.

30

Se utiliza una celda electroquímica de tipo H dividida por una membrana NAFION 112 (Figura 1).

Como catolito se emplean 60 mL de una disolución 0,05 M de KNO<sub>3</sub> en el tampón 0,4 M  
35 NaHCO<sub>3</sub> / 0,4 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Como anolito se utilizan 60 mL de la disolución tampón 0,4 M

NaHCO<sub>3</sub> / 0,4 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Según la reducción directa de nitrato a nitrógeno gas, el 100 % de carga teórica en el caso de este ejemplo se correspondería con 1440 C.

5

La evolución de la concentración de nitrato en el catolito con el tiempo viene ilustrada en la Figura 2.

En la tabla 1 se muestran los parámetros analíticos de la disolución de trabajo (pH, conductividad, y concentraciones de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>); medidos antes del experimento, a los 1440 culombios (C) de carga circulada (100 % de carga teórica para la reducción total de los nitratos, contenidos en el catolito, a nitrógeno gas) y a los 2000 C (fin del experimento). También se muestra la cantidad de gases generados al final de la reacción. Se muestra el porcentaje de cada especie respecto de la cantidad inicial de nitratos. Los datos de esta tabla hacen referencia al experimento del ejemplo 1.

15

**Tabla 1**

| Q / C       | pH    | Cond.<br>/ mS cm <sup>-1</sup> | C <sub>NO3-</sub><br>/ mgN L <sup>-1</sup><br>(%) | C <sub>NO2-</sub><br>/ mgN L <sup>-1</sup><br>(%) | C <sub>NH4+</sub><br>/ mgN L <sup>-1</sup><br>(%) | N <sub>2</sub><br>/ mgN<br>(%) | N <sub>2</sub> O<br>/ mgN<br>(%) |
|-------------|-------|--------------------------------|---|---|---|--------------------------------|----------------------------------|
| <b>0</b>    | 9,48  | 49,6                           | 687<br>(100%)                                     | -----   | -----   |                                |                                  |
| <b>1440</b> | 11,17 | 45,5                           | 165<br>(24%)                                      | 138<br>(20%)                                      | 18<br>(3%)  | 20,6<br>(50%)                  | 1,5<br>(4%)                      |
| <b>2000</b> | 13,03 | 60,6                           | 13<br>(2%)  | 55<br>(8%)  | 148<br>(21%)                                      | 26,7<br>(64%)                  | 1,6<br>(4%)                      |

20

### **EJEMPLO 2 DE ELIMINACIÓN DE NITRATOS SEGÚN LA INVENCIÓN**

Ejecución de la invención con una electrolisis a -2.5 V vs AgCl/Ag (3.5 M KCl) mediante una placa de la aleación Bi<sub>58</sub>Sn<sub>42</sub>. El área de la placa empleada es de 3,24 cm<sup>2</sup>.

25 Como ánodo utilizamos una placa de BDD de área 9,6 cm<sup>2</sup>. La distancia entre los

electrodos es de 11 cm.

Se utiliza una celda electroquímica de tipo H dividida por una membrana NAFION 112 (Figura 1).

5

Como catolito se emplean 60 mL de una disolución 0,05 M de  $\text{KNO}_3$  en el tampón 0,4 M  $\text{NaHCO}_3$  / 0,4 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Como anolito se utilizan 60 mL de la disolución tampón 0,4 M  $\text{NaHCO}_3$  / 0,4 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

10 Según la reducción directa de nitrato a nitrógeno gas, el 100 % de carga teórica en el caso de este ejemplo se correspondería con 1440 C.

La evolución de la concentración de nitrato en el catolito con el tiempo viene descrita en la Figura 3.

15

En la tabla 2 se muestran los parámetros analíticos de la disolución de trabajo (pH, conductividad, y concentraciones de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  y  $\text{NO}_3^-$ ); medidos antes del experimento, a los 1440 culombios (C) de carga circulada (100% de carga teórica para la reducción total de los nitratos, contenidos en el catolito, a nitrógeno gas) y a los 2000 C (fin del experimento). También se muestra la cantidad de gases generados. Se muestra el porcentaje de cada especie respecto de la cantidad inicial de nitratos. Los datos de esta tabla hacen referencia al experimento del ejemplo 2.

20

**Tabla 2**

| Q / C       | pH    | Cond.<br>/ $\text{mS cm}^{-1}$ | $\text{C}_{\text{NO}_3^-}$<br>/ $\text{mgN L}^{-1}$<br>(%) | $\text{C}_{\text{NO}_2^-}$<br>/ $\text{mgN L}^{-1}$<br>(%) | $\text{C}_{\text{NH}_4^+}$<br>/ $\text{mgN L}^{-1}$<br>(%) | $\text{N}_2$<br>/ $\text{mgN}$<br>(%) | $\text{N}_2\text{O}$<br>/ $\text{mgN}$<br>(%) |
|-------------|-------|--------------------------------|--|--|--|---------------------------------------|---|
| <b>0</b>    | 9,48  | 49,6                           | 678<br>(100%)  | -----  | -----  |                                       |   |
| <b>1440</b> | 10,32 | 53,6                           | 229<br>(33%)   | 186<br>(27%)   | 82<br>(12%)  | 10,2<br>(25%)                         | 0,7<br>(2%)                                   |
| <b>2000</b> | 13,13 | 70,8                           | 35<br>(5%)   | 43<br>(6%)   | 77<br>(11%)  | 28<br>(70%)                           | 6<br>(7,5%)                                   |

25

### EJEMPLO 3 DE ELIMINACIÓN DE NITRATOS SEGÚN LA INVENCIÓN

Ejecución de la invención con una electrolisis a -2.0 V vs AgCl/Ag (3.5 M KCl) mediante un electrodo tridimensional de  $\text{Bi}_{58}\text{Sn}_{42}$ , constituido por una malla expandida de titanio recubierta (Figura 7). El área geométrica de la placa empleada es de  $5.29 \text{ cm}^2$  teniendo en cuenta una luz de malla de 0,5 cm.

5

Como ánodo utilizamos una placa de BDD de área  $9,6 \text{ cm}^2$ . La distancia entre los electrodos es de 11 cm.

Se utiliza una celda electroquímica de tipo H dividida por una membrana NAFION 112 (Figura 1).

10

Como catolito se emplean 60 mL de una disolución 0,05 M de  $\text{KNO}_3$  en el tampón 0,4 M  $\text{NaHCO}_3$  / 0,4 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Como anolito se utilizan 60 mL de la disolución tampón 0,4 M  $\text{NaHCO}_3$  / 0,4 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

15

Según la reducción directa de nitrato a nitrógeno gas, el 100 % de carga teórica en el caso de este ejemplo se correspondería con 1440 C.

La evolución de la concentración de nitrato en el catolito con el tiempo viene mostrada en la Figura 4.

20

En la tabla 3 se muestran los parámetros analíticos de la disolución de trabajo (pH, conductividad, y concentraciones de  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  y  $\text{NO}_3^-$ ); medidos antes del experimento, a los 1440 culombios (C) de carga circulada (100 % de carga teórica para la reducción total de los nitratos, contenidos en el catolito, a nitrógeno gas) y a los 2000 C (fin del experimento). También se muestra la cantidad de gases generados. Se muestra el porcentaje de cada especie respecto de la cantidad inicial de nitratos. Los datos de esta tabla hacen referencia al experimento del ejemplo 3.

25

**Tabla 3**

| Q / C | pH    | Cond.<br>/ $\text{mS cm}^{-1}$ | $\text{C}_{\text{NO}_3^-}$<br>/ $\text{mgN L}^{-1}$<br>(%) | $\text{C}_{\text{NO}_2^-}$<br>/ $\text{mgN L}^{-1}$<br>(%) | $\text{C}_{\text{NH}_4^+}$<br>/ $\text{mgN L}^{-1}$<br>(%) | $\text{N}_2$<br>/ $\text{mgN}$<br>(%) | $\text{N}_2\text{O}$<br>/ $\text{mgN}$<br>(%) |
|-------|-------|--------------------------------|--|--|--|---------------------------------------|---|
| 0     | 9,48  | 49,6                           | 675<br>(100%)  | -----  | -----  |                                       |   |
| 1440  | 11,02 | 48,4                           | 180  | 120  | 16   | 22                                    | 1,8   |

|             |       |      |            |              |              |               |             |
|-------------|-------|------|------------|--------------|--------------|---------------|-------------|
|             |       |      | (26%)      | (17%)        | (2,4%)       | (55%)         | (4,5%)      |
| <b>2000</b> | 13,11 | 69,9 | 28<br>(4%) | 51<br>(7,5%) | 120<br>(18%) | 27<br>(67,5%) | 2,0<br>(5%) |

#### EJEMPLO 4 DE ELIMINACIÓN DE NITRATOS SEGÚN LA INVENCION

Ejecución de la invención con una electrolisis a -2.0 V vs AgCl/Ag (3.5 M KCl) mediante el  
 5 cátodo TP/CB/NPBi<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub>. El área de la placa empleada es de 4,05 cm<sup>2</sup>.

Como ánodo utilizamos una placa de BDD de área 9,6 cm<sup>2</sup>. La distancia entre los  
 electrodos es de 11 cm.

10 El material nanoparticulado de Bi<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub> soportado sobre carbón black se sintetizó mediante  
 el siguiente procedimiento:

1- Se disolvieron 112 mg de polivinilpirrolidona (PVP) en 40 mL de dimetilformamida  
 (DMF). Seguidamente se disolvieron 90 mg de una sal de cloruro de estaño (II)  
 dihidratado y 189 mg de tricloruro de bismuto. La mezcla se agitó hasta la disolución  
 15 de los componentes y se añaden 116 mg de borohidruro de sodio para reducir las  
 sales. Se mantuvo una agitación vigorosa durante 60 minutos. El paso siguiente  
 consistió en añadir 692 mg de carbón Black (CB, VULCAN XC-72) para que las  
 partículas se dispersaran. En este punto se mantuvo una vigorosa agitación durante  
 30 minutos y se aplicaron ultrasonidos durante 5 minutos. Finalmente se añadieron  
 20 300 mL de acetona para desestabilizar la mezcla y se mantuvo la agitación durante  
 5 minutos y se aplicaron ultrasonidos durante 2 minutos. La mezcla se dejó en  
 reposo hasta que las nanopartículas soportadas precipitaron al fondo del recipiente.  
 Una vez llegado a este punto, las nanopartículas se filtraron a vacío y se dejaron  
 secar en un horno a temperatura ambiente con la aplicación de vacío durante 24 h.  
 25 El material se caracterizó mediante TEM (Figura 8 Bi<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub>). Por EDX se analizó  
 su composición (Figura 9 Bi<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub>).

2- Una vez preparado el catalizador, se procedió a la preparación de la tinta catalítica.  
 Esta tinta consistió en la dispersión de 5,6 mg del material en 6 mL de etanol  
 absoluto con la adición de 22,5 mg de una dispersión de nafion al 5% en  
 isopropanol. La mezcla catalizador se sumergió en un baño de ultrasonidos durante  
 30 60 minutos hasta formar una adecuada dispersión.

3- La tinta catalítica se distribuyó uniformemente sobre la superficie (3 x 3 cm<sup>2</sup>) de una

5 fibra de papel de carbón (Toray paper, TP) con ayuda de un aerógrafo. El recubrimiento de tinta catalítica sobre el Toray fue de 0,1 mg de la aleación por cm<sup>2</sup> de electrodo. Los electrodos se caracterizaron por SEM para observar la distribución de la tinta y las nanopartículas sobre la superficie de las fibras del carbón (Figura 10 Bi60Sn40).

Se utiliza una celda electroquímica de tipo H dividida por una membrana NAFION 112 (Figura 1).

10 Como catolito se emplean 60 mL de una disolución 0,05 M de KNO<sub>3</sub> en el tampón 0,4 M NaHCO<sub>3</sub> / 0,4 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Como anolito se utilizan 60 mL de la disolución tampón 0,4 M NaHCO<sub>3</sub> / 0,4 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

15 Según la reducción directa de nitrato a nitrógeno gas, el 100 % de carga teórica en el caso de este ejemplo se correspondería con 1440 C.

La evolución de la concentración de nitrato en el catolito con el tiempo viene mostrada en la Figura 5.

20 Se muestra el porcentaje de cada especie respecto de la cantidad inicial de nitratos.

25 En la tabla 4 se muestran datos para este ejemplo, se muestran los parámetros analíticos de la disolución (pH, conductividad, y concentraciones de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>); medidos antes del experimento, a los 1440 C de carga circulada (100 % de carga teórica para la reducción total de los nitratos a nitrógeno gas) y a los 3534 C (fin del experimento). También se mide la cantidad de gases generados al final de la reacción (3534 C).

**Tabla 4**

| Q / C       | pH    | Cond.<br>/ mS cm <sup>-1</sup> | C <sub>NO3-</sub><br>/ mgN L <sup>-1</sup><br>(%) | C <sub>NO2-</sub><br>/ mgN L <sup>-1</sup><br>(%) | C <sub>NH4+</sub><br>/ mgN L <sup>-1</sup><br>(%) | N <sub>2</sub><br>/ mgN<br>(%) | N <sub>2</sub> O<br>/ mgN<br>(%) |
|-------------|-------|--------------------------------|---|---|---|--------------------------------|----------------------------------|
| <b>0</b>    | 9,51  | 49,6                           | 700<br>(100%)                                     | -----   | -----   |                                |                                  |
| <b>1440</b> | 10,49 | 53,6                           | 194   | 148   | 62  | 17                             | 0,8                              |

|             |       |      |       |         |         |       |        |
|-------------|-------|------|-------|---------|---------|-------|--------|
|             |       |      | (28%) | (21%)   | (9%)    | (40%) | (2%)   |
| <b>3534</b> | 13,11 | 62,8 | 72    | 74      | 130     | 23    | 2,7    |
|             |       |      | (10%) | (10,5%) | (18.5%) | (54%) | (6.5%) |

### EJEMPLO 5 DE ELIMINACIÓN DE NITRATOS SEGÚN LA INVENCION

- 5 Ejecución de la invención con una electrolisis a -2.5 V vs AgCl/Ag (3.5 M KCl) mediante el cátodo TP/CB/NPBi<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub>. El área de la placa empleada es de 4,05 cm<sup>2</sup>.

Como ánodo utilizamos una placa de BDD de área 9,6 cm<sup>2</sup>. La distancia entre los electrodos es de 11 cm.

10

El material nanoparticulado de Bi<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub> soportado sobre carbón black se sintetizó mediante el siguiente procedimiento:

- 1- Se disolvieron 112 mg de polivinilpirrolidona (PVP) en 40 mL de dimetilformamida (DMF). Seguidamente se disolvieron 90 mg de una sal de cloruro de estaño (II) dihidratado y 189 mg de tricloruro de bismuto. La mezcla se agitó hasta la disolución de los componentes y se añaden 116 mg de borohidruro de sodio para reducir las sales. Se mantuvo una agitación vigorosa durante 60 minutos. El paso siguiente consistió en añadir 692 mg de carbón Black (CB, VULCAN XC-72) para que las partículas se dispersaran. En este punto se mantuvo una vigorosa agitación durante 30 minutos y se aplicaron ultrasonidos durante 5 minutos. Finalmente se añadieron 300 mL de acetona para desestabilizar la mezcla y se mantuvo la agitación durante 5 minutos y se aplicaron ultrasonidos durante 2 minutos. La mezcla se dejó en reposo hasta que las nanopartículas soportadas precipitaron al fondo del recipiente. Una vez llegado a este punto, las nanopartículas se filtraron a vacío y se dejaron secar en un horno a temperatura ambiente con la aplicación de vacío durante 24 h. El material se caracterizó mediante TEM (Figura 8 Bi<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub>). Por EDX se analizó su composición (Figura 9 Bi<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub>).
- 2- Una vez preparado el catalizador, se procedió a la preparación de la tinta catalítica. Esta tinta consistió en la dispersión de 5,6 mg del material en 6 mL de etanol absoluto con la adición de 22,5 mg de una dispersión de nafion al 5% en isopropanol. La mezcla catalizador se sumergió en un baño de ultrasonidos durante 60 minutos hasta formar una adecuada dispersión.

30

3- La tinta catalítica se distribuyó uniformemente sobre la superficie (3 x 3 cm<sup>2</sup>) de una fibra de papel de carbón (Toray paper, TP) con ayuda de un aerógrafo. El recubrimiento de tinta catalítica sobre el Toray fue de 0,1 mg de la aleación por cm<sup>2</sup> de electrodo. Los electrodos se caracterizaron por SEM para observar la distribución de la tinta y las nanopartículas sobre la superficie de las fibras del carbón (Figura 10 Bi60Sn40).

Se utiliza una celda electroquímica de tipo H dividida por una membrana NAFION 112 (Figura 1).

Como catolito se emplean 60 mL de una disolución 0,05 M de KNO<sub>3</sub> en el tampón 0,4 M NaHCO<sub>3</sub> / 0,4 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Como anolito se utilizan 60 mL de la disolución tampón 0,4 M NaHCO<sub>3</sub> / 0,4 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Según la reducción directa de nitrato a nitrógeno gas, el 100 % de carga teórica en el caso de este ejemplo se correspondería con 1440 C.

La evolución de la concentración de nitrato en el catolito con el tiempo viene descrita en la Figura 6.

Se muestra el porcentaje de cada especie respecto de la cantidad inicial de nitratos.

En la tabla 5 se muestran datos para este ejemplo, se muestran los parámetros analíticos de la disolución (pH, conductividad, y concentraciones de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>); medidos antes del experimento, a los 1440 C de carga circulada (100 % de carga teórica para la reducción total de los nitratos a nitrógeno gas) y a los 3000 C (fin del experimento). También se mide la cantidad de gases generados al final de la reacción (3000 C).

| Q / C | pH   | Cond.<br>/ mS cm <sup>-1</sup> | C <sub>NO3-</sub><br>/ mgN L <sup>-1</sup><br>(%) | C <sub>NO2-</sub><br>/ mgN L <sup>-1</sup><br>(%) | C <sub>NH4+</sub><br>/ mgN L <sup>-1</sup><br>(%) | N <sub>2</sub><br>/ mgN<br>(%) | N <sub>2</sub> O<br>/ mgN<br>(%) |
|-------|------|--------------------------------|---|---|---|--------------------------------|----------------------------------|
| 0     | 9,51 | 49,6                           | 700<br>(100%)                                     | -----   | -----   |                                |                                  |

|             |       |      |               |              |             |                 |             |
|-------------|-------|------|---------------|--------------|-------------|-----------------|-------------|
| <b>1440</b> | 10,27 | 51,9 | 444<br>(65%)  | 59<br>(9%)   | 36<br>(5%)  | 8<br>(19%)      | 3<br>(1,2%) |
| <b>3000</b> | 13,33 | 70,8 | 66,5<br>(10%) | 114<br>(17%) | 95<br>(14%) | 20,5<br>(50,5%) | 3,6<br>(9%) |

**Tabla 5****5 Referencias:**

- Dortsiou, M., Kyriacou, G., 2009. Electrochemical reduction of nitrate on bismuth cathodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 630, 69–74.  
doi:10.1016/j.jelechem.2009.02.019
- 10 Dortsiou, M., Katsounaros, I., Polatides, C., Kyriacou, G., 2009. Electrochemical removal of nitrate from the spent regenerant solution of the ion exchange. *Desalination* 248, 923–930. doi:10.1016/j.desal.2008.10.012
- Duca, M., Koper, M.T.M., 2012. Powering denitrification: The perspectives of electrocatalytic nitrate reduction. *Energy and Environmental Science* 5, 9726–9742.  
15 doi:10.1039/c2ee23062c
- Garcia-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.  
20 doi:10.1016/j.apcatb.2018.05.041
- Katsounaros, I., Dortsiou, M., Kyriacou, G., 2009. Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in simulated liquid nuclear wastes. *Journal of Hazardous Materials* 171, 323–327.  
25 doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.005
- Katsounaros, I., Ipsakis, D., Polatides, C., Kyriacou, G., 2006. Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen on tin cathode at very high cathodic potentials.  
30 *Electrochimica Acta* 52, 1329–1338. doi:10.1016/j.electacta.2006.07.034

- Reyter, D., Bélanger, D., Roué, L., 2010. Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO<sub>2</sub> coupled electrodes - Influence of the anode/cathode surface area ratio. *Water Research* 44, 1918–1926. doi:10.1016/j.watres.2009.11.037
- 5 Yang, J., Duca, M., Schouten, K.J.P., Koper, M.T.M., 2011. Formation of volatile products during nitrate reduction on a Sn-modified Pt electrode in acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 662, 87–92. doi:10.1016/j.jelechem.2011.03.015

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la reducción electroquímica de nitratos en aguas contaminadas, caracterizado porque comprende:
- 5 - llevar a cabo una reacción electroquímica en la que el cátodo comprende una combinación de bismuto y estaño.  
- y en la que más del 50% del nitrato se reduce a nitrógeno gas.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la combinación de bismuto y estaño  
10 está seleccionada entre:  
- una aleación,  
- nanopartículas, soportadas o no sobre carbón, y,  
- una mezcla.
- 15 3. El procedimiento según la reivindicación 2 donde la combinación de bismuto y estaño tiene una proporción de Bi:Sn comprendida entre 80:20 y 20:80.
4. El procedimiento según la reivindicación 3 donde la combinación de bismuto y estaño tiene una proporción de Bi:Sn comprendida entre 60:40 y 40:60.  
20
5. El procedimiento según la reivindicación 4 donde se la combinación es una aleación eutéctica con la proporción Bi<sub>58</sub>Sn<sub>42</sub>.
6. El procedimiento según la reivindicación 4 donde la combinación de BiSn está formada por  
25 nanopartículas soportadas o no sobre carbón, con una composición Bi<sub>60</sub>Sn<sub>40</sub>.
7. El procedimiento según la reivindicación 1 donde la combinación de bismuto y estaño está formada por nanopartículas soportadas o no sobre carbón, y soportadas sobre una estructura bidimensional o tridimensional conductora de electricidad.  
30
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la estructura conductora de electricidad está seleccionada entre una estructura carbonosa y una estructura no carbonosa.
9. El procedimiento según la reivindicación 1 donde el cátodo consiste en una estructura  
35 bidimensional o tridimensional recubierta por la combinación de bismuto y estaño.

10. El procedimiento según la reivindicación 1 donde el cátodo es una combinación de Bi y Sn con forma de hilo, lanas, mallas o espumas recubierta por una combinación de Bi y Sn.
11. El procedimiento según la reivindicación 1 donde el cátodo es una combinación de Bi y Sn  
5 en forma de dispersión de polvo sobre una estructura soporte.
12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende el uso de un ánodo dimensionalmente estable.
- 10 13. El procedimiento según la reivindicación 12 donde el ánodo se selecciona entre óxidos de iridio, óxidos de rutenio, óxidos de iridio y rutenio, óxidos de titanio conductores, titanio platinizado y diamante dopado con boro.
14. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que se lleva a cabo  
15 a potencial controlado comprendido entre -1,7 y -2,0 V respecto de un electrodo de referencia plata/cloruro de plata sumergido en cloruro de potasio 3,5 M, o según intensidad de corriente controlada estando la densidad de corriente de trabajo comprendida entre 1 y 1000 A m<sup>-2</sup>.
15. El procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, que comprende una etapa previa de  
20 preparación de una combinación de bismuto y estaño formada por nanopartículas soportadas o no sobre carbón.
16. El procedimiento según la reivindicación 15 donde las nanopartículas tienen un de  
25 diámetro medio de 1 a 50 nm, preferentemente de 5 a 20 nm y más preferentemente de 7 a 12 nm.
17. Un material para llevar a cabo el procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que es una combinación de bismuto y estaño formada por nanopartículas soportadas o no sobre carbón.
- 30 18. El material según la reivindicación anterior en el que las nanopartículas tienen un de diámetro medio de 1 a 50 nm, preferentemente de 5 a 20 nm y más preferentemente de 7 a 12 nm.

19. El material según la reivindicación anterior que es una combinación está formada por nanopartículas soportadas o no sobre carbón, con una composición con una proporción de nanopartículas Bi:Sn en la combinación comprendida entre 80:20 y 20:80.

5 20. El material según una de las reivindicaciones 17 a 19, que está soportado sobre una estructura conductora de la electricidad.

21. El material según la reivindicación anterior en el que el soporte es una estructura bidimensional o tridimensional de carbón.

10

22. Método para preparar el material definido en las reivindicaciones 17 a 21 que comprende la reducción mediante borohidruro de sodio de sales de Bi y Sn en medio dimetilformamida y con un agente protector polivinilpirrolidona (PVP).

15

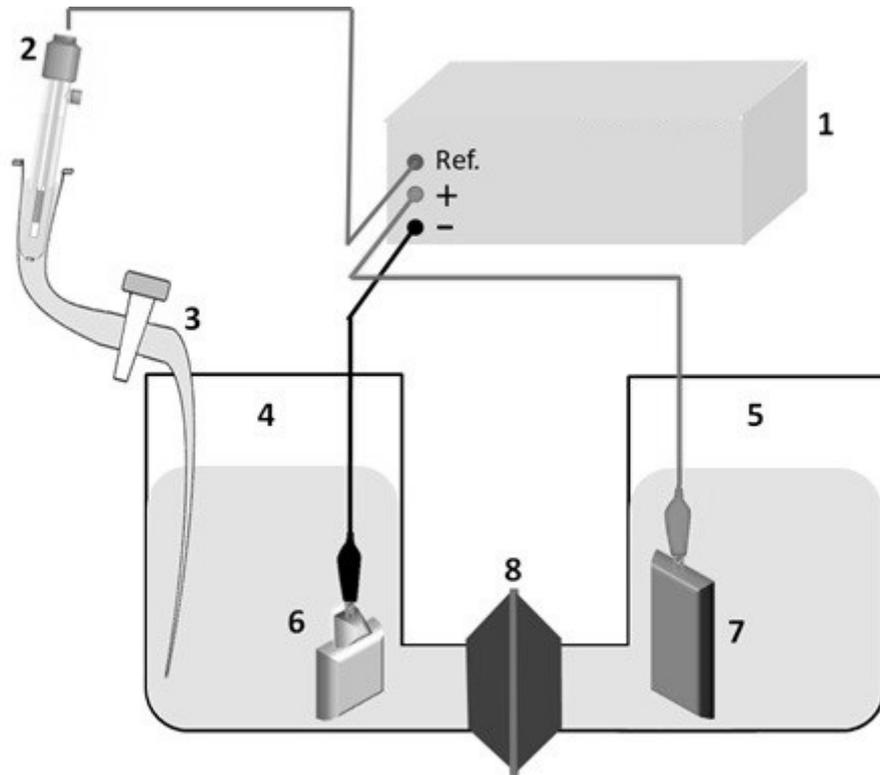
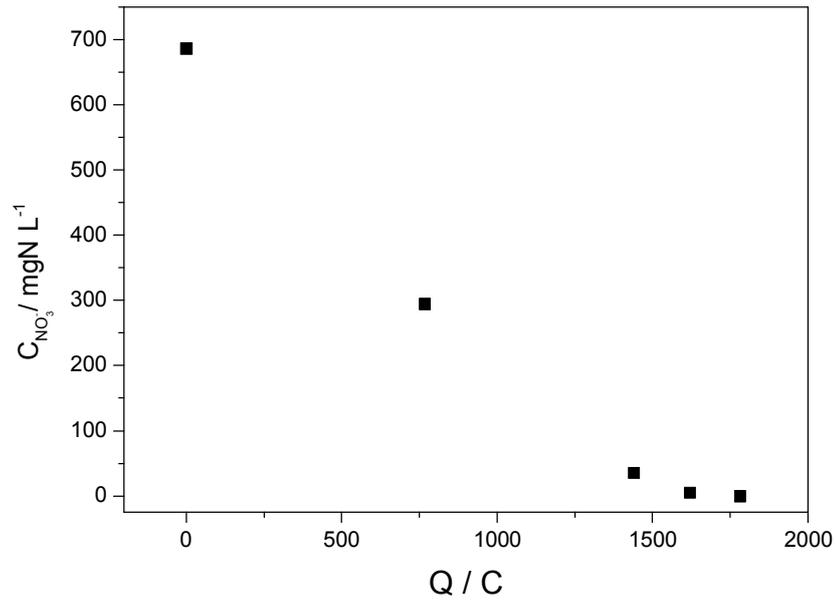
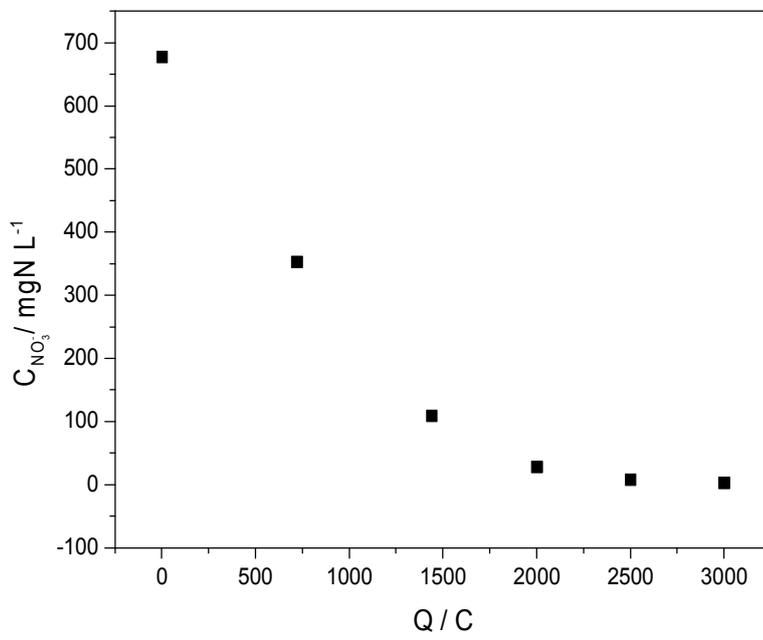


FIGURA 1



**FIGURA 2**



**FIGURA 3**

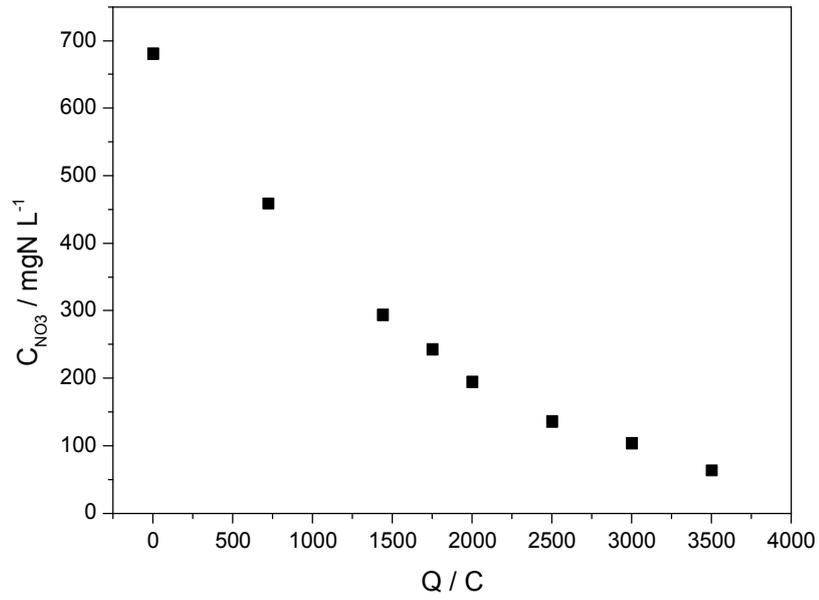


FIGURA 4

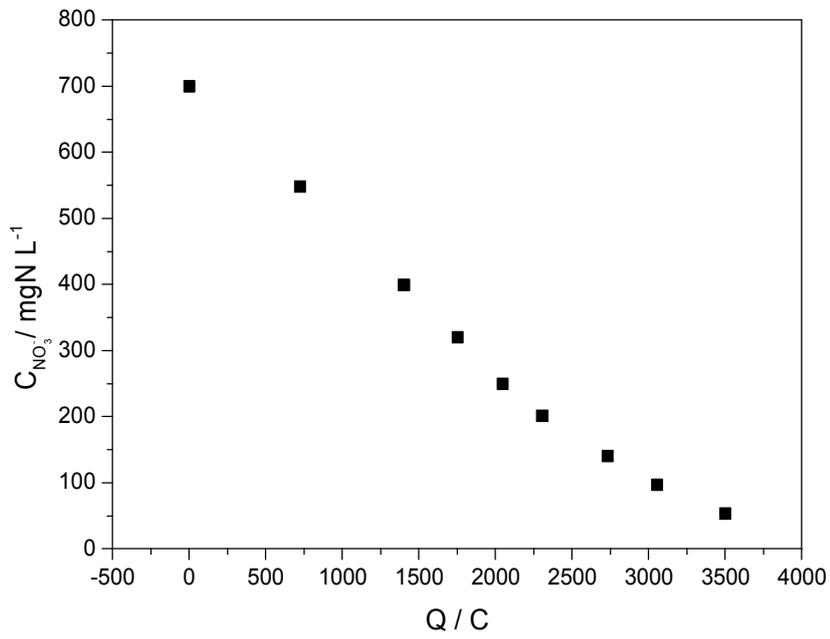
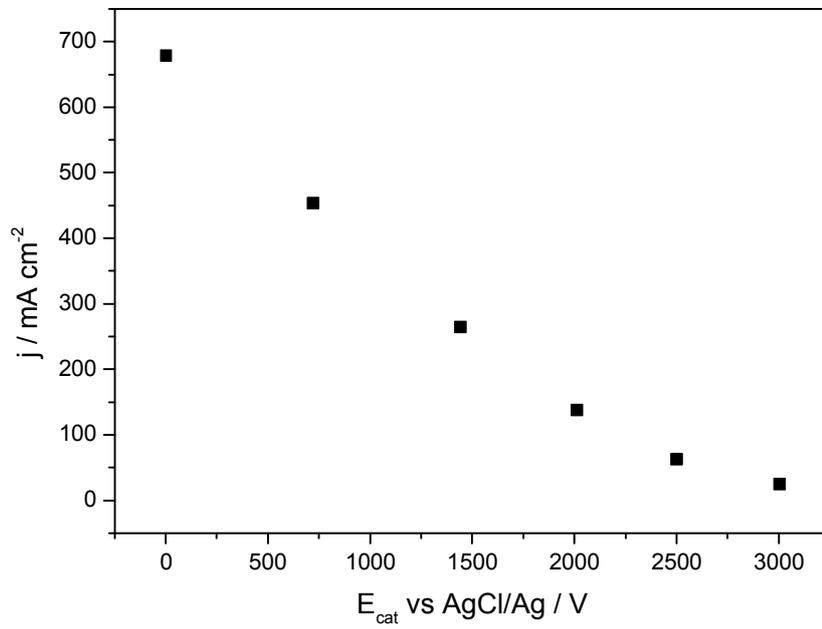
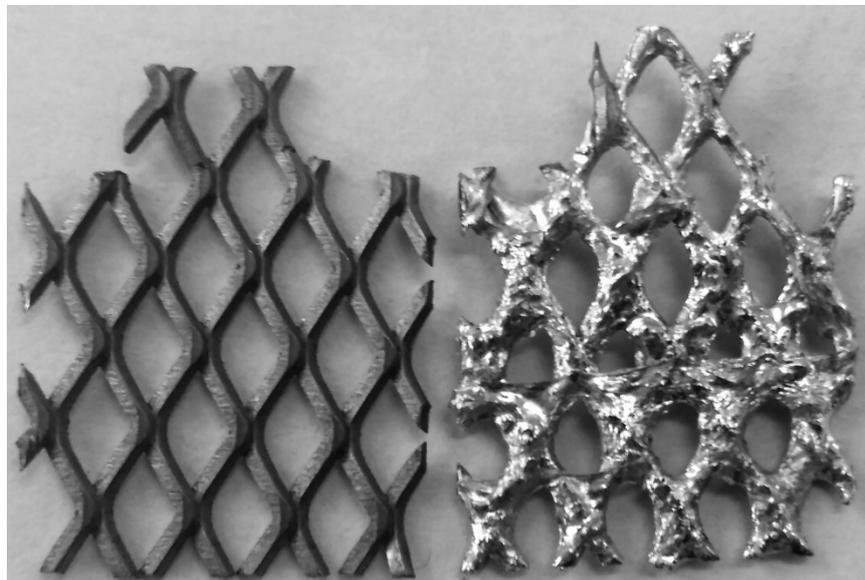


FIGURA 5



**FIGURA 6**



**FIGURA 7**

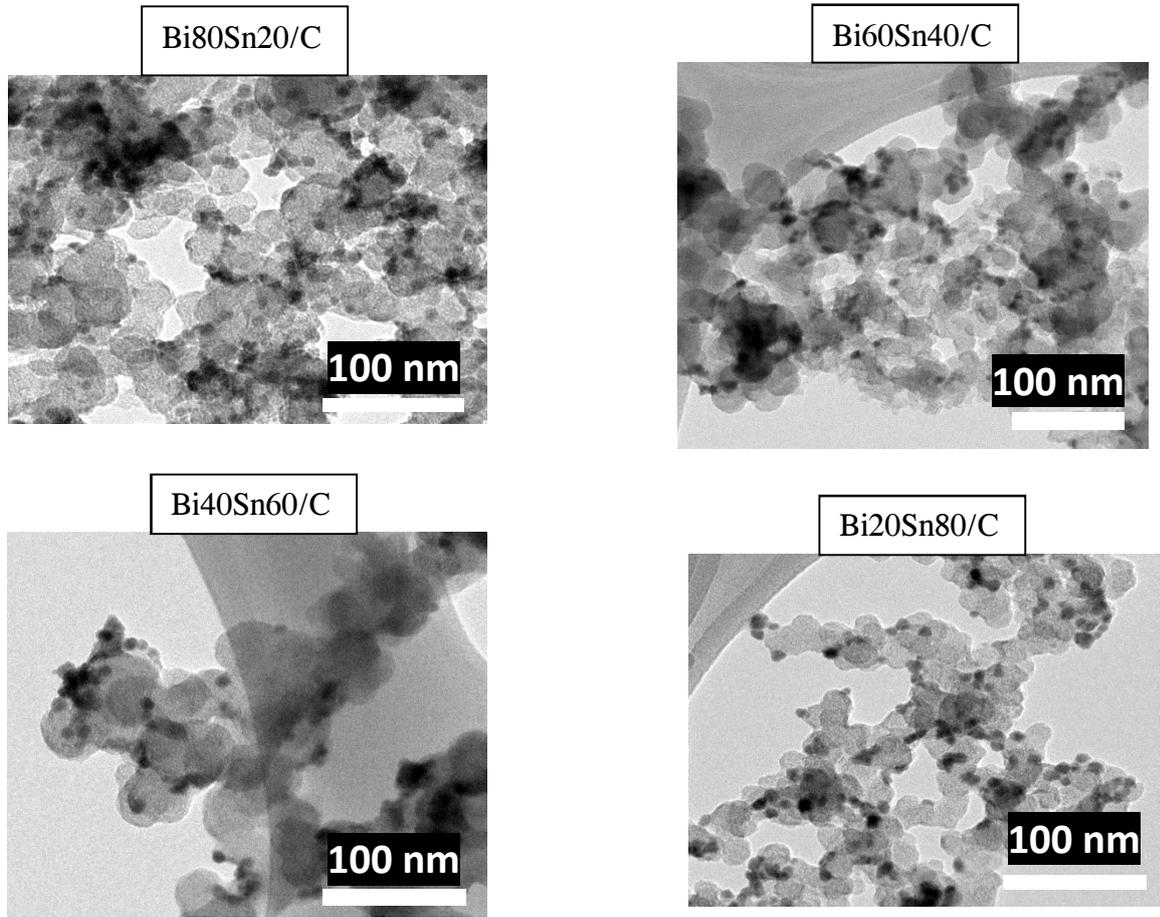


FIGURA 8

| Sample                               | % Bi | % Sn |
|--------------------------------------|------|------|
| Bi <sub>80</sub> Sn <sub>20</sub> /C | 77   | 23   |
| Bi <sub>60</sub> Sn <sub>40</sub> /C | 58   | 42   |
| Bi <sub>40</sub> Sn <sub>60</sub> /C | 34   | 66   |
| Bi <sub>20</sub> Sn <sub>80</sub> /C | 17   | 83   |

FIGURA 9

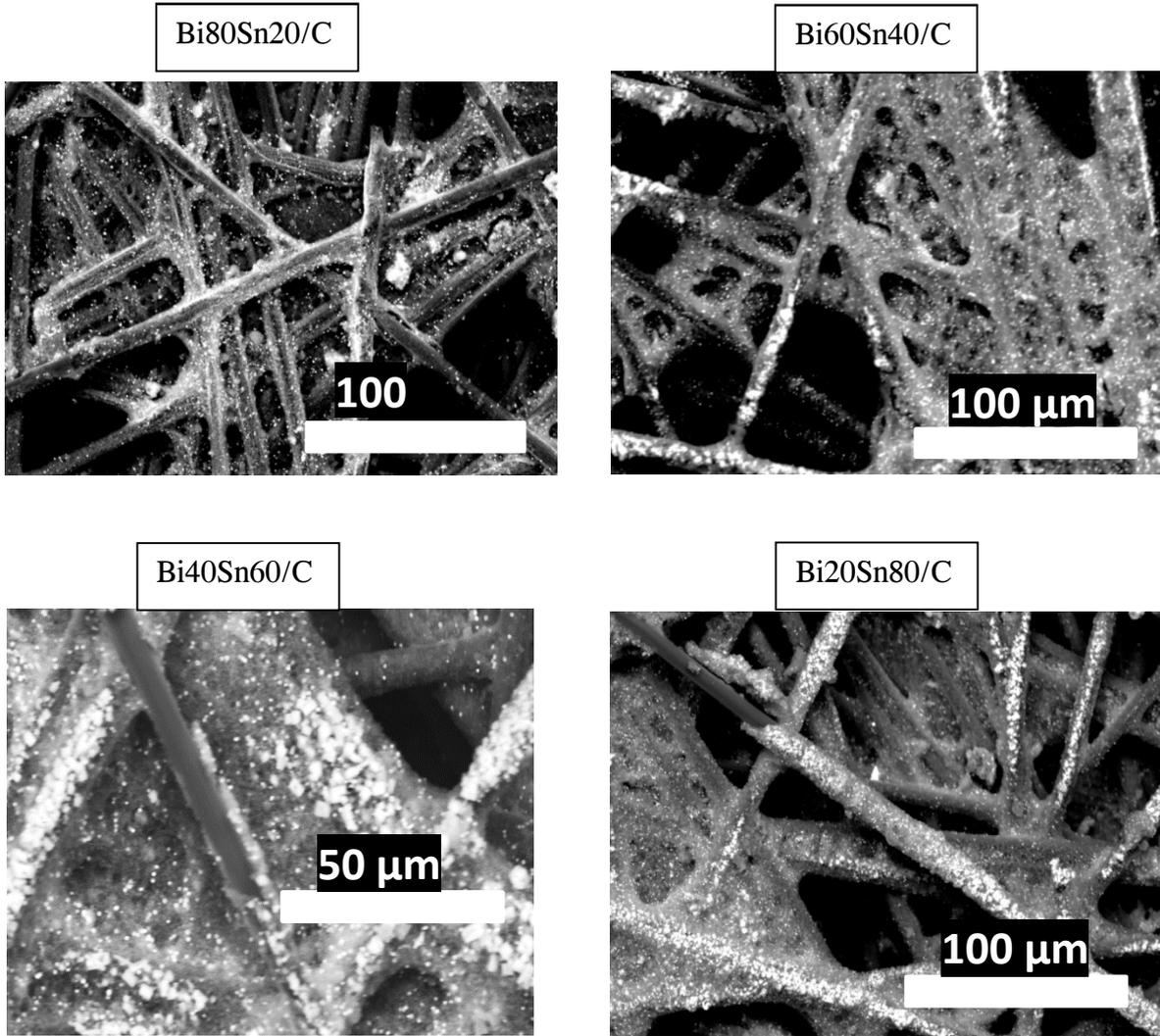


FIGURA 10



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

- ②① N.º solicitud: 201831267  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.12.2018  
③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C02F1/461** (2006.01)  
C02F101/16 (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados   | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| X         | CN 108467091 A (UNIV SHENYANG TECHNOLOGY) 31/08/2018, reivindicación 10, párrafos [0030], [0031]  | 1, 2                       |
| A         | Martínez Juan et al. State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates. Applied Catalysis B: Environmental, Elsevier, AMSTERDAM, NL. Stockenhuber Michael, 06/02/2017, Vol. 207, Páginas 42 - 59, ISSN 0926-3373, <DOI: doi:10.1016/j.apcatb.2017.02.016>, resumen                | 1-22                       |
| A         | García-Segura Sergi et al. Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. Applied Catalysis B: Environmental. 16/05/2018. Vol. 236, Pags. 546-568, ISSN 0926-3373, <a href="https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.041">https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.041</a> , resumen | 1-22                       |

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
19.03.2019

Examinador  
I. Rueda

Página  
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI,TXT, BIOSIS, XPESP, INTERNET