

CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE ELECTRODOS DE ÓXIDOS METÁLICOS SOPORTADOS EN TITANIO PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE CIANURO EN MEDIO ACUOSO

A. La Rosa Toro G., F. Montilla, E. Morallón, J.L. Vázquez
Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería - Perú
Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante - España
E-mail: toro@uni.edu.pe

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta el estudio del comportamiento de electrodos de SnO₂ dopado con antimonio, Ti/SnO₂-Sb y dopado con antimonio y platino, Ti/SnO₂-Sb-Pt, así como del electrodo Co₃O₄ todos sobre soporte de titanio para su empleo en la electrooxidación de cianuro. Los electrodos fueron caracterizados por Microscopía electrónica de barrido (SEM), EDX y voltametría cíclica. Se ha evaluado el tiempo de vida útil de los electrodos en condiciones galvanostáticas, la densidad de corriente empleada fue de 100 mA/cm². La electrooxidación de cianuro fue realizada en células tipo filtro prensa empleando densidades de corriente de 5 y 25 mA/cm².

Palabras claves: electrooxidación, electrocatálisis, oxidación, cianuro, Co₃O₄, SnO₂.

ABSTRACT

In this work the electrochemical behaviour of the electrodes of SnO₂ doped with antimony and also with antimony and platinum has been studied. A Co₃O₄ electrode has been also analysed all of them supported on a titanium substrate for its use in the electrooxidation of cyanide. The electrodes were characterised by Scanning Electron Microscopy (SEM), EDX microanalysis and cyclic voltametry. The service life of the electrodes has been evaluated in galvanostatic conditions at 100 mA/cm². The electrooxidation of cyanide was performed in a filter press cell using current densities of 5 and 25 mA/cm².

Key words.- electrooxidation, electrocatalysis, oxidation, cyanide, Co₃O₄, SnO₂.

INTRODUCCIÓN

El cianuro CN⁻ es un fuerte complejante de los metales pesados, aún a muy bajas concentraciones; por esta razón se utiliza en la industria metalúrgica y de recubrimientos metálicos. Sin embargo, presenta el inconveniente de ser una fuente importante de la contaminación de las aguas industriales. A pesar de que los cambios tecnológicos han posibilitado su reemplazo en algunos procesos, en muchos otros no ha sido posible encontrar un sustituto por lo que continua utilizándose en grandes cantidades. El tratamiento químico de las aguas residuales conteniendo cianuro, se realiza por lo general, empleando un oxidante fuerte como el hipoclorito, dicha oxidación produce cianato, CO₂ y amoníaco. Sin embargo, el uso de importantes cantidades de

hipoclorito representa un riesgo para la seguridad industrial en su almacenamiento y manipulación. El método electroquímico para la electrooxidación del cianuro ofrece ventajas comparativas, debido a que la reacción de oxidación se realiza directamente en la interfase electrodo-electrolito por intercambio de electrones, sin necesidad de oxidantes químicos:



La eficiencia del proceso de oxidación depende fundamentalmente de la elección del material anódico. Los ánodos dimensionalmente estables (DSA), preparados por Beer en la década de los 70 [1] se investigaron para la oxidación de contaminantes orgánicos con resultados alentadores. El proceso de oxidación puede representarse mediante la siguiente

ecuación:



En dicho mecanismo se considera aceptada la formación de radicales hidroxilo (OH•) [2] el alto valor del potencial de oxidación de estos radicales (2,80 V)[3] permite mineralizar compuestos difícilmente tratables mediante procesos bioquímicos.

Parte experimental

Existe una diversidad de técnicas para la preparación de electrodos de óxidos conductores. En el presente trabajo, se ha optado por el empleo de la técnica de impregnación-pirólisis. La técnica consiste básicamente en el mojado del soporte mediante

un pincel impregnado de la disolución precursora, seguido de tratamiento térmico para la formación del respectivo óxido. Los parámetros que se debe controlar con esta técnica son fundamentalmente:

- Naturaleza y tratamiento del sustrato
- Composición de la disolución
- Número de capas
- Tratamiento térmico y tiempo de calcinación

Las disoluciones precursoras consisten en sales de cloruro de estaño, cloruro de antimonio, hexacloruro de platino y nitrato de cobalto, utilizando como disolvente etanol absoluto.

La composición atómica de los metales en la disolución precursora, se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición en porcentaje atómico de las disoluciones precursoras.

Electrodos de Ti/SnO ₂ dopado con antimonio		Electrodos de Ti/SnO ₂ dopado con antimonio y platino		Electrodos de Ti/Co ₃ O ₄	
Sn	87	Sn	84	Co	100
Sb	13	Sb	13		
		Pt	3		

Como paso previo a la aplicación de la disolución precursora, el soporte es tratado durante una hora en disolución de ácido oxálico a ebullición, con el propósito de generar rugosidad superficial para conseguir buena adherencia del depósito.

El número de capas aplicadas para el estudio SEM-EDX fue de 20 en cada capa aplicada, el electrodo fue tratado térmicamente durante 10 minutos. En el caso del electrodo de óxido de cobalto el tratamiento fue a 300 °C, y en el caso del electrodo de óxido de estaño fue a 400 °C. Para finalizar, los

electrodos se someten a un último tratamiento térmico a temperatura elevada durante una hora; en el caso del óxido de cobalto a 400 °C y en el caso del óxido de estaño a 600 °C.

Resultados y discusión

Caracterización y análisis de los óxidos metálicos.

La morfología de los electrodos obtenidos fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) y analizador EDX, obteniéndose las imágenes de las figuras 1 y 3.

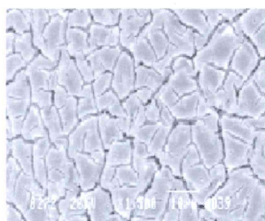


Fig. 1 SEM 500X del electrodo Ti/SnO₂Sb.



Fig. 2 SEM 500X del electrodo Ti/SnO₂-Sb Pt.

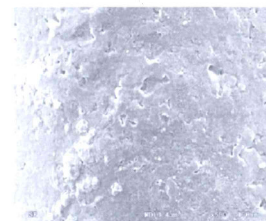


Fig. 3 SEM 500X del electrodo Ti/Co₃O₄.

La Fig. 1 muestra el análisis SEM del electrodo Ti/SnO₂-Sb, se observa que su superficie se encuentra agrietada, típico de electrodos de este tipo [4]. La Fig. 2 muestra el análisis SEM del electrodo Ti/SnO₂-Sb-Pt, se observa que la morfología superficial ha cambiado con respecto al electrodo sin platino

despareciendo las grietas. En cambio, en el electrodo de óxido de cobalto mostrados en la Fig. 3 se observa una superficie compacta y continua. De acuerdo al análisis elemental mostrada en la tabla II se puede deducir que se obtiene un mejor recubrimiento del soporte de Ti con los electrodos Ti/Co₃O₄

Tabla 2. Análisis elemental mediante EDX de los diferentes electrodos % atómico.

Electrodo	Sn	Sb	Pt	Co	Ti
Ti/SnO ₂ -Sb	48	13	-	--	39
Ti/SnO ₂ -Sb-Pt	45	25	14	--	16
Ti/Co ₃ O ₄	--	--	--	97	3

Comportamiento electroquímico de los electrodos.-

Las figuras 4, 5 y 6 nos muestran los voltagramas de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb-Pt y Ti/Co₃O₄ respectivamente en disolución 0,1M NaOH, y las figuras 7, 8 y 9 los respectivos electrodos en

disolución 0,1M NaOH + 2,5 g/L NaCN. En todos los casos se puede observar que en presencia de cianuro la densidad de corriente previa a la reacción de desprendimiento de oxígeno aumenta, dicho aumento se asocia a la oxidación de cianuro.

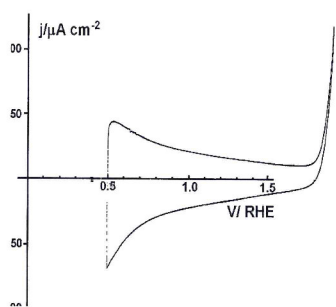


Fig. 4 Voltamograma de electrodo Ti/SnO₂-Sb en disolución de NaOH 0,1M, 20 mV/s

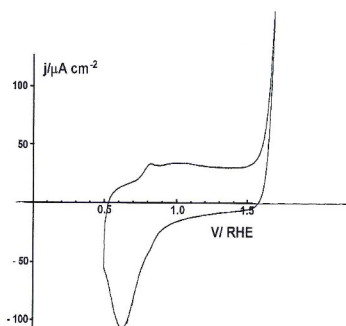


Fig. 5 Voltamograma del electrodo Ti/SnO₂-Sb en disolución de NaOH 0,1M, 20 mV/s

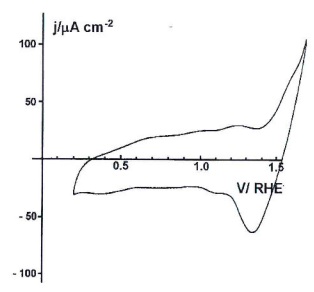


Fig 6 Voltamograma de electrodo Ti/Co₃O₄ en disolución de NaOH 0,1M, 20 mV/s

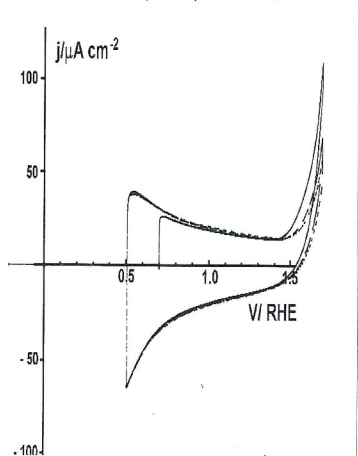


Fig. 7 Voltamograma del electrodo Ti/SnO₂-Sb en disolución de NaOH 0,1M + 2,5 g/L de CN

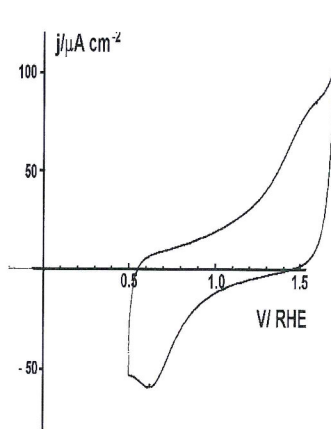


Fig. 8 Voltamograma de electrodo de Ti/SnO₂/Sb/Pt, en disolución de NaOH 0,1M + 2,5 g/L de CN

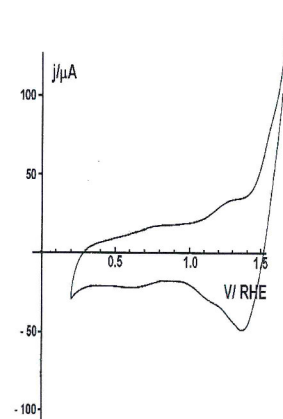


Fig. 9 Voltamograma del Electrodo i/Co₃O₄ en disolución de NaOH 0,1M + 2,5 g/L de CN

Tiempo de vida útil de los electrodos.- El tiempo de vida útil de los electrodos depende principalmente de la naturaleza, morfología y espesor de la capa de óxido. En el presente estudio, se ha evaluado electrodos con 10 capas de depósito. El test se realizó sometiendo a electrólisis anódica en condiciones galvanostáticas severas. Se ha empleado una densidad de corriente de 100 mA/cm² en disolución

de 0,1M NaOH. Se considerará que el electrodo mantiene su condición activa si mantiene su potencial en forma estable, la inactivación del electrodo elevará el potencial. Se considera que el electrodo se ha desactivado al sufrir un cambio de potencial de aproximadamente 5 voltios. La Tabla III, resume los resultados obtenidos.

Tabla 3. Tiempo de vida útil de los electrodos estudiados.

Electrodo de Ti/SnO ₂ -Sb (Horas)	Electrodo de Ti/SnO ₂ -Sb-Pt (horas)	Electrodo de Ti/Co ₃ O ₄ (horas)
12	123	2315

Se puede deducir que la presencia de platino en el electrodo de dióxido de estaño mejora el tiempo de vida útil aumentándolo en una orden de magnitud. El electrodo de óxido de cobalto, sin embargo, presenta un tiempo de vida útil 20 veces más que el electrodo de Ti/SnO₂-Sb-Pt.

Electrólisis de la disolución cianurada.- El comportamiento electrocatalítico de los electrodos se analizó utilizando 300 mL de una disolución 0,1 M NaOH + 500 ppm de CN⁻. Se empleó una célula filtro prensa sin separación de compartimientos. La disolución electrolítica fue bombeada empleando un flujo promedio de 50 L/hr, el cianuro se analizó utilizando disolución de nitrato de plata como

titulante e indicador de p-dimetilaminobenzalrodanina. Los resultados se muestran en las Fig. 10 y 11, en todos los casos se empleó las siguientes condiciones:

Cátodo: Acero inoxidable 316L
 Ánodos: Ti/SnO₂-Sb; Ti/SnO₂-Sb-Pt; Ti/Co₃O₄
 Area anódica: 20 cm²
 Disolución: 0,1M NaOH + 500 ppm de CN⁻
 Bomba de flujo: 50 L/hr
 Reactor termostatzado a 20 °C

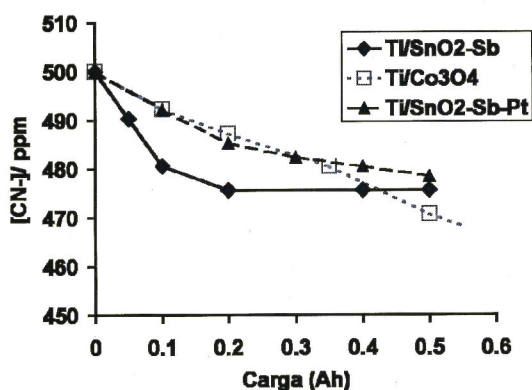


Fig. 10 Electrooxidación de cianuro empleando 5 mA/cm² de densidad de corriente.

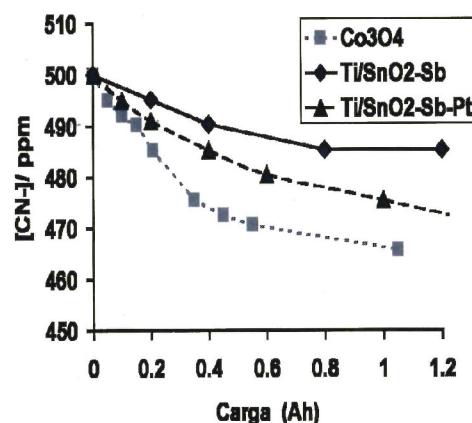


Fig. 11 Electrooxidación de cianuro empleando 25 mA/cm² de densidad de corriente.

En los gráficos de las Figuras 10 y 11, se puede observar que el electrodo Ti/Co_3O_4 presenta un mejor comportamiento electrocatalítico para la oxidación de cianuro a elevadas densidades de corriente, además,

es de resaltar que el potencial para la oxidación es menor. En la tabla 4, se muestran los potenciales promedio de los diferentes electrodos en el proceso de electrólisis.

Tabla 4. Potencial anódico promedio en el proceso de electrólisis

Potencial anódico(V/RHE)	5 mA cm ⁻²	25 mA cm ⁻²
Ti/SnO ₂ -Sb	2,02	2,33
Ti/SnO ₂ -Sb-Pt	1,96	2,45
Ti/Co ₃ O ₄	1,64	1,76

CONCLUSIONES

Se han preparado electrodos de óxidos metálicos sobre soporte de titanio. Dichos electrodos se han comparado en el estudio de la oxidación de cianuro en medio alcalino. El tiempo de vida útil de los electrodos de Ti/SnO_2-Sb aumenta si en su capa de óxidos se introduce platino[5], sin embargo, la vida útil es mucho mayor en los electrodos de Ti/Co_3O_4 . De acuerdo a los estudios preliminares, el rendimiento de los electrodos estudiados para la oxidación de cianuro es muy bajo, entre el 2 y el 5%, sin embargo el electrodo de Ti/Co_3O_4 mejora el comportamiento en comparación con los electrodos de Ti/SnO_2-Sb y $Ti/SnO_2-Sb-Pt$ debido a que en estos electrodos no se llega al potencial necesario para la generación de radicales $OH\bullet$.

De acuerdo a la tabla 4, se puede concluir que el potencial del electrodo Ti/Co_3O_4 es menor representando una ventaja energética para este tipo de procesos.

REFERENCIAS

1. **Beer, H. B.**; "S pat. 3,632,498", 1972.
2. **Lin, M. L.; Wang, Y. Y.; Wan, C. C.**, "J. Appl Electrochem 22, 1197." 1992.
3. **Water Treatment Handbook, Degrémont**, "6ta Edición. Editorial Lavoisier Publishing", Paris, 1991.
4. **Stavart, Van Lierde A** "J. Appl. Electrochem 31, 469-474", 2001.
5. **Montilla F.**, "Tesis Doctoral, Universidad de Alicante"2003.