

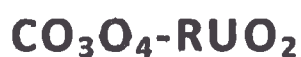
**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS**

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



**INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TITULO
PROFESIONAL DE LICENCIADO EN QUÍMICA**

**ELECTROCATÁLISIS DE LA OXIDACIÓN DE
CIANURO EMPLEANDO ESPINELA DE CO_3O_4 Y**



Presentado por:

Frank Mitchel Julcamoro Quispe

Asesor:

Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez

Lima-Perú

2013

I.	RESUMEN	2
II.	OBJETIVOS	3
III.	INTRODUCCIÓN	3
3.1	ELECTROCATÁLISIS	4
3.1.1.	Materiales anódicos	5
3.1.2.	Dopado	15
3.1.3.	Método de preparación de electrodos	16
3.2	REACCIONES ELECTROCATALÍTICAS DE INTERÉS	19
3.3	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	20
3.3.1.	Voltametría Cíclica	20
3.3.2.	Estabilidad Electroquímica (tiempo de vida útil)	21
3.3.3.	Potencial de Oxido-Reducción (ORP)	22
IV.	APLICACIONES	23
4.1	FUNDAMENTOS DEL CIANURO	23
4.2	LOS CIANUROS EN LA INDUSTRIA	26
4.3	EL CIANURO Y EL PROBLEMA AMBIENTAL	27
4.3.1.	Problemas	27
4.3.2.	Legislación y Normativas para el control del cianuro	28
4.3.3.	Métodos no electroquímicos en la oxidación de cianuro	30
4.4	TRATAMIENTO Y DEGRADACIÓN DE CIANUROS POR OXIDACIÓN	31
4.4.1.	Oxidación de Cianuros con Peróxido de hidrógeno	31
4.4.2.	Oxidación de Cianuros con Ácido Peroximonosulfúrico	32
4.4.3.	Oxidación por Cloración Alcalina	33
4.4.4.	Electrooxidación	33
4.5	ANTECEDENTES DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO	34
V.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
5.1	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	40
5.2	CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	41
5.3	CARACTERIZACIÓN SEM	43
VI.	APORTE EXPERIMENTAL	45
6.1	DIAGRAMA GENERAL DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE LOS ELECTRODOS POR EL MÉTODO DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA MEDIANTE IMPREGNACIÓN CON BROCHA	45
6.2	FABRICACIÓN DE ELECTRODOS	46
6.2.1.	Preparación y acondicionamiento del soporte	46
6.2.2.	Aplicación de la disolución precursora	46
6.3	CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS	49
6.3.1.	Caracterización mediante Voltametría Cíclica	50
6.4	PRUEBA DE ESTABILIDAD DE LOS ELECTRODOS	54
6.5	ENSAYO DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA	57
VII.	CONCLUSIONES	62
VIII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

Electrocatalisis de la oxidación de Cianuro empleando espinela de Co_3O_4 y $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-RuO}_2$

I. RESUMEN

Los electrodos de óxidos mixtos metálicos más investigados corresponden a la estructura espinela. Los óxidos de valencias mixtas pueden presentar conductividad eléctrica o semiconductividad, lo que permite su uso directo como materiales de electrodo. La transferencia electrónica ocurre por procesos “hopping”, con energías de activación relativamente bajas, entre cationes de valencias diferentes. Por otra parte, las valencias deben ser mixtas con conductividades aditivas para mejorar la conductividad eléctrica del electrodo. Estos materiales tienen áreas superficiales específicas más bien bajas, especialmente cuando se obtienen a temperaturas altas por métodos cerámicos. Sin embargo, se pueden obtener áreas específicas mayores a temperaturas menores por métodos como: descomposición térmica de precursores adecuados, sol-gel o crioscópico.

En este trabajo se estudia el comportamiento de un electrodo de espinela de cobalto $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$ sin dopar y dopado con RuO_2 , en procesos de electrocatalisis como la oxidación de cianuro.

Los datos de la literatura (L.M. Da Silva, 2000) muestran que el desarrollo en solución alcalina de un electrodo de Co_3O_4 puede ser optimizada introduciendo una pequeña cantidad de RuO_2 .

II. OBJETIVOS

El presente trabajo tiene por objetivo estudiar las características y el comportamiento electrocatalítico de los electrodos de espinela de cobalto sin dopar y dopados con óxido de Rutenio, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-xRuO}_2$ en procesos de oxidación de cianuro.

III. INTRODUCCIÓN

En años recientes, la investigación de las propiedades fisicoquímicas y electrocatalíticas de óxidos que tienen la estructura espinela, en particular Co_3O_4 , han recibido considerable atención. El interés en estos materiales como electrodos es principalmente debido a su bajo costo, amplia disponibilidad, estabilidad en solución alcalina y buenas propiedades electrocatalíticas. Estos óxidos, especialmente Co_3O_4 , sin embargo, presentan el inconveniente de ser anódicamente inestables en solución ácida, haciendo su uso como ánodo inadecuado bajo condiciones ácidas.

La desactivación de estos electrodos suele ocurrir por una combinación de los diversos mecanismos. Se observa que hay dos interfaces claves que controlan la estabilidad de estos sistemas: la interfase sustrato- óxido y la interfase óxido-disolución (Alonso, 2002)

La pasivación del sustrato afecta a la interfase sustrato- óxido y es el mecanismo de desactivación más frecuente en electrodos que operan a elevadas densidades de corriente. Este cambio es atribuido a la formación de una capa aislante de TiO_2 entre el sustrato metálico y la capa de óxidos. En electrodos preparados mediante descomposición térmica es difícil evitar la formación de un óxido superficial de TiO_{2-x} . Este óxido es conductor a causa de los defectos estructurales que tiene. Se produce la desactivación por pasivación cuando este óxido no estequiométrico es transformado electroquímicamente en el óxido estequiométrico TiO_2 , no conductor. Una forma de evitar o retrasar la formación del óxido aislante es la adición de un óxido capaz de crear disoluciones sólidas conductoras con el TiO_2 , como por

ejemplo el iridio que forma óxidos mixtos del tipo $\text{Ir}_x\text{TiO}_{(1-x)}\text{O}_2$. La desactivación de este tipo de electrodos de óxidos mixtos se produce por la migración del metal noble desde la interfase sustrato- capa de óxidos hacia la capa de óxidos externos (Alonso, 2002).

El otro mecanismo de desactivación afecta principalmente a la interfase óxido-disolución, como es el caso del consumo de la capa electroactiva. Este es el mecanismo de desactivación más probable cuando se trabaja a densidades de corriente bajas o moderadas. Las causas de esta desactivación son principalmente por ataque químico de la superficie, corrosión electroquímica de la capa de óxidos o erosión de la capa, por desprendimiento de partículas externas mal adheridas a la superficie. Un caso particular de este mecanismo de desactivación se da cuando, durante el proceso anódico, se producen modificaciones químicas en el electrodo, las cuales modifican sus propiedades conductoras (Alonso, 2002).

Los datos de la literatura (L.M. Da Silva, 2000) muestran que el desarrollo en solución alcalina de un electrodo de Co_3O_4 puede ser optimizada introduciendo una pequeña cantidad de RuO_2 , un óxido el cual ya de por sí muestra una estabilidad bastante pobre en soluciones alcalinas.

3.1 ELECTROCATÁLISIS (Alonso, 2002)

Electrocatalisis es una extensión de la palabra catálisis. Esta palabra se ha aplicado para designar el aumento de velocidad de las reacciones químicas que conducen a la formación de productos selectivos sobre las sustancias catalíticas, las cuales no sufren cambios. Ya que la catálisis puede producirse al agregar aditivos homogéneos y/o heterogéneos, según el sistema bajo estudio, se hace la distinción entre la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea. El uso de este último concepto se extendió a los sistemas que presentan una interfaz sólido/líquido. En esta interfaz se llevan a cabo las reacciones electroquímicas, de ahí que la catálisis en sistemas electroquímicos se llame electrocatalisis.

El objetivo de la electrocatalisis es seleccionar el material de electrodo más activo y diseñar la superficie electródica de manera tal, que se obtenga una alta

densidad de corriente (es decir, una alta velocidad de reacción cerca del potencial de equilibrio). Muchas reacciones de transferencia electrónica simple son reversibles en un amplio rango de materiales electródicos y por lo tanto, no requieren de un catalizador. Por el contrario, reacciones electrónicas de varias etapas requieren a menudo un sobrepotencial muy elevado con el objetivo de obtener una densidad de corriente adecuada.

El papel de la superficie electrocatalítica es el de proveer un camino energéticamente favorable para la reacción. Naturalmente, con el fin de encontrar una explicación acerca de la actividad catalítica de las sustancias, es esencial examinar las propiedades de la superficie más que el seno del material. La característica principal de un átomo que se encuentra en la superficie es que tiene menos átomos vecinos que un átomo en el interior o en el seno del material. Esta coordinación no saturada es la razón por la cual las propiedades electrónicas y vibracionales, y algunas veces las posiciones cristalográficas de los átomos en la superficie, difieren de los átomos en el seno del material.

3.1.1. Materiales anódicos

Una de las líneas de investigación que despierta mayor interés, es la de preparación de electrodos capaces de responder a las necesidades del desarrollo electroquímico. Si tenemos en cuenta que el diseño de una celda o reactor electroquímico viene condicionado en gran medida por la geometría, tamaño, resistencia mecánica y facilidad de modelación de los materiales que van a ser utilizados como electrodos, a la vez que por su comportamiento electroquímico, parece interesante la preparación y estudio de un ánodo capaz de responder con un mínimo de garantías a nuestras exigencias de gran resistencia a muy diversos medios de reacción, además de presentar una baja velocidad de corrosión.

Debemos tener en cuenta que, como consecuencia de la existencia de un paso de corriente continua a través del sistema, en el cátodo se produce un tránsito neto de electrones desde el electrodo hacia la disolución, mientras que en el ánodo, el consiguiente paso de electrones desde la disolución hacia

el electrodo. En base a esto puede ocurrir, según la naturaleza del material anódico, que al producirse el tránsito de electrones desde la disolución al electrodo, éste participe directamente en la reacción, oxidándose y corroyéndose, con lo que estaríamos consumiendo uno de los elementos claves del reactor. Es por ello que debemos procurar que el material anódico presente las siguientes características:

- ✓ Tiene que ser estable bajo condiciones de polarización anódica, es decir, debe funcionar como ánodo insoluble o en su defecto debe presentar una baja velocidad de corrosión.
- ✓ Tiene que ser un buen electrocatalizador para la reacción deseada.
- ✓ Debe ser económico en su fabricación y uso, además de estar disponible en el mercado en diferentes geometrías y tamaños y poseer cierta resistencia mecánica y conductividad eléctrica.

Si hacemos una breve revisión histórica de los distintos materiales anódicos utilizados, debemos centrarnos en un primer momento en los materiales más estudiados, tales como el platino y el carbón junto con el grafito. El platino presenta un sobrepotencial para el desprendimiento de oxígeno, a partir de la descomposición del electrolito fondo (agua), suficiente como para permitir ciertas oxidaciones. El carbón y el grafito poseen una buena conductividad eléctrica y la suficiente resistencia mecánica para su uso, razón por la cual en la industria de álcalis, antiguamente, el principal electrodo usado estaba constituido de grafito, sin embargo éstos sufrían un desgaste intenso al ser usados como ánodos. En la producción de cloro gaseoso (Cl_2), ésta limitación significaba un alto costo de reposición de material y de energía eléctrica.

En segundo lugar encontramos ciertos metales que, aunque son oxidados en el proceso, pueden ser utilizados como material anódico, para ello, el óxido superficial debe ser insoluble, resistente química y físicamente y además conductor eléctrico. El material anódico por excelencia es el desarrollado por Henry Beer en 1964 y patentado en 1965, consistente en una capa de RuO_2

depositada sobre un soporte de titanio. Los electrodos en los que se utiliza este material reciben el nombre de ánodos dimensionalmente estables o *Dimensionally Stable Anodes* (DSA). De hecho, el DSA es la invención más importante en la industria cloro-sosa del siglo veinte, debido a la alta estabilidad de estos electrodos, lo cual conllevó a un aumento de la vida útil de estos electrodos y una disminución en los costos de mantenimiento de los materiales. En el caso particular de la producción de cloro, la vida útil de estos electrodos puede ser superior a los 10 años. Estos hechos convirtieron a los electrodos tipo DSA en un suceso desde el punto de vista industrial. Desde el punto de vista académico, los electrodos del tipo DSA representan un atractivo, en lo que concierne a su desenvolvimiento y aplicación en otros procesos anódicos, como el tratamiento electroquímico de efluentes. (R. Berenguer, 2008)

3.1.1.1 Electrodo de espinela de cobalto (Lesley Smart, 1995)

La espinela se encuentra en forma natural en la naturaleza, deriva su nombre del mineral $MgAl_2O_4$ y se representa de acuerdo a la fórmula global AB_2X_4 y en el caso particular en la cual el oxígeno es el único componente aniónico que se encuentra formando parte de su estructura su representación química toma la forma AB_2O_4 ; en algunos casos es posible que los componentes A y B sean del mismo metal, como ocurre con la espinela de cobalto o cobaltita, representándose como $CoCo_2O_4$ en la cual los iones de cobalto se encuentran en dos estados de oxidación, cobalto (II) y cobalto (III) respectivamente y junto al oxígeno formen óxidos mixtos dentro de una única estructura. Existe la posibilidad de preparar espinelas con características especiales como resultado de combinar los metales y la distribución de ellos en los sectores A y/o B, esta posibilidad es determinada fundamentalmente por la carga catiónica total y su tamaño iónico relativo. Las cargas negativas correspondientes al oxígeno pueden ser neutralizadas mediante las combinaciones catiónicas siguientes: $(A^{2+} + 2B^{3+})$,

($A^{4+} + 2B^{2+}$) y ($A^{6+} + 2B^{3+}$) sin dejar de corresponder a la fórmula general AB_2O_4 . En el caso de la espinela de cobalto, los cationes reemplazantes pueden ser bivalentes con radios comprendidos entre 0.6–1.0 Å los cuales ocuparían las posiciones A, y los cationes trivalentes con radios entre 0.6–0.76 Å ocupando las posiciones B.

La estructura cristalina de la espinela está conformada por una celda unidad de fórmula global $A_8B_{16}O_{32}$ distribuidos en ocho octantes con tetraedros AO_4 de estructura tipo sulfuro de cinc y cubos B_4O_4 con estructura tipo NaCl distribuidos en forma alternada, tal como se puede apreciar en la figura 1.

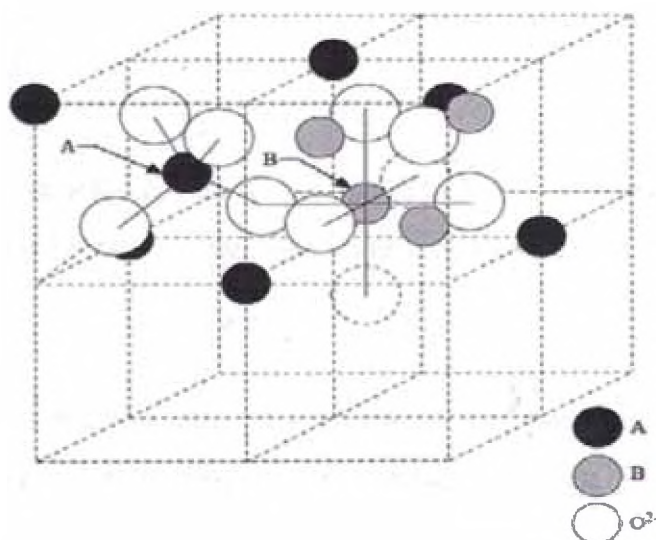


Figura 1. Espinela con octantes distribuidos en forma alternada indicando los sitios A= tetraédricos y B=octaédricos

Considerando que los cationes tienen diferentes posibilidades de distribución en las posiciones tetraédricas y/u octaédricas, estas pueden ser clasificadas como *normales* cuando los cationes tipo A se encuentran ocupando 1/8 de los intersticios tetraédricos y los cationes tipo B ocupan 1/2 de los intersticios octaédricos e *inversas* cuando la mitad de los cationes B ocupan las posiciones

tetraédricas mientras que la otra mitad y todos los cationes A se encuentran distribuidos en los intersticios octaédricos, este tipo de estructura puede representarse mediante la fórmula B(AB)O₄. Las espinelas normales e inversas pueden considerarse como casos límite de organización estructural de los iones observándose, sin embargo grados de inversión y de desorden. El grado de inversión es representado por un parámetro λ el cual puede relacionarse de la siguiente manera:

Normal: $[A]_{tet}[B_2]_{oct}O_4$

$\lambda = 0$

Inversa: $[B]_{tet}[A,B]_{oct}O_4$

Aleatorio: $[B_{0.67}A_{0.33}]_{tet}[A_{0.67}B_{1.33}]_{oct}O_4$

$\lambda = 0.67$

Valores intermedios de λ , por ejemplo $\lambda = 1/3$, representa una estructura de espinela con mucho desorden en las posiciones A y B.

La temperatura es uno de los factores que puede modificar el valor de λ . este efecto puede relacionarse en la siguiente ecuación:

$$\frac{(1 - \lambda)(1 - 2\lambda)}{2\lambda^2} = e^{-E/RT} \quad \text{----- (1)}$$

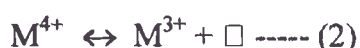
La posición de los cationes en las redes cristalinas depende principalmente de la energía de estabilización del campo cristalino. La espinela de cobalto, en la que existe cationes con dos estados de oxidación, es del tipo normal debido a que el catión Co(III) gana más energía de estabilización al llenar una posición octaédrica que la que el Co(II) pierde al situarse en

posición tetraédrica, en este caso su representación general es AB_2O_4 y para el caso particular de la espinela de cobalto será $CoCo_2O_4$.

Las espinelas pueden aceptar cationes metálicos en su estructura a condición que el radio iónico sea compatible con los intersticios tetraédricos y octaédricos, es posible que debido a la energía de estabilización los cationes dopantes se distribuyan preferentemente en una posición más que la otra, incidiendo en el grado de inversión, dando como resultado una marcada influencia en las características electroquímicas del electrodo, otros factores que también pueden afectar las propiedades del electrodo son la morfología, tamaño de la cristalita, etc.

3.1.1.1.1. *Factores que afectan las propiedades de la espinela de Cobalto*

La baja conductividad eléctrica es una de las características que es común a los óxidos metálicos, sin embargo el control sobre su conformación que implica incluso el factor estequiométrico y las fallas estructurales posibilitan la obtención de óxidos con alta conductividad. En el caso de la espinela de cobalto, la conductividad se encuentra relacionada con la concentración de los huecos positivos y electrones que participan como portadores de carga. El exceso de oxígeno sobre el valor estequiométrico que nominalmente debería estar presente según la fórmula AB_2O_4 induce a la formación de defectos estructurales, en este estado parte de los iones M^{3+} son oxidados a M^{4+} formando “cadenas de electroconductividad” funcionando mediante el mecanismo:



Donde \square es un sitio positivo

Esta propiedad caracteriza a la espinela de cobalto como un semiconductor tipo p por lo que, de acuerdo a la teoría de bandas, su conductividad debería aumentar con relación al exceso de oxígeno y decrecería al someterlo al vacío a una temperatura adecuada.

Las condiciones experimentales seguidas en la preparación de los óxidos metálicos determinan buena parte de las características finales del electrodo, de tal modo que mediante su adecuado control puede asegurarse la obtención de un material con las características deseadas y de propiedades reproducibles. A continuación, se describe el efecto de los principales factores que influyen en las propiedades de la espinela de cobalto:

La temperatura y el tiempo de calcinación que se emplea en la preparación de los electrodos afectan sustancialmente las características físicas y químicas de los óxidos.

Los cambios que sufre el material en el proceso de calcinación puede ser estudiado mediante Termogravimetría diferencial, el proceso puede enmarcarse en dos etapas:

- Etapa de volatilización del disolvente empleado en la preparación de la disolución y el agua unida químicamente, el cual, tal como se muestra en el gráfico TGA (figura 2) ocurre desde la temperatura ambiente hasta los 200 °C en la que se observa una pendiente continua.

- Etapa de calcinación, el cual está señalado por un valor mínimo que indica el inicio del proceso de descomposición de la sal precursora y un máximo que tiene que ver con la estabilidad del óxido formado, un aumento posterior de la temperatura no modifica sustancialmente la constitución química del óxido pero si tiene marcada influencia en la estructura física de los óxidos formados.

En la primera etapa, una mayor velocidad de volatilización del disolvente es deseable para la formación de una mayor cantidad de núcleos de cristalización uniformemente distribuidas sobre la superficie del soporte, el uso de disolventes polares con mayor presión de vapor son seleccionados para este propósito, como es el caso del alcohol etílico, alcohol isopropílico, etc.

En la segunda etapa, el valor crítico está condicionado por la temperatura mínima necesaria para la descomposición completa de la sal precursora en un tiempo razonable. El análisis termogravimétrico (TGA) de la disolución precursora en las condiciones de proceso es indispensable para definir la temperatura mínima a emplear para la preparación de los electrodos (ver figura 2).

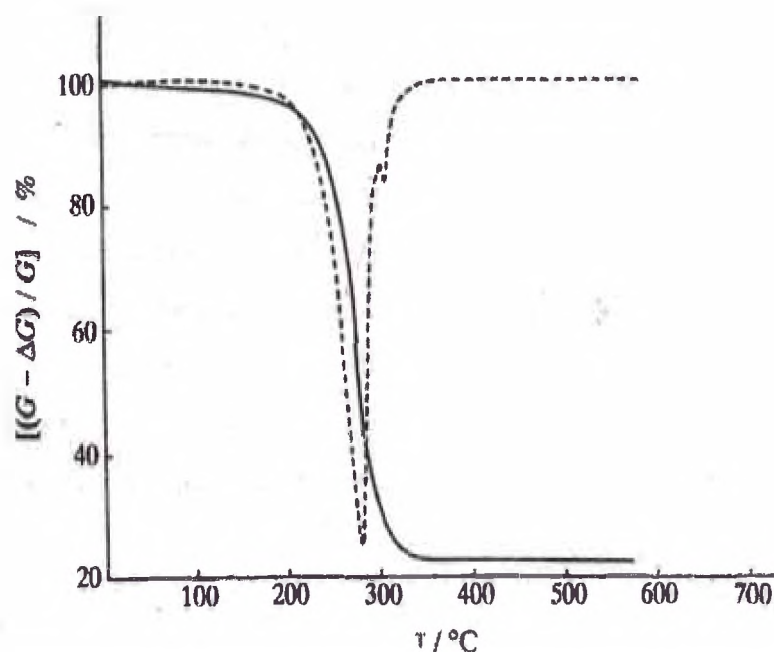


Figura 2. Análisis termogravimétrico de una muestra de Co

El empleo de bajas temperaturas de calcinación favorece la formación de óxidos noestequiométricos, estructura que está relacionada con el comportamiento más electrocatalítico de los electrodos, sin embargo la poca coalescencia de las partículas

formadas conlleva a una estructura de poca estabilidad mecánica y electroquímica; por el contrario, el empleo de temperaturas más altas, aproximadamente entre 500-600 °C condiciona la formación de óxidos más estequiométricos y cristalinos; la calcinación a temperaturas mucho más altas, aproximadamente entre 600-750 °C conduce a la formación de óxidos sinterizados con muy poca área superficial en consecuencia con muy poca actividad catalítica.

En la espinela de cobalto de fórmula Co_3O_4 la relación estequiométrica O/Co es igual a 1.33, esta relación solo se consigue empleando una temperatura de calcinación suficientemente alta, por el contrario la no-estequiometría del óxido está asociada al exceso de oxígeno y se favorece al emplear temperaturas de calcinación bajas. Un modelo para el tratamiento de defectos del estado sólido referida a la compensación de cargas del Co_3O_4 no-estequiométrico es discutida por Formaro y Longhi quienes sostienen que el exceso de oxígeno es compensado por la promoción de los cationes Co^{3+} de la posición octaédrica a un estado de valencia superior (Co^{4+}), excluyendo de este razonamiento a los cationes Co^{2+} , ubicados en posición tetraédrica considerándolos iones “inertes”. En la figura 3 se muestra un gráfico que relaciona las cargas $Q_{\text{Co}^{2+}}/Q_{\text{Co}^{3+}}$ en función a la temperatura de calcinación, obtenido mediante voltametría, el cual proporciona evidencia de la variación de la no-estequiometría con la temperatura.

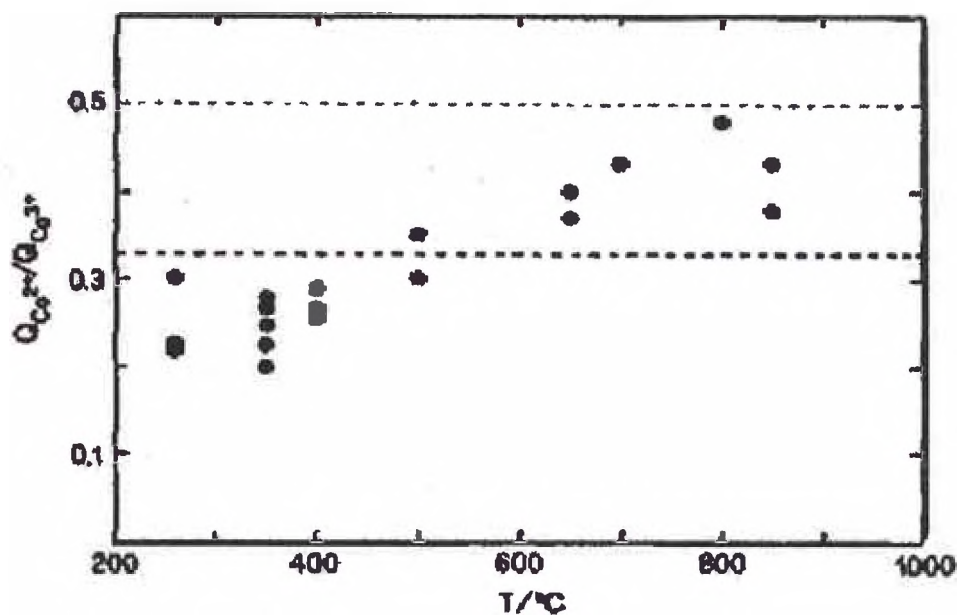


Figura 3. Relación de la carga estequiométrica en función de la temperatura de calcinación (La Rosa Toro, 2008)

Aparte del efecto de la temperatura sobre las características finales del óxido, también es importante mencionar el efecto del entorno iónico en el proceso de cristalización, el cual tiene que ver con el tipo de sal precursora utilizada para su preparación. Como ejemplo se puede señalar que el electrodo de óxido de rutenio (RuO_2) preparado a partir de una sal de nitrato tiene un comportamiento más electrocatalítico que el obtenido a partir de una sal de cloruro empleando la misma temperatura de calcinación para su preparación. De acuerdo a estudios anteriores, realizados sobre electrodos de Co_3O_4 , ha sido posible correlacionar la temperatura de calcinación con el potencial a circuito abierto (E_{ca}) y el perfil de los voltagramas de los diferentes electrodos, observándose que se registra un mayor potencial en los electrodos preparados a menor temperatura de calcinación corroborando la relación temperatura-propiedad electrocatalítica.

3.1.1.2 Electrodo de RuO₂ (Lesley Smart, 1995)

Es un material muy estable en el sentido de que tiene un tiempo de vida muy largo. Es el material del que originalmente se hicieron los ánodos dimensionalmente estables DSA. Típicamente puede formar ánodos activos ya que el metal Ru puede aumentar su número de oxidación. Estos electrodos fueron originalmente desarrollados por la demanda de la industria del cloro; pero pronto fueron empleados como ánodos electrocatalíticos para la oxidación electroquímica de contaminantes en aguas residuales. Presenta adecuada estabilidad bajo condiciones ácidas. Forma óxidos de estructura rutilo

3.1.1.2.1 Estructura Rutilo

Toma su nombre del mineral rutilo, un mineral de óxido de Ti(IV). Se basa en un empaquetamiento hexagonal compacto de los aniones en el que los cationes ocupan la mitad de los huecos octaédricos. Cada átomo de Ti está rodeado de seis átomos de oxígeno (disposición octaédrica) y cada átomo de oxígeno se rodea de tres átomos de titanio (disposición trigonal), de forma que la estructura de tipo rutilo presenta coordinación de 6:3. Esta estructura es la adoptada, entre otros, por el óxido de Sn(IV) o casiderita, el MnO₂, el WO₂ y los óxidos de Ru(IV) e Ir(IV).

3.1.2. Dopado

El dopado de electrodos de óxidos metálicos se utiliza para mejorar sus propiedades fisicoquímicas y electrocatalíticas. Específicamente mediante el dopado es posible obtener mayor conductividad, aumentar el tiempo de vida útil y/o mejorar sus propiedades electrocatalíticas frente a determinada reacción. El catión, que participa como dopante, puede incorporarse a la red cristalina formando una sola fase en forma de disolución sólida, o por el contrario, puede formar una fase distinta dependiendo de su radio iónico. En

este último caso, las fases pueden distribuirse uniformemente o formar fases segregadas dependiendo de la diferencia de densidad y la afinidad entre ellos.

El mejoramiento de la actividad electrocatalítica de los óxidos metálicos, debido a la incorporación del dopante, puede estar relacionado con varios factores, un estudio detallado sería necesario para evaluar la contribución neta de cada uno de ellos.

El Co_3O_4 ha sido extensamente estudiado como electrocatalizador en reacciones de evolución de oxígeno en disoluciones alcalinas, por lo que fijando como base la espinela de cobalto, se han realizado estudios con dopantes de diversa naturaleza. Entre los cationes dopantes utilizados se pueden resaltar los estudios realizados con cobre ($\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$), níquel ($\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$), la de tres componentes $\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{Ni}_z\text{Co}_2\text{O}_4$ entre otros (La Rosa Toro, 2008) , así como con RuO_2 , material electródico tema del presente trabajo.

Los datos de la literatura (L.M. Da Silva, 2000) muestran que el desarrollo en solución alcalina de un electrodo de Co_3O_4 puede ser optimizado introduciendo una pequeña cantidad de RuO_2 , un óxido el cual por sí mismo muestra una pobre estabilidad en solución alcalina.

3.1.3. Método de preparación de electrodos

El estudio de las propiedades físicas, químicas, electroquímicas y electrocatalíticas de los óxidos mixtos metálicos así como de los rendimientos en sistemas industriales, requiere necesariamente adoptar una estrategia en el diseño de los electrodos, la cual es particularmente importante cuando el material activo es obtenido en el estado de polvo policristalino. En la literatura se han reportado diversas soluciones, como óxidos en suspensión en contacto con una fase metálica conductora, impregnación en plásticos grafitados, aglomeración mediante aditivos,

formación de pastillas mezcladas con grafito, depósitos sobre grafito pirolítico, polvos pastillados en parafina, etc. Estas técnicas presentan como inconvenientes, un mal contacto eléctrico entre los granos del propio material, con los aditivos de conductividad y con el soporte metálico, lo que lleva a que cada caso requiera un estudio particular. Un método simple, permite obtener el material directamente como electrodo, por descomposición térmica de sales sobre un soporte inerte, la cual se aplica por impregnación mediante brocha (Brushing).

Puesto que la actividad electrocatalítica está relacionada con el área superficial específica del electrodo, muchos trabajos se han realizado teniendo como objetivo la obtención de óxidos con alto valor de factor de rugosidad (*fr*). Entre los métodos más utilizados para la obtención de electrodos de espinela de cobalto se tiene el de descomposición térmica (DT) utilizando disolución etanólica de nitrato de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ como disolución precursora. En la tabla 1 se muestra la incidencia de la temperatura de calcinación en el factor *fr*. Un mismo precursor puede ser utilizado variando la técnica de aplicación sobre el soporte el cual incidiría en la formación del depósito, entre ellos se tiene la técnica de inmersión (*dip-coating*), impregnación mediante brocha (*brushing*) o mediante pintado en spray (*spray pirólisis*). En cada caso, el valor del área superficial obtenida será muy diferente debido al cual los valores comparativos solo pueden ser coherentes si se utiliza exactamente el mismo procedimiento para todos los electrodos.

Tabla 1. Método de preparación y su efecto en el área superficial

PRECURSOR	PROCEDIMIENTO	PRODUCTO	AREA SUPERFICIAL m²/g
Co(NO ₃) ₂	DT 150 °C, 24h	Co ₃ O ₄	50
Co(NO ₃) ₂	DT 250 °C, 24h	Co ₃ O ₄	32
CoCo ₂ O ₄	DT 250 °C, 24h	Co ₃ O ₄	53
CoCO ₃	DT 250 °C, 24h DT 400 °C, 2h DT 780 °C, 2h	Co ₃ O ₄ Co ₃ O ₄ Co ₃ O ₄	150 19.8 4
Co(NO ₃) ₂	Precipitado. Hidróxido con NH ₃ y DT 400 °C, 8h	Co ₃ O ₄	20

El proceso sol-gel para la fabricación de electrodos de óxidos metálicos fue introducido por Chartier y colaboradores y utilizado por otros investigadores más recientemente, este método utiliza precursores metalo-orgánicos, mediante el cual es posible la obtención de partículas microcristalinas, sin embargo se ha publicado que el incremento de la actividad se multiplica por un factor de 2 para la reacción de desprendimiento de oxígeno, debiendo evaluarse la conveniencia de aplicar la complejidad del método y los beneficios logrados. Finalmente, también se han publicado algunos trabajos para la preparación de electrodos de espinelas utilizando el método de electrodeposición anódica a partir de sales solubles de cobalto y un ligando adecuado, este método ofrece ventajas únicas frente a otros métodos, como la obtención de películas muy delgadas y homogéneas con propiedades químicas y morfológicas específicas, por lo que su aplicación está más relacionada a la obtención de películas con propiedades electrocromáticas y otras destinadas a dispositivos magnetoresistivos.

3.2 REACCIONES ELECTROCATALÍTICAS DE INTERÉS

La producción electrolítica de cloro y las reacciones del oxígeno corresponden a las reacciones electrocatalíticas más estudiadas sobre óxidos metálicos. La producción anódica de cloro constituye una de las aplicaciones tecnológicas más relevantes en electroquímica y con el advenimiento de los electrodos DSA (“*Dimensionally Stable Anodes*”), se ha puesto en evidencia en forma general la función de la electrocatálisis y en particular de los óxidos metálicos. Uno de los principales factores que ha hecho muy atractivos los ánodos DSA además de su estabilidad química y electroquímica, se relaciona con su gran área superficial.

Investigaciones de la reacción de evolución de cloro (RECl) (L.M. Da Silva, 2003) , revelan que esta reacción es fácil de lograr (bajo sobrepotencial). Normalmente la RECl no muestra una dependencia significativa con la naturaleza del material del electrodo. Sin embargo, la cinética de esta reacción puede presentar una dependencia de parámetros como la morfología del electrodo y el pH del electrolito.

La RECl es termodinámicamente desfavorecida ($E_0=1.36\text{V}$ (vs.ERH)) comparada a la reacción de evolución de oxígeno, REO, ($E_0=1.23\text{V}$ (vs.ERH)). Sin embargo, el cloro puede ser producido a partir de una solución acuosa con una alta eficiencia de corriente, especialmente a valores bajos de pH del electrolito, debido al significativo sobrepotencial mostrado por la mayoría de electrodos para la REO.

La mayoría de las investigaciones aplicadas a la RECl están relacionadas con óxidos (puros o mixtos) que tienen la estructura rutilo (por ejemplo RuO_2 , IrO_2 , PbO_2). El número de investigaciones de materiales alternativos que posean otras estructuras cristalográficas (por ejemplo rutilo+espinela) es bastante escasa.

Los óxidos que poseen la estructura espinela tienen la ventaja sobre los óxidos de rutilo de ser mucho más baratos. Ellos presentan, sin embargo, el inconveniente de ser inestables en medio ácido: un requerimiento esencial para la RECl.

Una estrategia para compatibilizar el bajo costo de los óxidos de espinela con su inestabilidad bajo condiciones ácidas es la formación de óxidos de espinela dopados con óxido de rutenio.

3.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

A continuación se plantean los fundamentos de las siguientes técnicas de caracterización electroquímica, como: Voltametría cíclica (VC), Estabilidad electroquímica y la técnica Potencial de óxido-Reducción (ORP).

3.3.1. Voltametría Cíclica

Es una técnica electroquímica versátil y altamente sensible para el estudio del comportamiento de la interfase electrodo-disolución. Mediante esta técnica, se obtiene información sobre los cambios de los estados de oxidación de las especies que conforman el electrodo y la disolución en contacto con su superficie. El voltagrama es un gráfico de potencial corriente el cual se obtiene polarizando el electrodo a estudiar o *electrodo de trabajo* (ET), mediante un generador de señales y potencióstato. La polarización se aplica incrementando el potencial a una determinada velocidad desde un valor inicial a otro final (velocidad de barrido), después del cual se invierte el sentido del barrido de potencial, la diferencia de potencial entre el ET y *electrodo de referencia* (ER) obliga a que fluya una corriente (i) entre el ET y el *contraelectrodo* (CE) para compensar las cargas, la corriente que circula en la celda se registra como respuesta y está relacionado a las características propias de la interfase, electrodo y disolución.

El equipo básico para efectuar estudios voltamétricos se compone de:

- Una célula electroquímica confeccionado en vidrio boro-silicato habilitada con una entrada para gas inerte, capilar de Luggin para el ER, entradas para el CE y el ET.
- Un generador de señal.
- Un potencióstato.

- Un registrador o sistema de conversión A/D

La voltametría tiene la ventaja de proporcionar información sobre los potenciales a los cuales ocurren las transformaciones redox en la interfase, también es posible determinar la reversibilidad de las reacciones y estabilidad superficial relacionada al tiempo de ciclaje; sin embargo mediante esta técnica, no es posible identificar sin ambigüedad el tipo de moléculas que dan lugar a la transferencia de carga; para vencer esta dificultad el sistema electroquímico puede aplicarse a otros equipos espectroscópicos como Raman, IR, UV-Vis, etc. de esta manera se podrá obtener información simultánea con ambos sistemas denominándose técnicas *in situ* los cuales han hecho posible la explicación de muchos mecanismos de reacción complejos.

3.3.2. Estabilidad Electroquímica (tiempo de vida útil)

Uno de los parámetros más importantes en la elección de electrodos, lo constituye su estabilidad, ya que es necesario asegurar que el potencial de electrodo sea estable durante todo el proceso electroquímico. En efecto, el potencial eléctrico, E , de una reacción depende de: el potencial termodinámico E_{th} , el sobrepotencial de reacción η_r (que puede minimizarse actuando sobre la composición o por tratamiento térmico al electrodo), la caída óhmica ($IR = E\Omega$) y la variación del potencial con el tiempo que es sinónimo de inestabilidad E_t , tal que $E = E_{th} + \Sigma\eta + E\Omega + E_t$. La estimación de la “durabilidad” o del tiempo de vida real de un electrodo es muy difícil de obtener a menos que se realicen experimentos extremadamente largos o bien evaluaciones después de largos períodos de utilización, lo cual no se hace normalmente. Sin embargo, se dispone de ensayos acelerados, que si bien es cierto no reproducen exactamente las condiciones de operación, permiten evaluar la estabilidad de un material de electrodo. Su utilidad está directamente relacionada con la pérdida mecánica de la capa activa (erosión), con la formación de óxidos mal conductores derivados de la subcapa o del soporte metálico (pasivación) y con la degradación del

material activo debido al uso, ya sea por modificación anódica de los defectos o por la reducción catódica de la capa de óxidos.

La estabilidad electroquímica o durabilidad del electrodo puede ser definida entonces como el tiempo durante el cual el electrodo mantiene su actividad catalítica dentro de los límites previstos, es por ello que este tipo de test se denomina también tiempo de vida útil. El valor de tiempo de vida útil es un factor fundamental para escalamiento a nivel industrial ya que muchos electrodos con buenas propiedades electrocatalíticas tienen el problema de su escasa estabilidad. El electrodo de grafito es un ejemplo de ello, es muy buen electrocatalizador para la generación de cloro, pero sufre severa corrosión que obliga a su periódica reposición. Los denominados electrodos DSA son especialmente muy estables logrando superar fácilmente las 2000 horas de uso a las densidades de corriente de operación y con un comportamiento electrocatalítico estable.

Un método para evaluar la estabilidad del electrodo es el someterlo a electrólisis anódica en condiciones extremas de densidades de corriente y temperatura. Si se mantiene condiciones galvanostáticas es de esperar que el deterioro del electrodo llegue a afectar el material de soporte elevando su resistencia y por lo tanto el de un potencial. Se considera que una diferencia de potencial de 5V sobre el valor inicial es indicativo de la desactivación del electrodo, por lo tanto que se ha llegado al final de su vida útil.

3.3.3. Potencial de Oxido-Reducción (ORP)

La técnica ORP nos permite determinar la cantidad de especies oxidantes presentes en una disolución, aún cuando no podamos identificar con él, de qué especies oxidantes se trata. La técnica ORP es en realidad un sistema compuesto por tres electrodos: un electrodo de trabajo de platino; un contraelectrodo de plata; y un electrodo de referencia, por lo general un electrodo de plata sumergido en una disolución de KCl 3.5 M saturada con AgCl. El equipo mide la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo,

afectado por las especies oxidantes en la disolución, y el electrodo de referencia.

En una disolución con una concentración de oxidantes exactamente igual a la concentración de agentes contaminantes reductores, la diferencia de potencial generada sería cero. Si agregamos especies oxidantes a la disolución, éstas sustraen electrones de la superficie del electrodo de platino, el electrodo se carga en forma positiva y se establece la diferencia de potencial que será medida contra el electrodo de referencia.

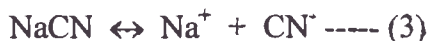
Un aumento en el pH ocasiona una disminución en el valor de ORP. Por ejemplo; a pH 6, el 96.5% del cloro libre en agua está en forma de HClO; mientras que a pH 8, sólo el 10% se encuentra en esta forma.

IV. APLICACIONES

4.1 FUNDAMENTOS DEL CIANURO (La Rosa Toro, 2008)

El **cianuro** es un anión monovalente de representación CN^- . El mismo contiene el grupo cianuro ($:\text{C}\equiv\text{N}:$), que consiste de un átomo de carbono con un enlace triple con un átomo de nitrógeno.

Las sales simples de cianuro, como cianuros de sodio, potasio y calcio, pueden ser disueltas e ionizadas en agua para formar sus respectivos cationes metálicos e iones de cianuro libre:



La solubilidad en agua y el contenido de cianuro relativo del NaCN son 48g/100 mL a 25°C y 53.1%, respectivamente. Por otra parte, los iones de cianuro hidrolizados en agua forman HCN e iones hidroxilo (OH^-), con un incremento correspondiente en el pH:



Siendo el cianuro de hidrógeno un ácido débil, el cual se disocia completamente en agua de la siguiente manera:



$$K_a (25^\circ\text{C}) = 6.2 \times 10^{-10}$$

$$\text{p}K_a = 9.31$$

En la figura 4, se puede observar la extensión de esta reacción de equilibrio como una función del pH. A un valor de $\text{pH} = 9.3$ la mitad del cianuro total existe como HCN y la otra mitad como ión CN^- . Del mismo modo, a pH mayores que 10.2, más del 90% del cianuro total se encuentra como ión CN^- y a pH menores que 8.4, como HCN

Cianuro como HCN (%)

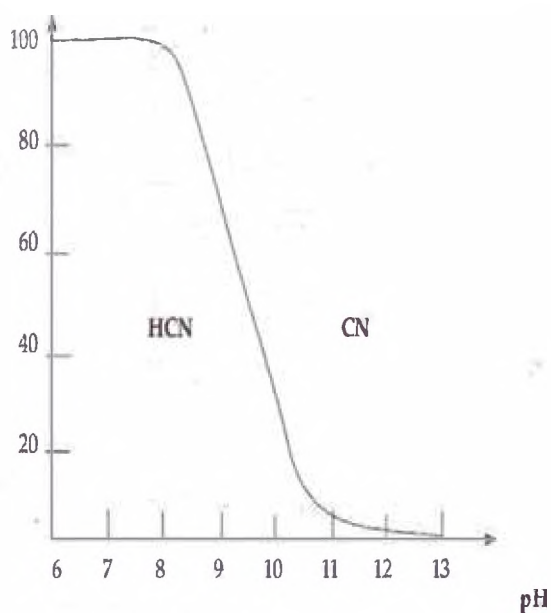


Figura 4. Gráfica pH vs % de CN como HCN

Es importante tener en cuenta que el cianuro de hidrógeno tiene una presión de vapor relativamente alta, 100 KPa a 26°C , por lo cual se volatiliza con rapidez en superficie líquida a condiciones ambientales, causando decrecimiento de la concentración de cianuro en la solución. La velocidad de volatilización depende entonces de la concentración de HCN, en función de la concentración de cianuro total, del pH, del área superficial, de la profundidad de la solución, la

temperatura y de los fenómenos de transporte asociados con la mezcla. Por consiguiente, se prefiere que los sistemas de lixiviación con cianuro sean operados a pH que minimicen las pérdidas de cianuro, manteniéndose si es posible por encima de 10; esto es un factor importante a considerar en los procesos de recuperación de metales por cementación. Por otra parte, se tiene que tanto el cianuro de hidrógeno como el cianuro libre pueden oxidarse formando cianato en presencia de oxígeno y bajo condiciones oxidantes adecuadas, tal y como se muestra en el diagrama potencial vs. pH para el sistema CN-H₂O, observado en la figura 5.

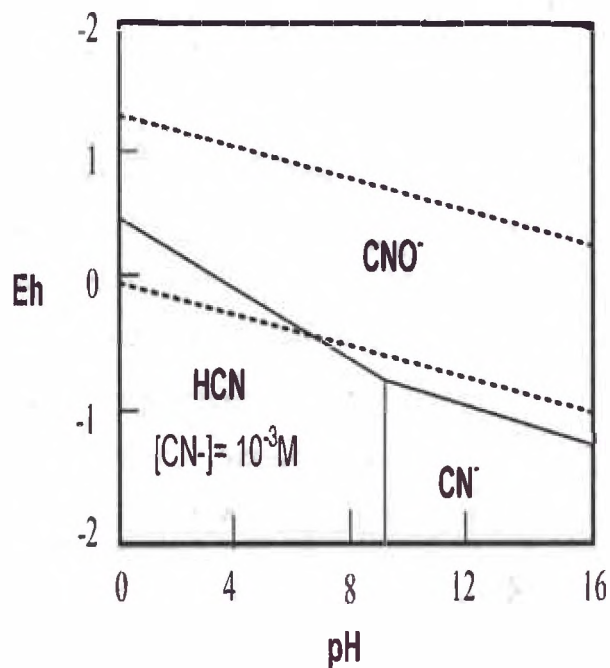
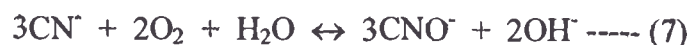


Figura 5. Diagrama potencial vs pH para el sistema CN-H₂O

Las reacciones correspondientes son:



Estas reacciones son indeseables durante la lixiviación ya que reducen la concentración de cianuro libre y las especies de cianuro que se forman no disuelven los metales básicos.

4.2 LOS CIANUROS EN LA INDUSTRIA

El cianuro se utiliza industrialmente desde 1889.

- En el sector industrial, el cianuro se utiliza para producir papel, pinturas, textiles y plásticos.
- Está presente en las sustancias químicas que se utilizan para revelar fotografías. Las sales de cianuro son utilizadas en la metalurgia para galvanización, limpieza de metales y la recuperación del oro del resto de material eliminado.
- El gas de cianuro se utiliza para exterminar plagas (ratas, ratones, lauchas, zarigüeyas etc.) e insectos en barcos, edificios y demás lugares que lo necesiten.
- La minería utiliza para hidrometalurgia el 6% del cianuro utilizado en el mundo, generalmente en solución de baja concentración con agua para extraer y recuperar metales como el oro y la plata mediante el proceso llamado lixiviación, que sustituyó al antiguo método de extracción por amalgamado de metales preciosos con mercurio.
- La industria farmacéutica también lo utiliza, como en algunos medicamentos para combatir el cáncer como el nitroprusiato de sodio para la hipertensión arterial.
- Se utilizan mínimas dosis de cianuro para la confección de pegamentos sintéticos donde existen compuestos semejantes al acrílico.
- El cianuro es además usado en la química analítica cualitativa para reconocer iones de hierro, cobre y otros elementos.
- El cianuro es usado ampliamente en baños de galvanoplastia como agente acomplejante del cinc, de la plata, del oro, el cobre con el objeto de regular el ingreso de iones al ánodo debido a su valor pKa relativamente bajo.
- El ferrocianuro de potasio ($K_3[Fe(CN)_6]$) se utiliza en algunas industrias de la alimentación como la vitivinícola, para la eliminación de los metales pesados que se encuentran en el vino. Estos metales pueden provenir de la propia producción de uva (Pesticidas, derrames, desechos fabriles, etc.) así como también de la maquinaria que se utiliza

provocando enturbiamientos, ya que el mosto y el vino atacan, perducen, carcomen y disuelven los metales. Un alto contenido de metales se precipita al formar compuestos insolubles con ciertas sustancias como el ferrocianuro de potasio, haciéndolo precipitar abruptamente en forma de sales insolubles cuyo sedimento se retira por tamizado simple. El ferrocianuro desarrolla en el vino una acción química compleja dando como resultado la insolubilización y precipitación de los metales (Zn, Cu, Pb, Fe y Mn). El vino con el plomo forma una sal que no puede ser removida por el ferrocianuro, que endulza a la solución.

- Es indispensable en la cementación de aceros, en la producción de nylon, acrílicos, aplicaciones fotográficas, galvanoplastia y la producción de goma sintética. El *Azul de Prusia* (ferrocianuro férrico) de características Hematoxinófilas, una de sus formas industriales, fue descubierto por Dipel y Diesbach en 1704.

4.3 EL CIANURO Y EL PROBLEMA AMBIENTAL (La Rosa Toro, 2008)

4.3.1. Problemas

- Los efluentes mineros contaminan ríos y lagunas, dando origen a conflictos sociales entre las comunidades campesinas y las empresas mineras
- Los vertidos de la industria galvánica contamina principalmente el litoral marino.

Los Cianuros inorgánicos son usados principalmente en la industria galvánica y en la extracción de minerales, y los efluentes generados en estas actividades industriales tienen como característica la presencia de metales pesados formando complejos con el cianuro. El uso intensivo de este compuesto genera grandes cantidades de efluentes y residuos con un alto porcentaje de cianuro, representando un riesgo ecológico debido a su alta toxicidad para la mayoría de formas de vida. Este hecho torna indispensable

un tratamiento adecuado de los efluentes y residuos antes de su descarte final.

Este trabajo de investigación estudia la posibilidad de realizar un tratamiento electroquímico a los efluentes de cianuro con la finalidad de degradar anódicamente el cianuro.

4.3.2. Legislación y Normativas para el control del cianuro

A continuación se presenta la normatividad existente en nuestra legislación peruana, respecto a los niveles de cianuro permitidos en las distintas matrices de aguas, así como los niveles máximos permisibles de emisión para las Unidades minero-metalúrgicas.

Es necesario establecer los Niveles Máximos Permisibles de los elementos contenidos en los efluentes líquidos de la industria minero-metalúrgica con la finalidad de controlar los vertimientos producto de sus actividades y contribuir efectivamente a la protección ambiental.

Tabla 2. Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua de la Categoría 1: Poblacional y Recreacional, según la legislación Peruana DS-002-2008 MINAM

PARÁMETRO	UNIDAD	AGUAS SUPERFICIALES DESTINADAS A LA PRODUCCIÓN DE AGUA POTABLE			AGUAS SUPERFICIALES DESTINADAS PARA RECREACIÓN	
		A1	A2	A3	B1	B2
		Aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento comercial	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado	Contacto primario	Contacto secundario
		VALOR	VALOR	VALOR	VALOR	VALOR
Cianuro Libre	mg/L	0.005	0.022	0.022	0.022	0.022
Cianuro WAD	mg/L	0.08	0.08	0.08	0.08	**

Tabla 3. Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua de la Categoría 3: Riego de Vegetales y Bebida de Animales, según la legislación Peruana DS-002-2008 MINAM

PARÁMETROS PARA RIEGO DE VEGETALES DE TALLO BAJO Y TALLO ALTO		
PARAMETRO	UNIDAD	VALOR
CIANURO WAD	mg/l	0.1

Tabla 4. Niveles máximos permisibles de emisión para las Unidades Minero-Metalúrgicas según la legislación Peruana 011-96-EM/V.M.M (13 de Enero de 1996)

PARÁMETRO	VALOR EN CUALQUIER MOMENTO	VALOR PROMEDIO ANUAL
Cianuro Total (mg/l) *	1.0	1.0

** Se entenderá que para esta subcategoría, el parámetro no es relevante, salvo casos específicos que la Autoridad competente determine

***CIANURO TOTAL**, equivalente a 0.1 mg/l de Cianuro Libre y 0.2 mg/l de Cianuro fácilmente dissociable en ácido

4.3.3. Métodos no electroquímicos en la oxidación de cianuro

Tabla 5. Métodos no electroquímicos en la oxidación de cianuro

OXIDACIÓN	EFFECTIVIDAD DE LA OXIDACION			
	Cianuro Libre	Cianuro WAD	Cianuro SAD	Necesita tratamiento
Bio-oxidación	Sí	Bueno	Sí	Poco
Catálisis	Sí	Sí	No	Poco
Clorinación alcalina	Sí	Sí	No	Sí
Oxígeno	Sí	Sí	No	Sí
Ozono	Sí	Algo	No	Sí
Peróxido de hidrógeno	Sí	Sí	No	Sí
Peróxido de hidrógeno-Cu	Sí	Sí	Algo	Sí
Ácido de Caro	Sí	Sí	Sí	Algo
Dióxido de azufre	Sí	Sí	Sí	Poco
Fotólisis Directa	No	No	Sí	Poco
Ozonización fotolítica	Sí	Sí	Sí	No
Peroxidación fotolítica	Sí	Sí	Sí	No

WAD: Disociable con ácidos débiles

SAD: Disociable con ácidos fuertes

4.4 TRATAMIENTO Y DEGRADACIÓN DE CIANUROS POR OXIDACIÓN

A continuación se describen las técnicas empleadas para la oxidación de cianuros, tales como: Oxidación de Cianuros con peróxido de hidrógeno, con ácido peroximonosulfúrico, por cloración alcalina y electrooxidación.

4.4.1. Oxidación de Cianuros con Peróxido de hidrógeno

Los Peróxidos se utilizan ampliamente en la industria para el tratamiento de cianuro en el proceso de aguas residuales. Cuando está bajo condiciones alcalinas, el cianuro se oxida a cianato el cual es mucho menos tóxico. El cianato formado se hidroliza poco a poco a amoníaco y bicarbonato. Estas aguas tratadas con peróxido de hidrógeno pueden ser descargadas de forma segura después de haber eliminado el amoníaco en caso necesario a través de la recuperación de amoníaco o mediante nitrificación biológica.



El uso de peróxido de hidrógeno para el tratamiento de los residuos altamente concentrados con cianuro es muy eficaz (varios miles de ppm reducidos a menos de 100 ppm). La tasa de eliminación del cianuro con peróxido de hidrógeno varía de horas a minutos, dependiendo de la naturaleza del cianuro (si esta acomplejado o libre), las condiciones de tratamiento (pH y temperatura) y la presencia de otros componentes en las aguas residuales.

En la mayoría de los casos, la velocidad de reacción y el grado de eliminación de cianuro puede ser reforzada por la adición de pocos ppm de catalizadores que consisten en sales de metales solubles, como el cobre (5-10 ppm). Es ventajoso trabajar con un pH de 9-10, justo por encima del pKa de HCN.

4.4.2. Oxidación de Cianuros con Ácido Peroximonosulfúrico

El peróxido de ácido sulfúrico H_2SO_5 es conocido como Ácido de Caro pues lleva el nombre de su inventor Heinrich Caro quien fue el primero que lo preparó en 1898.

El Ácido de Caro es un conocido agente degradador de cianuro muy utilizado para el tratamiento de efluentes provenientes de los procesos de cianuración en la minería del oro y de la plata. Este es fabricado como producto de la reacción exotérmica entre el H_2SO_4 y el H_2O_2 ; de la cual, resulta una solución clara e incolora de una sola consistencia cuyas propiedades físicas se presentan en la Tabla 6. Debido a su inestabilidad, el Ácido de Caro es generado en el mismo punto de uso bajo la siguiente reacción:



Tabla 6. Propiedades Físicas del Ácido de Caro

Ácido de Caro	Propiedades Físicas
Punto de fusión	-30.1 °C
Punto de congelamiento	-22.1 F
Punto de ebullición	< 281 °C(537 F)
Estado físico	Claro, incoloro, aceitoso
Olor	Fuerte
Solubilidad en agua	100%
pH	<1
Densidad	1.7 mg/mL a 25 °C

El Ácido de Caro degrada fácilmente los cianuros WAD y los cianuros libres que provienen de las colas de las plantas en los procesos de extracción de la minería del oro debido a que estos disocian fácilmente a pH 9; este pH resulta porque la adición del Ácido de Caro a las colas disminuye el pH de los valores normales de estos (los cuales varían entre 10.5 y 11.5 debido a la cantidad de álcali utilizado en el proceso de cianuración).

4.4.3. Oxidación por Cloración Alcalina

La clorinación alcalina es un proceso químico que consiste en la oxidación y destrucción del cianuro libre y los complejos de cianuro débiles bajo condiciones alcalinas (pH = 10.5-11.5). El cloro se suministra en forma líquida o gaseosa o bien, como hipoclorito de sodio en forma sólida. Las formas sólidas se preparan en soluciones concentradas previamente a usarse en el proceso de oxidación. El cloro o el hipoclorito pueden también generarse in situ electrolíticamente.

4.4.4. Electrooxidación

Los procesos de Electrooxidación son los más interesantes y sus estudios se remontan a finales del siglo XIX, cuando se estudió la descomposición química de cianuro. La idea básica de estos procesos es la oxidación total (mineralización) o parcial (conversión de la materia orgánica a compuestos más sencillos más fácilmente degradables y menos contaminantes) de la materia orgánica utilizando la corriente eléctrica. Estos procesos están íntimamente relacionados con procesos anódicos. La oxidación se divide en dos:

Directas en este caso el contaminante es oxidado directamente en la superficie del ánodo mediante la generación de oxígeno activo fisisorbido en la superficie del ánodo (radicales hidroxilo $\text{OH}\cdot$ adsorbidos en la superficie del ánodo) u oxígeno activo quimisorbido en la superficie del ánodo (oxígeno en la red del óxido de metal del ánodo MO_{x+1}) El primero de estos procesos, oxígeno activo fisisorbido produce la combustión

completa de los compuestos orgánicos, mientras que el oxígeno activo quimisorbido produce una oxidación parcial de los compuestos orgánicos.

Indirectas La oxidación no ocurre en la superficie del ánodo, en estos casos en el ánodo se generan especies oxidantes como peróxido de hidrógeno, ozono o cloro, proveniente de la oxidación de los cloruros presentes en el agua, que son liberados al agua y son éstos los que realmente oxidan a la materia orgánica presente en el agua.

En el caso de reacciones directas el principal inconveniente viene dado por la reacción de oxidación de agua para generar oxígeno ya que esta reacción tiene lugar sobre el ánodo, teniendo en cuenta que el agua es el disolvente y está en mayor concentración que el contaminante esta reacción se vería favorecida lo que ralentizaría o evitaría la reacción deseada de oxidación de materia orgánica, disminuyendo la eficiencia de la corriente empleada. Esto se puede evitar parcialmente usando ánodos con materiales con un alto sobrepotencial de oxígeno, es decir materiales que necesitan un mayor potencial eléctrico para sobrepasar la energía de activación para la producción de oxígeno molecular. Los materiales más estudiados han sido Pt (1.3 V potencial de formación de oxígeno), PbO₂ (1.9 V), SnO₂ (1.9 V), IrO₂ (1.6 V) y últimamente electrodos de capas de diamante dopado con boro (BDD) sobre distintos materiales conductores como silicio, niobio o titanio donde dependiendo del espesor de la capa de BDD y la cantidad de boro usado como dopante se alcanzan valores de hasta 2.8 V.

4.5 ANTECEDENTES DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS EN LA OXIDACIÓN DE CIANURO

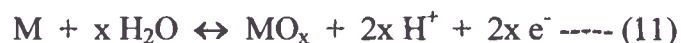
Haciendo una revisión de los distintos materiales anódicos utilizados, tales como el platino y el carbón junto con el grafito. Antiguamente, el principal electrodo usado estaba constituido de grafito, sin embargo éstos sufrían un desgaste intenso al ser usados como ánodos. Esta limitación significaba un alto costo de reposición de material y de energía eléctrica. (M. Yasuda, 1984)

En segundo lugar encontramos los electrodos *Dimensionally Stable Anodes* (DSA), con una alta estabilidad y muy eficientes en la electrooxidación del cianuro, sin embargo, desde el punto de vista económico, no son muy rentables debido a su alto costo. (M.R.V. Lanza, 2002)

Finalmente el presente trabajo aprovecha las propiedades de alta estabilidad de la espinela de cobalto (Co₃O₄) en medio alcalino, así como su bajo costo y su alta disponibilidad, para doparlo con Ru con el objetivo de aumentar sus propiedades electrocatalíticas para la oxidación de cianuro. (A. Stavart, 2001)

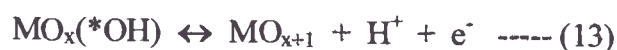
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los procesos electroquímicos de oxidación en la superficie de los electrodos tipo DSA, ocurren a través de la transferencia de átomos de oxígeno de las moléculas de agua de la fase solvente hacia la especie a ser oxidada. Un proceso de transferencia anódica de oxígeno puede ser representado por la ecuación general:

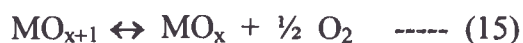


Donde M representa la especie reactiva y MO_x el producto de la reacción (la especie oxidada)

El mecanismo propuesto por (Comninellis, 1998) para los procesos de degradación oxidativa en medio acuoso, en una primera etapa se produce la formación de radicales hidroxilo (*OH) que son adsorbidos en la superficie del electrodo. Para el caso de electrodos del tipo DSA, el revestimiento representado por MO_x forma especies activadas MO_{x+1} a partir de la descarga anódica de moléculas de agua, seguida por las siguientes ecuaciones:



La especie MO_{x+1} , altamente reactiva, es responsable de la oxidación de la especie electroactiva y del desprendimiento de oxígeno con una regeneración del revestimiento, en un proceso competitivo, como a continuación se describe:



Para el caso del cianuro CN^- como especie contaminante, se debe sustituir R por CN, en la ecuación anterior pasando a ser expresada como:



Según (Lanza, 2001) quién estudió la eficiencia de los electrodos DSA: Ti/RuO₂ y Ti/Co₃O₄ en la electro-oxidación de cianuro libre, el electrodo Ti/RuO₂ es menos catalítico para la REO (Reacción de Evolución de Oxígeno) y muestra un mejor desarrollo en la electro-oxidación de cianuro libre. Desde el punto de vista de costo, una estimación basada en el consumo de energía eléctrica, mostró que la oxidación electroquímica es 5.5 veces más barata cuando se compara con el tratamiento químico usando una solución de hipoclorito de sodio al 12% para la oxidación de un kilogramo de cianuro.

En la figura 6 son representados los perfiles de las corrientes cinéticas de los dos electrodos DSA, materiales de estudio de (Lanza, 2001), donde se indica que el electrodo DSA-O₂ (Ti/IrO₂) es más catalítico para una reacción de evolución de oxígeno, en presencia de iones cianuro, que el electrodo DSA- Cl₂ (Ti/RuO₂)

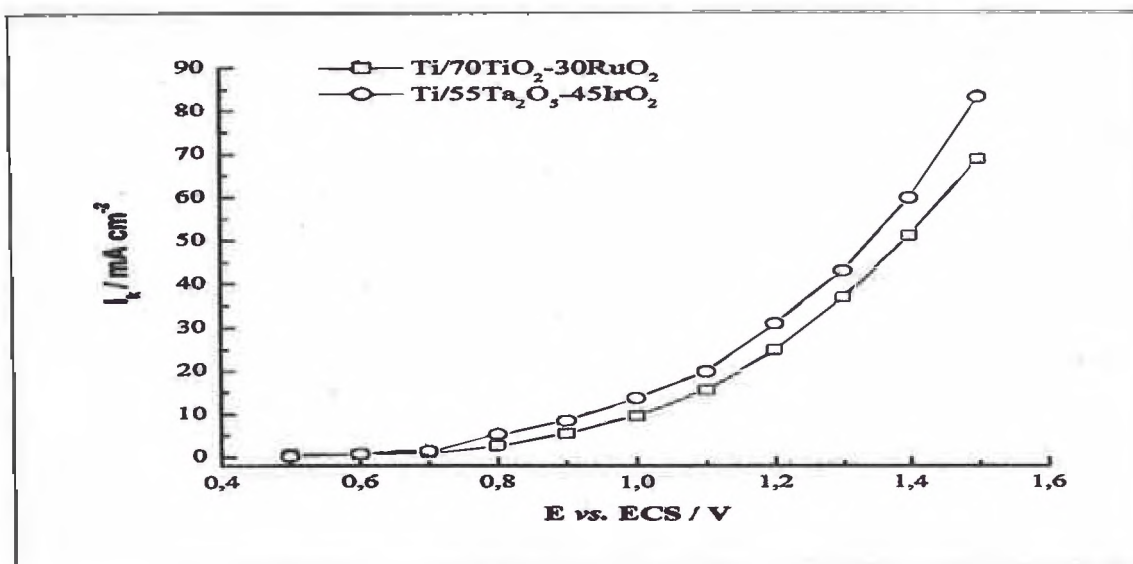
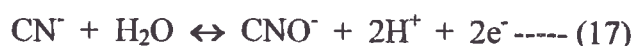


Figura 6. Perfiles de las corrientes cinéticas para una reacción de desprendimiento de oxígeno (Lanza, 2001)

Un estudio de la eficiencia de los electrodos Ti/RuO₂ . Ti/IrO₂ en la oxidación electroquímica de los iones cianuro utilizando una electrolisis a potencial constante, produjo una serie de curvas de decaimiento de la concentración de iones cianuro en función del tiempo de electrolisis. En las figuras 7 y 8 son representados los perfiles de concentración de cianuro en función del tiempo de electrolisis para los electrodos Ti/RuO₂. Ti/IrO₂

A partir de estas dos figuras los dos revestimientos representarán una buena eficiencia de oxidación de cianuro, reduciendo una concentración de aproximadamente 130 mg/l a valores próximos de 5 mg/l en un periodo de 12 horas manteniéndose intactos.

Según el mecanismo propuesto, un decaimiento de la concentración de cianuro es una consecuencia de la transferencia de átomos de oxígeno del agua, la fase solvente, formando un producto de oxidación. En términos generales, un proceso de electro-oxidación de cianuros en medio acuoso puede ser representado por la siguiente ecuación:



Esa transferencia de átomos de oxígeno, a través de los electrodos tipo DSA, ocurre a partir de la desactivación del electrodo, seguido por la ecuación:

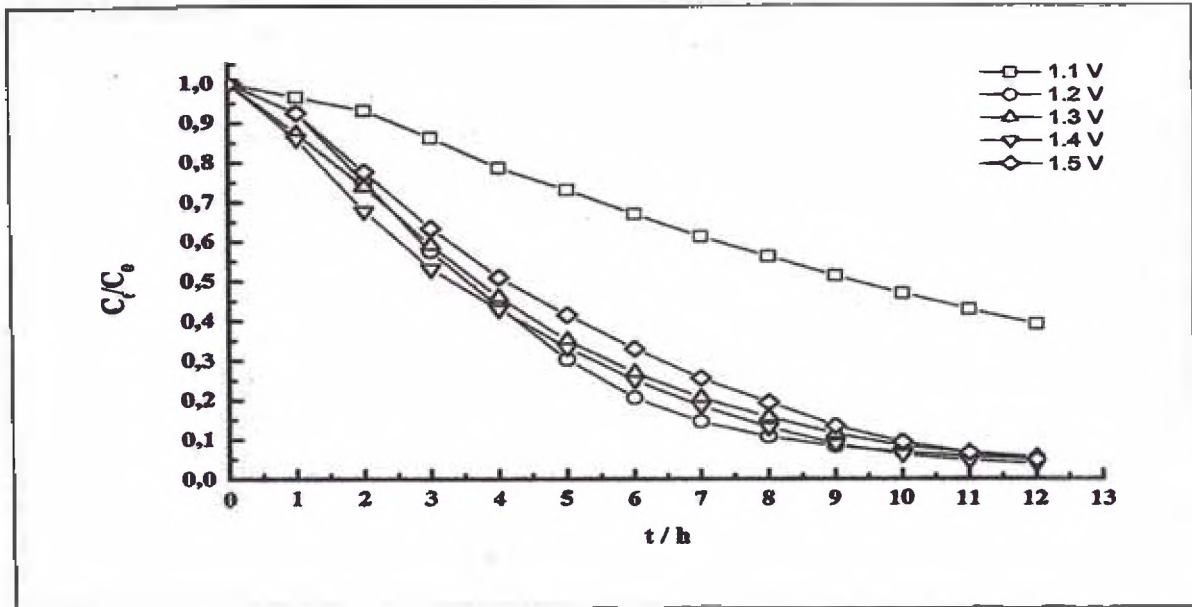


Figura 7. Decaimiento de la concentración normalizada de cianuro en función del tiempo de electrolisis usando un electrodo de Ti/RuO₂ (Lanza, 2001)

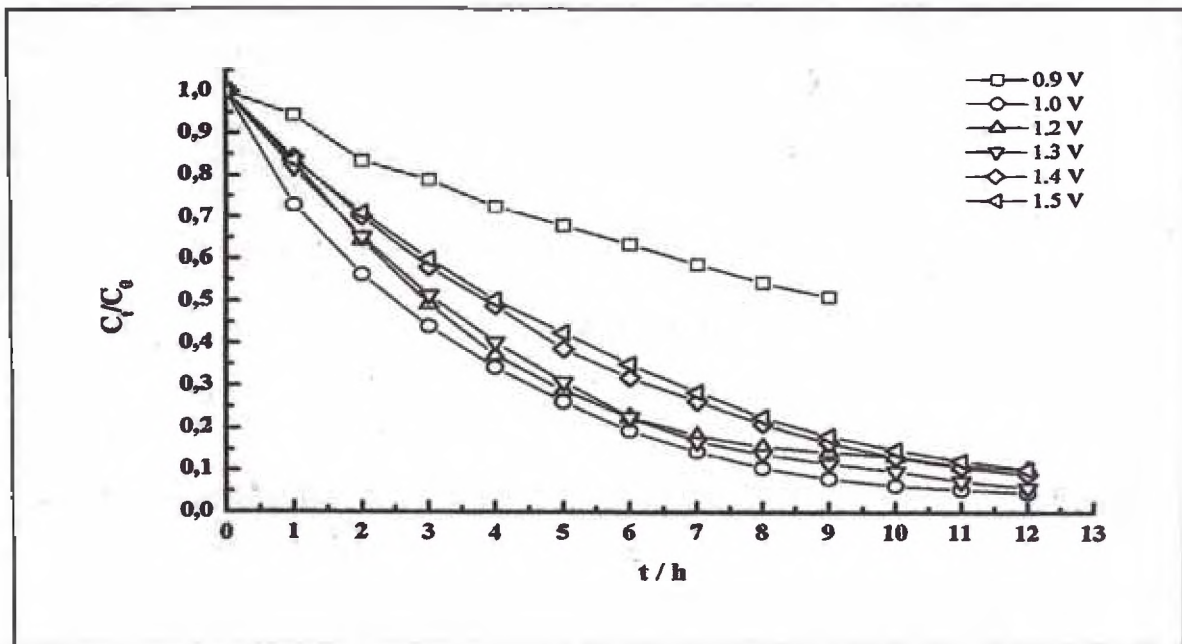


Figura 8. Decaimiento de la concentración normalizada de cianuro en función del tiempo de electrolisis usando un electrodo de Ti/IrO₂ (Lanza, 2001)

A partir de estas figuras se observa que para un electrodo Ti/RuO₂, su proceso electrolítico presenta un incremento en la tasa de remoción de cianuro entre 1.1 y 1.2 V vs. ECS. Para el caso del electrodo de Ti/IrO₂, se observa el mismo comportamiento pero en otro rango de potencial entre 0.9 y 1.1 V vs. ECS. Además de estos valores de potencial, una tasa de remoción de cianuro, aumenta proporcionalmente con un aumento del potencial aplicado. Este comportamiento puede ser visualizado a través de las constantes de velocidad (K_{CN}) para cada electrodo a diferentes potenciales aplicados (Figura 9).

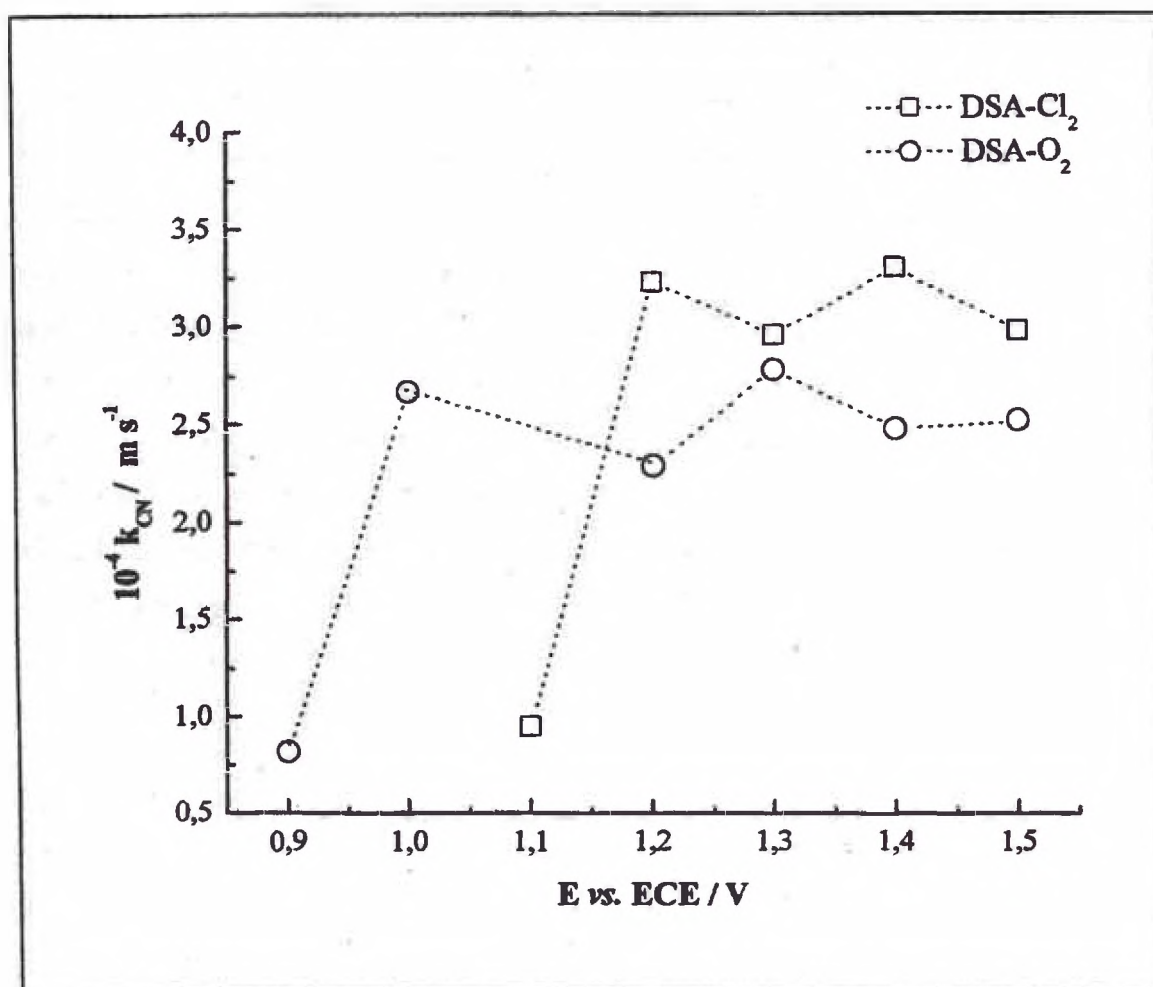


Figura 9. Comportamiento de la constante de velocidad de la reacción de oxidación de cianuro en función al potencial aplicado para los electrodos DSA (Lanza, 2001)

A partir de esta figura en el rango de potencial de 1.2 – 1.5 V, el electrodo de Ti/RuO₂ es más catalítico para el proceso de oxidación de cianuros que el electrodo de Ti/IrO₂, en la siguiente proporción: $K_{CN}^1 = 1.3K_{CN}^2$

5.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Previo al proceso de preparación de los electrodos se debe realizar un análisis termogravimétrico de la sal precursora a utilizar cuyo resultado sirve para definir la temperatura de tratamiento. La figura 10 muestra el TG y DTG de la sal Co(NO₃)₂·6H₂O. El sector de temperatura que se encuentra en el rango de 30 a 90 °C (sector A) corresponde a la volatilización del agua no enlazada químicamente. A partir de 90° hasta 220 °C (sector B) se desprende el agua químicamente unida, en este rango de temperaturas se pierde el 37% de la masa coincidiendo con la estequiometría del Co(NO₃)₂·6H₂O. A partir de 220 °C (sector C) la sal de cobalto inicia un proceso de descomposición que termina aproximadamente a 275 °C perdiendo hasta el 63% de su masa, el producto de la descomposición es una espinela de cobalto. Para la obtención de un óxido con mejores características de conductividad y actividad es deseable calcinar utilizando la temperatura más baja posible. De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico mostrada en la figura 10 se debe seleccionar una temperatura de tratamiento de 350 °C.

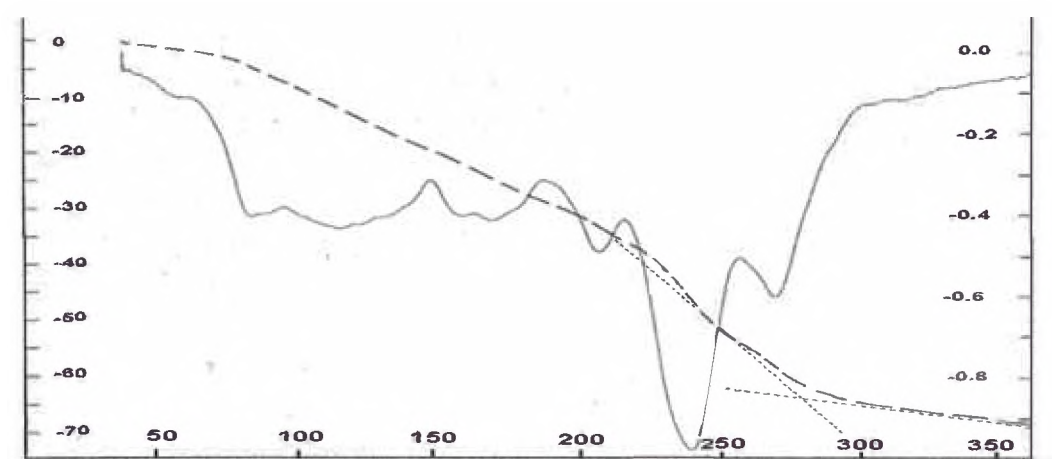


Figura 10. Termogravimetría de Co(NO₃)₂·6H₂O 1) TG - - - 2) DTG

(La Rosa Toro, 2008)

5.2 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

**Tabla 7. Principales picos por Rayos X del Co_3O_4 , RuO_2 y sus mezclas
(L.M. Da Silva, 2000)**

Main X-ray peaks of Co_3O_4^a , RuO_2^b and mixtures

RuO_2 (mol%)	2θ (experimental)	d (nm)		$(I/I_0) \times 100$	
		Experimental	Theoretical	Experimental	Theoretical
100	27.9	3.1920	3.1700	100	100
	35.0	2.5550	2.5500	(+) ^c	50
	54.2	1.6900	1.6850	57	30
90	28.0	3.1780	-	100	-
	35.3	2.5408	-	(+) ^c	-
	54.4	1.6825	-	46	-
80	28.2	3.1550	-	100	-
	35.5	2.5245	-	(+) ^c	-
	54.8	1.6738	-	45	-
30	36.8	2.4421	-	100	-
	59.1	1.5585	-	41	-
	65.0	1.4321	-	36	-
20	36.8	2.4381	-	100	-
	59.3	1.5567	-	42	-
	65.2	1.429	-	39	-
10	36.8	2.4410	-	100	-
	59.2	1.5578	-	29	-
	65.1	1.4300	-	32	-
0	36.8	2.4368	2.4374	100	100
	59.4	1.5540	1.5558	43	32
	65.2	1.4286	1.4291	39	38

^a Co_3O_4 (see [13]).

^b RuO_2 (see [14]). For RuO_2 contents in the 40–70 mol% range, X-ray diffractograms reveal the oxide mixtures to be amorphous.

^c (+) signifies overlap with metallic titanium peak.

La Tabla 7 muestra las posiciones de los picos experimentales, las distancias interplanares y la relación I/I_0 junto con los valores teóricos (JCPDS VALUES

ASTM standards), mientras que los difractogramas representativos de los electrodos con alto porcentaje en RuO_2 y Co_3O_4 se muestran en la Fig. 11

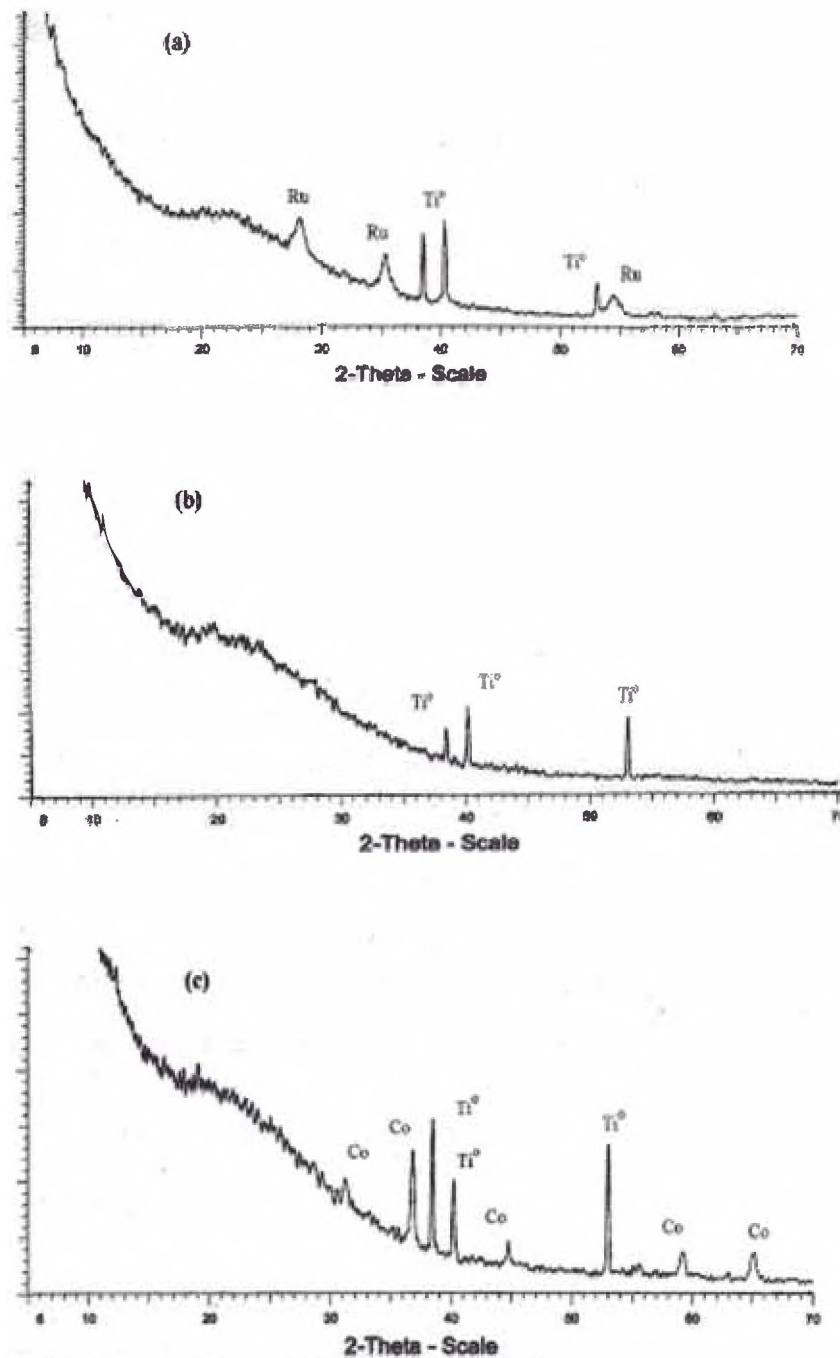


Figura 11. Difractogramas representativos de: (a) 90% mol RuO_2 ; (b) 50% mol RuO_2 + 50% mol Co_3O_4 ; (c) 90% mol Co_3O_4 (L.M. Da Silva, 2000)

Los parámetros experimentales de los electrodos puros en RuO_2 y Co_3O_4 , así como los electrodos con un alto porcentaje de estos componentes están de

acuerdo con los valores de referencia, indicando que las **crystalitas** son bastante homogéneas sin distorsión de la celda unitaria debido a la no-estequiometría del óxido. Las composiciones de los electrodos con un alto porcentaje de uno de estos componentes ($\geq 70\%$ mol RuO_2 o Co_3O_4) solo muestran picos característicos de los óxidos puros con un despreciable desplazamiento de los valores de la distancia interplanar el cual puede ser atribuido a la dispersión experimental. El hecho de que en los electrodos con un alto porcentaje de estos componentes no presente picos característicos de los otros componentes (no despreciables) es probablemente debido a la alta naturaleza amorfa de los electrodos.

Comparado con los componentes puros, los difractogramas de los electrodos de los óxidos mixtos exhiben picos más anchos de baja intensidad lo cual sugiere una menor cristalinidad de los electrodos de los óxidos mixtos. Los difractogramas de los electrodos con una composición de 40-70% mol RuO_2 demostraron una estructura amorfa de la capa del óxido mostrando que a composiciones intermedias la sinterización de la cristalita es bastante pobre y probablemente tiene un área mucho más alta que los electrodos con un alto porcentaje en un componente dado. Este resultado es consistente con los valores bastante diferentes de los parámetros cristalográficos (Ver tarjetas ASTM 21-1172 (RuO_2) y 43-1003 (Co_3O_4)) lo cual sugiere una baja probabilidad de interacción entre las estructuras rutilo y espinela llevando u originando una solución sólida

5.3 CARACTERIZACIÓN SEM

La Figura 12 muestra algunas micrográficas representativas SEM. Mientras que los electrodos de Co_3O_4 puro muestran poca rugosidad y una morfología compacta (Fig. 12a) la sustitución gradual de este componente con RuO_2 causa un incremento significativo en rugosidad del electrodo hasta un 30% mol RuO_2 (Fig. 12b). Una comparación de ambas micrográficas muestra que los óxidos mixtos son más finamente divididos comparados con los óxidos puros. Para electrodos con un porcentaje mayor al 50% mol RuO_2 los cambios son menos

pronunciados y la morfología del material del electrodo es muy similar a la electrodo de Ti/RuO₂ puro.

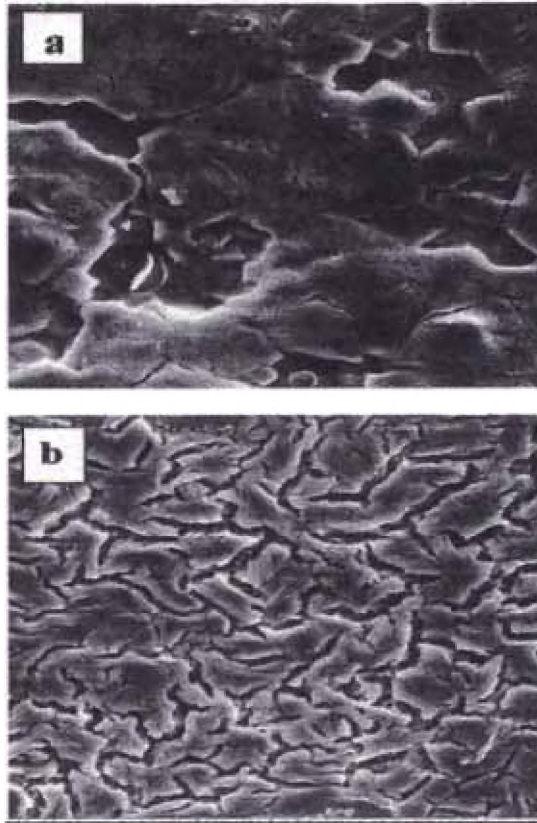
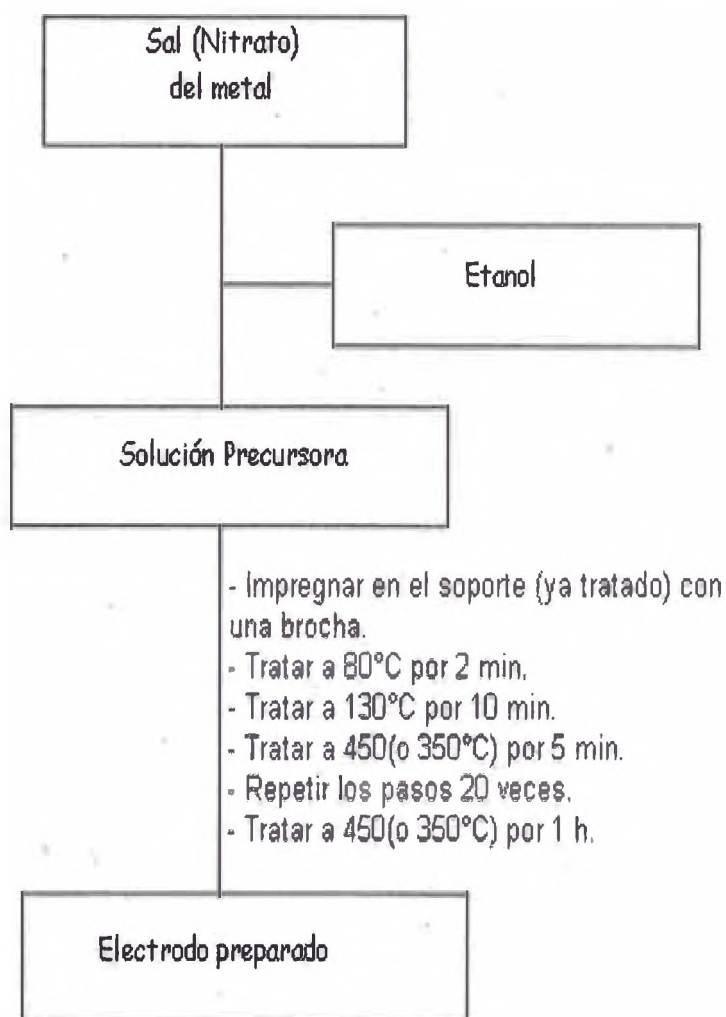


Figura 12. Imágenes SEM de composición nominal, RuO₂ (x) + Co₃O₄ (1-x):
(a) x=0; (b) x=0.3 (L.M. Da Silva, 2000)

VI. APORTE EXPERIMENTAL

En base a los resultados obtenidos como parte de mi Proyecto de Tesis I y II: “Fabricación y Caracterización de Electrodo de Espinela de Cobalto dopados con óxido de Rutenio” se tomó como base del presente trabajo de investigación, razón por la cual, a continuación se detalla los pasos seguidos en la elaboración de estos electrodos, su caracterización electroquímica, así como algunas pruebas que se le realizaron:

6.1 DIAGRAMA GENERAL DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE LOS ELECTRODOS POR EL MÉTODO DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA MEDIANTE IMPREGNACIÓN CON BROCHA



6.2 FABRICACIÓN DE ELECTRODOS

Para la fabricación de electrodos se siguió el siguiente procedimiento:

- Preparación y acondicionamiento del soporte.
- Aplicación de la disolución precursora.

6.2.1. Preparación y acondicionamiento del soporte

El soporte utilizado para los diferentes electrodos fue de metal de titanio, los cuales fueron usados para la caracterización electroquímica y para las pruebas de oxidación electroquímica. El soporte fue desengrasado con acetona, seguido por un tratamiento químico en HCl concentrado caliente por 30 minutos y ácido oxálico caliente al 10%(W/W) por 30 minutos. Al final del tratamiento químico, los soportes fueron lavados con agua Millie-Q y secados a 130°C. Este tratamiento produce una superficie rugosa y libre de óxidos, apropiada para el anclaje de los óxidos.

6.2.2. Aplicación de la disolución precursora

i) Electrodo de Ti/Co_3O_4 :

La solución precursora fue preparada disolviendo la sal $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en etanol absoluto. La formulación de la disolución precursora se observa en la Tabla 8.

Tabla 8. Disolución precursora para la preparación del electrodo Ti/Co_3O_4

Electrodo	Formulación para 10 ml de disolución
Ti/Co_3O_4	1.4551 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

La aplicación de la disolución precursora se realizó utilizando una brocha (previamente lavada en etanol y luego secada) humedeciendo la superficie del soporte. Las etapas seguidas fueron las siguientes:

- Impregnación de la solución
- Secado a aproximadamente 80°C por 2 min.
- Tratamiento térmico a 130°C por 10 min.
- Tratamiento térmico a 350°C por 5 min. Enfriado a temperatura ambiente y repetición del proceso a partir del primer paso.

Culminada la aplicación de 20 capas de la disolución precursora en la superficie del soporte de Ti, según los pasos descritos anteriormente, se realizó un tratamiento térmico final a 350°C por 1h. con la finalidad de posibilitar la descomposición total de las sales precursoras y homogenizar el óxido formado. La temperatura elegida de 350°C para la formación del óxido en la superficie del soporte de Ti fue tomada de la referencia (La Rosa Toro, 2008) , en la cual se desarrolló el análisis termogravimétrico (ATG) de la solución precursora.

Tabla 9. Masa de óxido depositado sobre soporte de Ti: 20 capas de depósito

Electrodo	Soporte	Peso inicial(g)	Peso final(g)	Masa de óxido depositado(mg)
Ti/Co ₃ O ₄	Lámina de Ti	0.2048	0.2068	2.0

ii) Electrodo de RuO₂(x) + Co₃O₄(1-x):

La disolución precursora usada en la preparación de electrodos de espinela de cobalto dopado de rutenio, fue preparada mezclando las soluciones precursoras de nitrato: Co(NO₃)₂.6H₂O en etanol absoluto + Ru(NO₃)₃ en

etanol absoluto. El $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ fue preparado a partir de la sal $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, por la precipitación de $\text{Ru}(\text{OH})_3$ con NH_4OH , después lavado con abundante agua fría y finalmente disuelto en HNO_3 conc. 1:1 (v/v). En la Tabla 10 se muestra los valores de concentración de las disoluciones precursoras.

Tabla 10. Disolución precursora para la preparación de los electrodos $\text{RuO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$

Electrodo	Relación Nominal Ru/Co	Formulación para 2 ml de disolución
$\text{RuO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$	0.02	0.2906 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0030 g $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
$\text{RuO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$	0.04	0.2906 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0060 g $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
$\text{RuO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$	0.06	0.2906 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.0090 g $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

La aplicación de la disolución precursora se realizó utilizando el mismo procedimiento que en el electrodo sin dopar de espinela de cobalto.

Tabla 11. Masa de óxido depositado sobre soporte de Ti: 20 capas de depósito

Electrodo	Soporte	Peso inicial(g)	Peso final(g)	Masa de óxido depositado(mg)
RuO ₂ + Co ₃ O ₄ (2%)	Plancha de Ti	0.2800	0.2820	2.0
RuO ₂ + Co ₃ O ₄ (4%)	Plancha de Ti	0.2750	0.2770	2.0
RuO ₂ + Co ₃ O ₄ (6%)	Plancha de Ti	0.2555	0.2575	2.0

6.3 CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS

Las técnicas electroquímicas, para la caracterización de materiales, son herramientas valiosas para la obtención de información sobre el comportamiento de transferencia de electrones, fenómenos de óxido reducción, propiedades electrocatalíticas y el mecanismo de reacción relacionado a determinadas reacciones. La interpretación de los resultados, en el caso de los electrodos de óxidos metálicos, es mucho más complicada que la de electrodos metálicos debido a su heterogeneidad morfológica, estructural y de composición química; sin embargo el estudio comparativo de la modificación de sus propiedades asociado a la incorporación de otros metales, mediante el dopado, puede mostrar mejoras en sus propiedades.

La caracterización electroquímica de los electrodos se realizó empleando la técnica de voltametría cíclica (VC):

6.3.1. Caracterización mediante Voltametría Cíclica

Las mediciones voltamétricas se realizaron utilizando un equipo AUTOLAB. Se obtuvieron los voltagramas correspondientes a los electrodos preparados Ti/Co₃O₄ y Ti/RuO₂+ Co₃O₄ (2, 4 y 6%), para los cuales se utilizó una celda de tres electrodos, empleando un alambre de platino como contraelectrodo y electrodo de referencia de Ag/AgCl en una disolución 0.5 M de NaOH y atmósfera inerte. La velocidad de barrido empleada fue de 50mVs⁻¹. La finalidad de este procedimiento fue acondicionar la superficie del electrodo oxidándolos a sus estados más estables y obtener voltagramas estabilizados y reproducibles. El área geométrica utilizada fue de 2 cm².

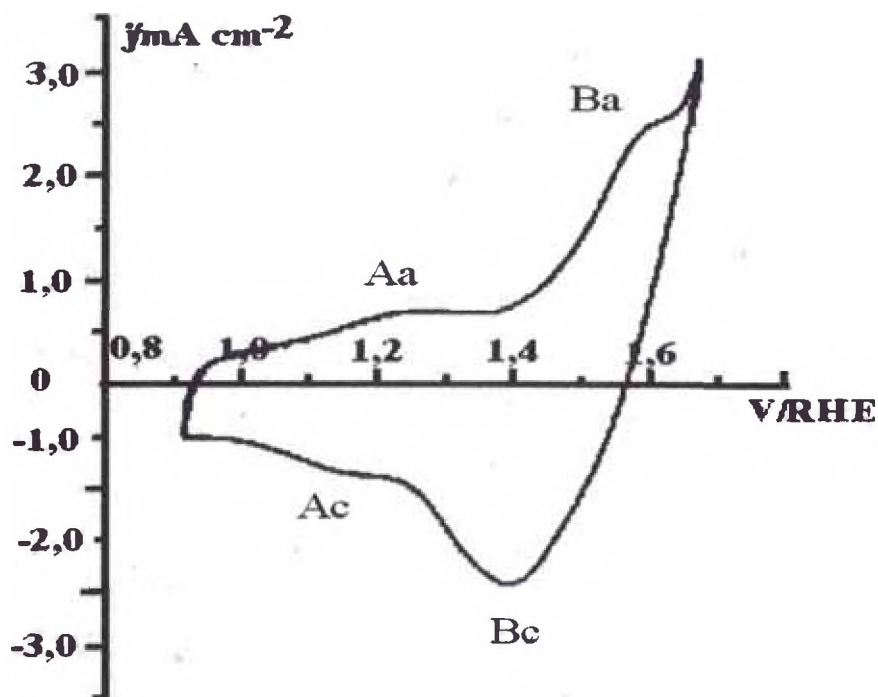


Figura 13. Voltametría cíclica estabilizada del electrodo Ti/Co₃O₄ en 0.5M NaOH, y velocidad de barrido de 50 mV/s

En la figura 13 se muestra el voltagrama estabilizado del electrodo de espinela de cobalto, Ti/Co₃O₄ en el rango de potencial entre 0.9 y 1.67 V. utilizando un electrodo reversible de hidrógeno (ERH), como electrodo de referencia. El gráfico nos muestra un perfil voltamétrico característico, el cual puede ser considerado como la “huella digital” de los electrodos de espinela de cobalto.

En el voltagrama se puede observar, durante el barrido anódico, la presencia de dos picos de oxidación, el primero ubicado a un potencial de 1.22 V (Aa) y el segundo a un potencial más anódico y de mayor intensidad, a 1.55 V (Ba), ambos picos poseen sus correspondientes picos de reducción a 1.18 V (Ac) y 1.4 (Bc) respectivamente. Los referidos picos pueden relacionarse a dos procesos de oxidación-reducción atribuido al cambio de estado de oxidación de los óxidos de cobalto. El primer pico puede relacionarse con la transformación de Co(II) ↔ Co(III), y el segundo a la transformación de Co(III) ↔ Co(IV) respectivamente. Sin embargo la asignación del primer proceso redox (A) es algo ambiguo y se ha asociado a las siguientes reacciones:



El segundo proceso redox (B) se puede asociar a la siguiente reacción:



La intensidad de este segundo pico, Co(III)/Co(IV), respecto al par redox Co(II)/Co(III), es de mayor interés debido a su mayor intensidad de corriente y a su participación en el mecanismo de reacción de desprendimiento de oxígeno.

A partir de las figuras 14, 15 y 16 se observa como varían los voltagramas de la espinela de cobalto conforme se le añade Ru en la superficie. Se puede

notar que los picos de las transiciones Co (II/III) y Co (III/IV) se vuelven más definidos y notorios, esto debido a la formación de una capa conductora de $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, lo cual produce un incremento en la conductividad eléctrica intrínseca de la espinela (semiconductor tipo-p) y además previene la formación de la capa aislante de TiO_2 .

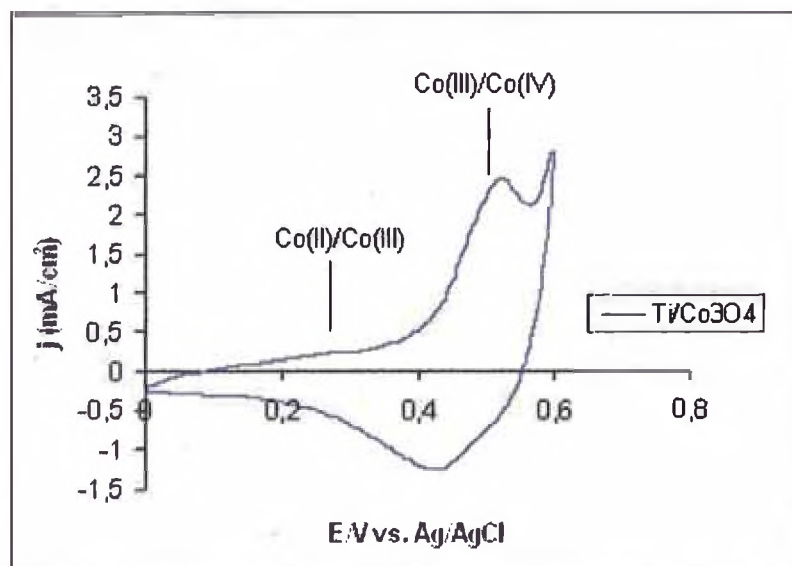


Figura 14. Voltametría cíclica del electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ en 0.5M de NaOH, velocidad de barrido (v)= 50mVs^{-1}

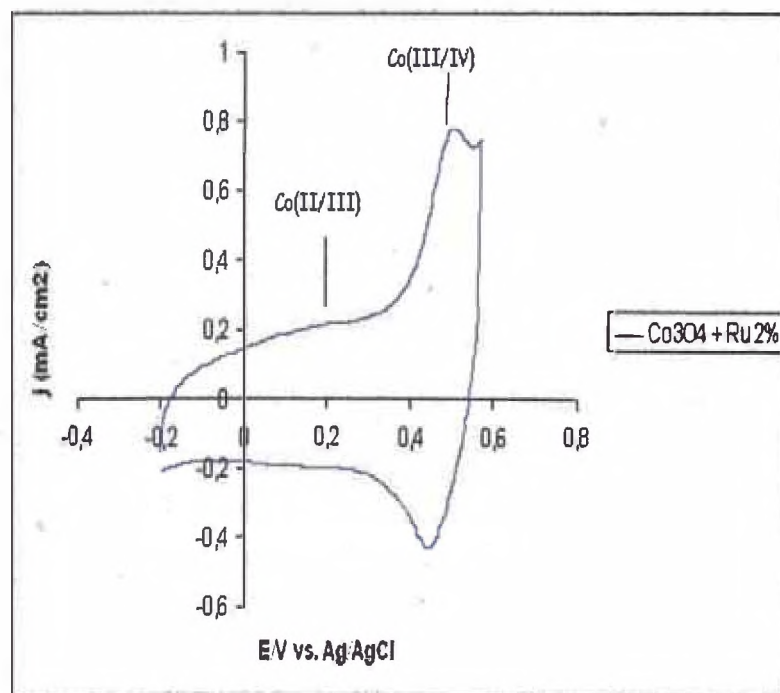


Figura 15. Voltametría cíclica del electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Ru } 2\%$ en 0.5M de NaOH, velocidad de barrido (v)= 50mVs^{-1}

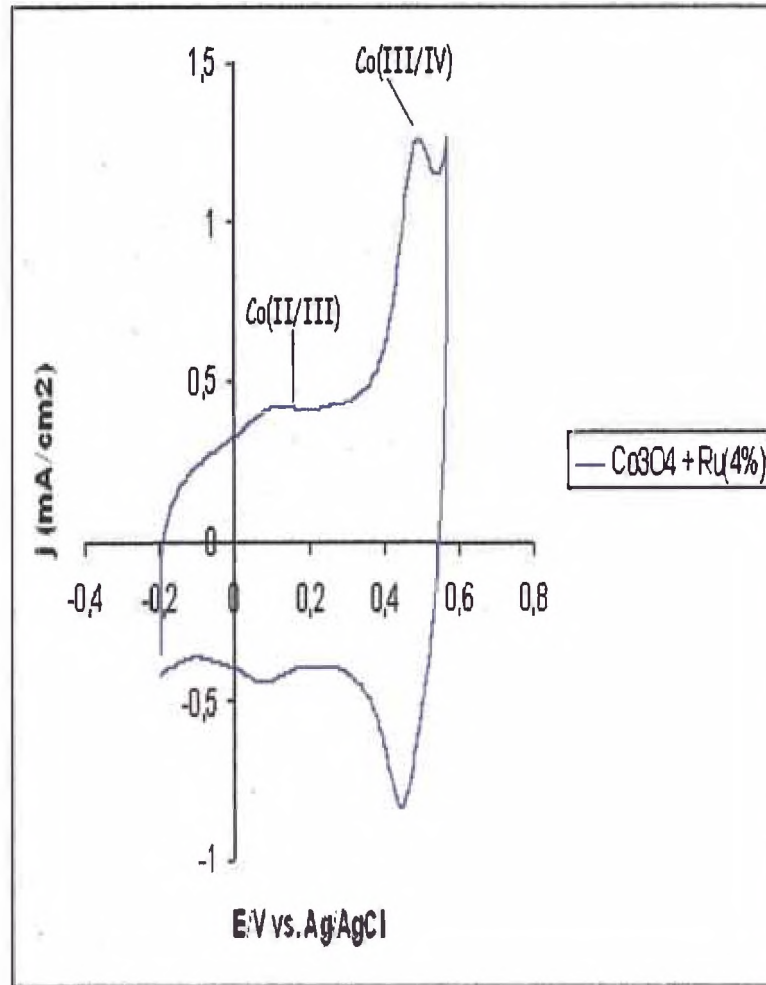


Figura 16. Voltametría cíclica del electrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Ru } 4\%$ en 0.5M de NaOH , velocidad de barrido $(v) = 50\text{mVs}^{-1}$

En la figura 17 (Voltograma de la espinela de Co dopada al 6% con Ru) se observa claramente que los picos corresponden a las transiciones Ru (II/III) , Ru (III/IV) y Ru (IV/V) , es decir, los picos propios de la espinela de cobalto ya no aparecen; lo cual nos puede indicar que el Ru se encuentra en casi toda la superficie, ya que la Voltametría cíclica solo nos proporciona información acerca de la superficie del electrodo

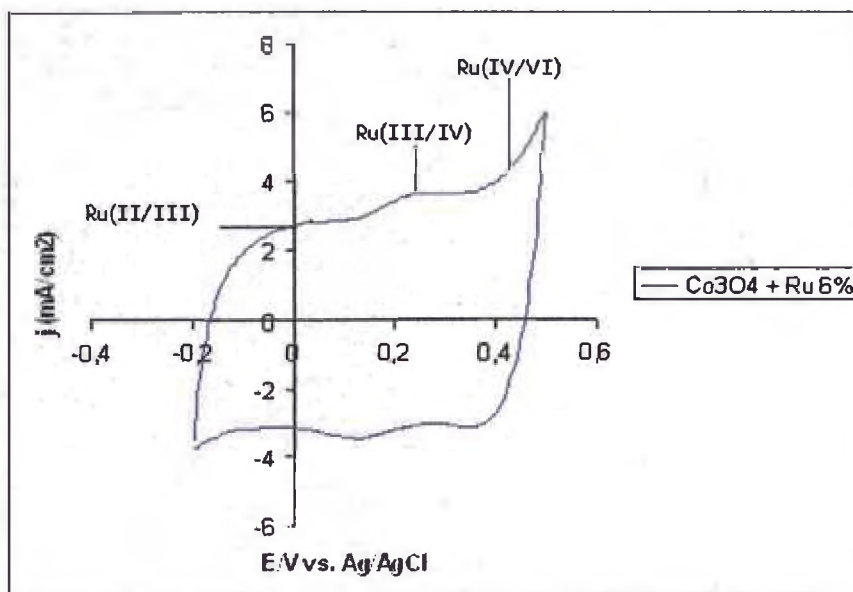


Figura 17. Voltametría cíclica del electrodo de Ti/Co₃O₄ + Ru 6% en 0.5M de NaOH, velocidad de barrido (v)= 50mVs⁻¹

6.4 PRUEBA DE ESTABILIDAD DE LOS ELECTRODOS

Cualquier electrodo utilizado para la oxidación- eliminación de moléculas orgánicas debe presentar, además de un sobrepotencial de oxígeno elevado y una buena respuesta electroquímica, una gran estabilidad en las extremas condiciones anódicas de trabajo. La reacción utilizada para poner de manifiesto la estabilidad del electrodo fue la reacción de formación de cloro a temperatura ambiente y a pH 5.8. A este valor de pH el electrodo fue sometido a una intensidad de corriente de 1.0 A. La pérdida de masa de los electrodos fue monitoreada en el tiempo. La prueba de estabilidad se llevó a cabo en un recipiente con 150 mL de disolución de NaCl al 6% (Figura 18).



Figura 18. Celda utilizada para llevar a cabo la prueba de estabilidad

En las Tablas 12 y 13 se presenta la pérdida de masa frente al tiempo, de los electrodos objetos de estudio, en una disolución de NaCl 6% a pH 5.8.

Tabla 12. Pérdida de masa frente al tiempo para un electrodo de Ti/Co₃O₄ en NaCl 6% durante 24 horas a 0,5 A/cm²

Electrodo	Pérdida de masa/ mg	Porcentaje de pérdida de masa
Co ₃ O ₄	0.1155	56.2
RuO ₂ + Co ₃ O ₄ (2%)	0.0500	17.7
RuO ₂ + Co ₃ O ₄ (4%)	0.0081	2.9
RuO ₂ + Co ₃ O ₄ (6%)	0.0008	0.3

Tabla 13. Pérdida de masa frente al tiempo para un electrodo de Ti/Co₃O₄ en NaCl 6% durante 43 horas a 0,5 A/cm²

Electrodo	Pérdida de masa/ mg	Porcentaje de pérdida de masa
Co ₃ O ₄	0.2000	97.3
RuO ₂ + Co ₃ O ₄ (2%)	0.1571	55.7
RuO ₂ + Co ₃ O ₄ (4%)	0.0653	23.6
RuO ₂ + Co ₃ O ₄ (6%)	0.0175	6.8

En las primeras 24 horas de funcionamiento, no hay una pérdida considerable en la masa del electrodo de espinela de cobalto dopado al 6% con RuO₂, se han desprendido tan solo 0,0008 mg de recubrimiento, a diferencia del electrodo de espinela de cobalto sin dopar, el cual ya presenta un porcentaje de pérdida de recubrimiento ya considerable (56.2 %). En las siguientes 43 horas de funcionamiento la pérdida de masa es mucho mayor. El electrodo de espinela de cobalto sin dopar queda completamente destruido, mientras que el electrodo de espinela de cobalto dopado al 6% con RuO₂ apenas empieza a perder masa. Parece ser que el cloruro, un anión muy corrosivo, ataca al soporte.

Este aumento en la estabilidad de los electrodos de espinela de cobalto conforme se incrementa el porcentaje de Ru en el electrodo, se puede atribuir, según a la formación de una capa conductora Ru_xTi_{1-x}O₂, gracias a que las fases rutilo se intermezclan, la cual estaría protegiendo al soporte de Ti de ser atacado por el anión cloruro (Cl⁻).

También se puede atribuir este aumento en la estabilidad a que en la preparación de los electrodos no se partió de una sal precursora de cloruro, sino que se realizó un tratamiento previo al RuCl₃, transformándolo en Ru(NO)₃, ya que los iones cloruros residuales pueden atacar la capa de óxido del electrodo afectando por ende su estabilidad.

En la Figura 19 se observa como quedaron los electrodos objetos de estudio luego de aproximadamente 43 horas de electrolisis.

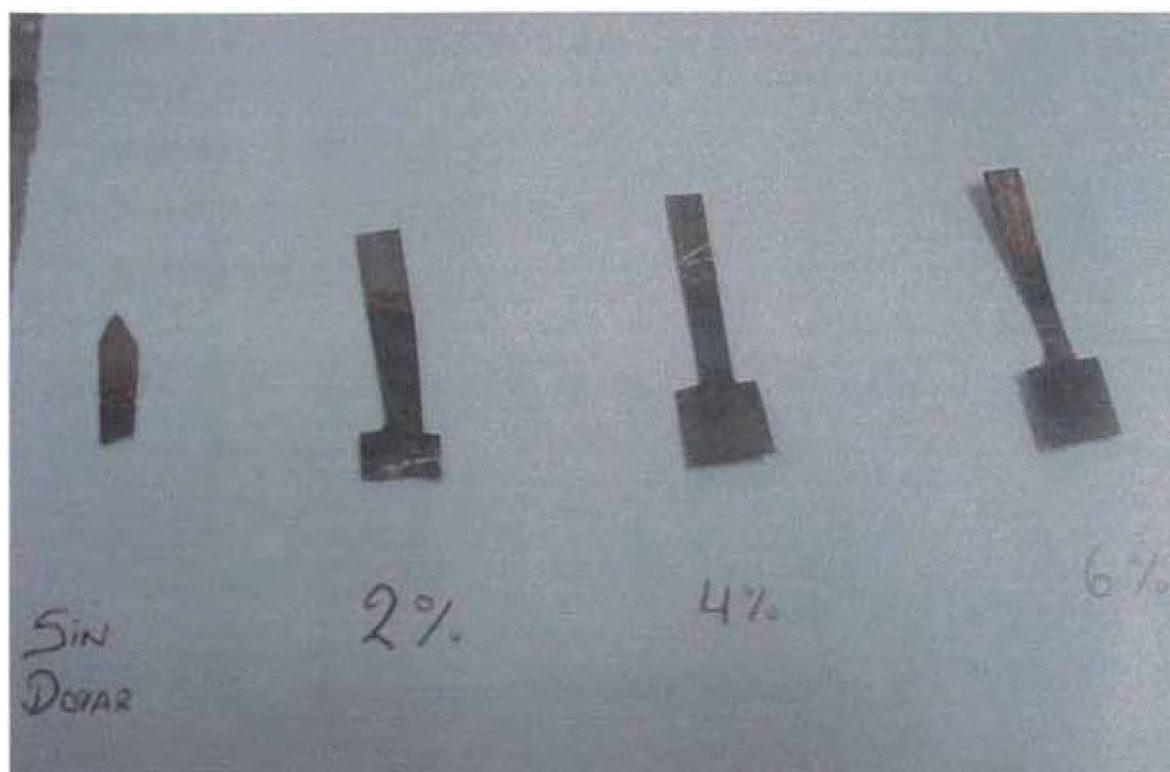


Figura 19. Electrodos objetos de estudio, luego de ser sometidos a electrolisis en la prueba de estabilidad electroquímica.

6.5 ENSAYO DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para llevar a cabo la oxidación electroquímica del anaranjado de metilo (AM), se utilizó una celda electrolítica de 100 mL de capacidad. Como cátodos se utilizaron placas de titanio y entre ellas se colocó el ánodo objeto de estudio. Los electrodos se conectaron a una fuente de corriente continua. Todas las pruebas se realizaron con agitación constante utilizando un equipo CAT M6.1. La disposición del equipo se observa en Figura 16. El procedimiento seguido se describe a continuación:

- Se armó la celda electroquímica: CÁTODO = Placa de platino, ÁNODO = Electrodo objeto de estudio, empleando como solución electrolítica

NaCl 2% a un valor de pH=2, al cual se le disolvió anaranjado de metilo (AM) para obtener una concentración de 40 ppm.

- La densidad de corriente empleada fue 2.5 mA/cm^2 .
- En intervalos de 5 minutos, después de iniciada la electrolisis, se tomó 1.0 ml de esta solución y se llevó a un volumen de 10 ml, para lo cual se empleó una solución buffer de fosfato de potasio monobásico (pH=6)
- Se analizó su concentración con el espectrofotómetro empleando 465 nm de longitud de onda.



Figura 20. Disposición del equipo para llevar a cabo la oxidación electroquímica

La Figura 20 muestra el ORP de una disolución de NaCl al 2% a pH=2 y empleando como ánodos los electrodos preparados mientras que como cátodo en la celda electroquímica se empleó una plancha de Ti. Según se observa a partir de dicha figura la actividad electrocatalítica de estos electrodos para la generación de cloro aumenta conforme el contenido o porcentaje de rutenio en la espinela de cobalto se incrementa.

Se trabajó a un valor bajo de pH (=2) debido a que bajo esta condición la mayoría de electrodos presentan un alto sobrepotencial para la reacción de evolución del oxígeno (REO), ya que el oxígeno formado puede quedarse adherido en la superficie del electrodo quitando un sitio de reacción para la

generación de cloro. La única desventaja de emplear la espinela de cobalto para la generación de cloro, es que este ánodo es inestable bajo condiciones ácidas, a diferencia de la espinela de cobalto Ti/Co₃O₄ dopada con RuO₂, la cual es más estable bajo las mismas condiciones.

En el ánodo aparecen dos reacciones competitivas; la primera relacionada a la generación de cloro y la segunda asociada a la generación de oxígeno. Esta última reacción es no deseable por las razones ya expuestas en el párrafo anterior.

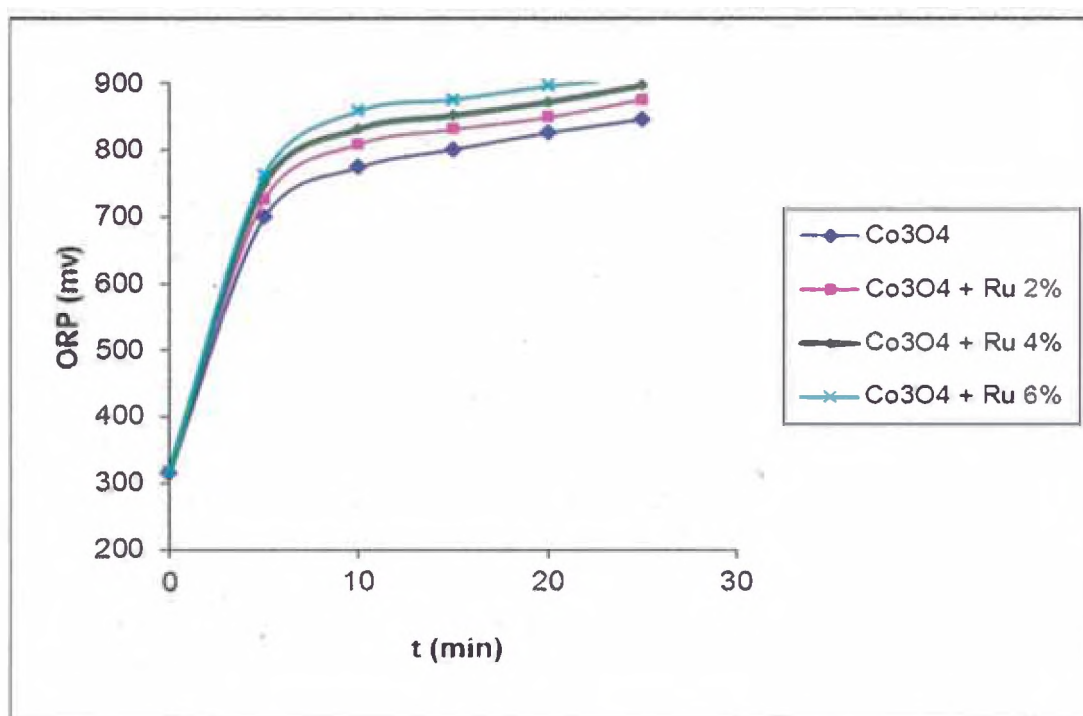


Figura 20. ORP de una solución de NaCl 2% utilizando los electrodos preparados como ánodos, con una densidad de corriente de 0.11 mA/cm².

Una vez evaluada la cantidad de especies oxidantes generadas en la electrólisis utilizando un electrodo ORP, se realizó la prueba de decoloración del anaranjado de metilo (AM). En esta prueba se utilizaron 60 mL de disolución electrolítica conteniendo 2% de NaCl y 40 ppm de AM. En el transcurso de la electrólisis se

tomaron muestras de 1 mL de disolución, cada una de las cuales fue diluida en 9 mL de disolución buffer pH 6, siendo agitadas vigorosamente antes de tomar las lecturas de absorbancia. La longitud de onda utilizada fue de 465 nm.

Los siguientes materiales se utilizaron como ánodos: espinela de cobalto soportada en titanio, Ti/ Co_3O_4 ; espinela de cobalto dopada con RuO_2 (2%); espinela de cobalto dopada con RuO_2 (4%) y espinela de cobalto dopada con RuO_2 (6%).

En Figura 21 se muestran las curvas de decaimiento de color utilizando estos cuatro electrodos a pH 2.

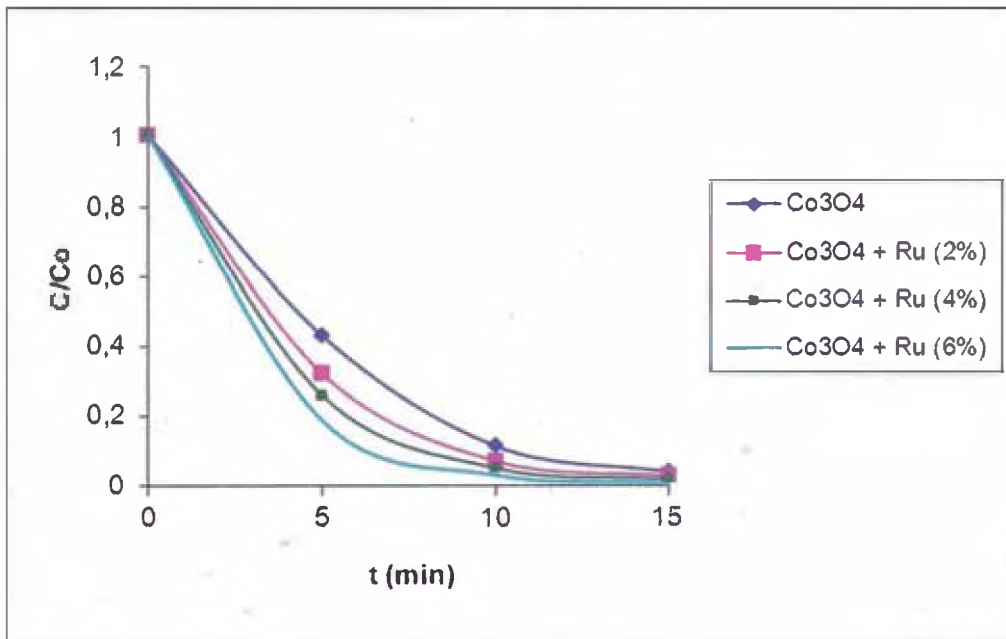


Figura 21. Oxidación *in situ* utilizando diferentes ánodos en una disolución de AM 40 ppm y NaCl 2% a pH 2, con una densidad de corriente de 2.5 mA/cm^2

Como se puede observar, el electrodo de espinela de cobalto dopado al 6% con RuO_2 presenta la mayor eficiencia en la oxidación del AM. La diferencia de actividad de la espinela de cobalto frente a los otros tres electrodos dopados al 2, 4 y 6% con RuO_2 puede ser atribuida al enriquecimiento de la superficie con Ru, modificándose por ende la morfología del electrodo, lo cual según estudios

previos realizados indica un incremento de la cristalinidad y de la rugosidad, resultando en una superficie de óxido intrínsecamente más activo para la RECl, es decir, el reemplazo de Co_3O_4 con RuO_2 resulta en materiales de electrodo que tienen un área superficial mayor.

VII. CONCLUSIONES

Se concluye que, de acuerdo a los datos experimentales obtenidos en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada, así como de la literatura especializada, la actividad electrocatalítica, así como la estabilidad electroquímica de los electrodos de espinela de cobalto Ti/Co_3O_4 mejoran, significativamente conforme se incrementa el valor de x (Porcentaje de Ru) en el electrodo de $Ti/Co_3O_4 + xRuO_2$, en el proceso de oxidación de Cianuro.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. Berenguer, A. La Rosa-Toro, C. Quijada, and E. Morallón. **Origin of the Deactivation of Spinel $Cu_xCo_{3-x}O_4/Ti$ Anodes prepared by Thermal Decomposition.** *J. Phys. Chem. C*, 112 (16945-16952), 2008
2. A. La Rosa, F. Montilla, E. Morallón, J. Vázquez. **Preparación y caracterización de electrodos de espinela de cobalto dopados de cobre ($Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$).** *REVCIUNI* (97- 109), 2004.
3. A. La Rosa, M. Ponce Vargas. **Preparación y caracterización de electrodos de Ti/Co_3O_4 y de Ti/PbO_2 , y su evaluación en la oxidación electroquímica de colorantes azo.** *Rev Soc Quím Perú.*, 73, No 4 (183-196), 2007.
4. Leonardo M. Da Silva, Julien F.C. Boodts and Luiz A. De Faria. **Chlorine Evolution Reaction at $Ti/(RuO_2+Co_3O_4)$ Electrodes.** *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 14, No. 3 (388-395), 2003.
5. L.M. Da Silva, J.F.C. Boodts, L.A. De Faria. **'In situ' and 'ex situ' characterization of the surface properties of the $RuO_2(x)+Co_3O_4(1-x)$.** *s.l., Electrochimica Acta*, 45 (2719-2727), 2000.
6. La Rosa Toro Adolfo. **Fabricación y Caracterización de electrodos de óxidos metálicos para la oxidación de cianuro en medio acuoso.** *s.l., Tesis Doctotal UNIVERSIDAD DE ALICANTE*, 2008.
7. Lanza Marcos Roberto de Vasconcelos. **Tratamiento Electroquímico de efluentes cianhídricos usando electrodos comerciales de Óxidos de metales nobles.** *Campinas, Tesis Doctoral*, 2001.
8. Alonso Vante Nicolas. **Electroquímica y Electrocatálisi Vol 1a.** *Buenos Aires*, 2002.

9. Lesley Smart, Elaine Moore. **Química del Estado Sólido**. s.l., ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA, 1995.
10. A. Savall and Ch. Comninellis, **Journal Applied Electrochemical**, 28(1998), 245.
11. J. Martin. Firma Daester-Fairtec A.-G., Basel, Switz. **Fachberichte fuer Oberflaechentechnik 5** (1973) 151-3
12. Arikado, T.; Iwakura, C.; Yoneyama, H.; Tamura, H. Fac. Eng., Osaka Univ., Osaka, **Japan Electrochim. Acta 11**(1976) 1021-7
13. M. Yasuda, S. Yasukawa **Dep. Chem. Eng.**, Niigata Univ., Niigata, Japan. **Denki Kagaku oyobi. Kogyo Butsuri Kagaku 11** (1984) 744-5
14. J. Lu, D.B. Dreisinger and W.C. Cooper, **Journal of Applied Electrochemistry** 32: 1119–1129, 2002.
15. M. R. V. Lanza and R. Bertazzoli **J. Braz. Chem. Soc.**, 13 (2002)
16. A. Stavart, A. Van Lierde, **J. Applied Electroch.** 31 (2001) 469-474