



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**“Degradación de cianuro mediante oxidación
electroquímica utilizando ánodos dimensionalmente
estables de óxidos de cobre-cobalto soportados en titanio”**

T E S I S

que para obtener el grado de:

MAESTRA EN INGENIERÍA DE MINERALES

Presenta:

I.M.M. Flor Yuliana Tovar Vázquez

Asesor:

Dr. Israel Rodríguez Torres

San Luis Potosí, S. L. P.

Agosto de 2019





Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**“Degradación de cianuro mediante oxidación
electroquímica utilizando ánodos dimensionalmente
estables de óxidos de cobre-cobalto soportados en titanio”**

T E S I S

que para obtener el grado de:

MAESTRA EN INGENIERÍA DE MINERALES

Presenta:

I. M. M. Flor Yuliana Tovar Vázquez

Sinodales

Dr. Israel Rodríguez Torres

Dr. Luis Armando Bernal Jácome

Dr. Antonio Aragón Piña

Dr. Roel Cruz Gaona

San Luis Potosí, SLP

septiembre de 2019



DEDICATORIA

A mi Padre Dios:

Gracias por esta vida tan maravillosa, por tu inmenso amor, manifestado en todo lo que amo y necesito para hacer frente a esta historia de vida.

A mis padres:

Sra. Florencia Vázquez Camarillo y Sr. Fidel Tovar Ricario

Dios no pudo darme más bendición que su vida como ejemplo de amor, de esfuerzo, dedicación, paciencia, ternura, sabiduría, honestidad, respeto, ingenio...

Sin lugar a duda, soy la generadora de todas y cada una de sus canas, pero en la búsqueda de mi ser, en la formación de mi persona ustedes son siempre el principio y el fin.

No existen palabras que puedan describir el inmenso amor que tengo por ustedes y solo espero poder corresponder a todo lo que me dan y han dado, en algún momento.

Esta vida no es suficiente para agradecerle a Dios por tener tan excelentes Padres, los amo.

A mis hermanas:

♣ Jessica, ninguna frase nos define mejor que: “son como el agua y el aceite”, sin embargo, no recuerdo ocasión en la que no hayamos estado en desacuerdo cuando tratamos de corresponder al amor y cansancio de nuestros padres. Te amo con el alma hermana, y no dudo que serás siempre una gran persona.

♦ Maria José, la más talentosa de las cuatro, no termino de admirar todo lo que puedes hacer y lo que has logrado. Sé que en ocasiones te sientes ajena a esta familia, jajaja, pero te toco ser la de los pies en la tierra y darnos el empujoncito o la cachetada de aterrizaje. Te amo hermana triunfadora, nunca lo olvides.

♥ Julieta, mi pequeña Juli, amor de mi vida, me cuesta mucho hacerte entender que así tengas la vida más loca del mundo, si es lo que te hace feliz, yo estaré orgullosa de ti. Eres muy pequeña, pero tienes un carácter muy duro pero también frágil. No le ocultes al mundo a esa preciosa personita, que con su dulzura, estoy segura, puede hacer 1000 veces más que con ese coraje. Te amo bebe!!!, a ti es a quien más se lo digo, jajaja, y quien más lo duda.

A mi familia:

Mis abuelos Refugio y Jerónimo por regalarme la infancia más divertida y entrañable. A mis tías, tíos y primos, por todo su amor.

A mis amigos:

A mis amigas del alma y del corazón, Brenda y Graciela, solo Dios sabe a cuantos riesgos y peligros nos enfrentamos juntas, claro, cada una en diferente etapa de mi vida, pero fui bendecida con su presencia; las llevo conmigo siempre, de ambas he aprendido tantas cosas y espero seguir forjando su amistad por muchos, muchos años más.

A mis amigas Lupita, Vanesa y Cecilia, gracias por todo ese tiempo, por todas esas aventuras, por todas las sonrisas y lágrimas también, ustedes significan mucho en mi vida y siempre estaré feliz de resguardar su amistad conmigo y su persona a mi lado.

A Jorge Rocha, Mario Lara, Aaron Romero, Iris Alessandra, Daniel Valencia, Alejandro Álvarez, Alejandra Palma, Víctor Rodríguez, Missael Costilla, Eduardo Monreal, Saul Bravo, Tere González, Ivonne Torres, Magda Luna, Delia Monserrat, Tania, Héctor, Aracely, Selene, Adrián Velázquez, Norma, Víctor Pérez, Francely Flores, Víctor Escot, *Jorge Eduardo, Arait, Alfonso Navarro, Azalea Arzola, Magali, Alejandro Rodríguez, Mariana Bluhm, Edgar Alvarado, Sandra Orona, Rubí Celia, Mary Nolasco, Daniel Mares, Daniela Errejón, Anahí, Jorge Hernández, Alíen Blanco, Isidro, Elena, Edgar Palma, Alfonso Cruz, Humberto, a todos ustedes ¡MUCHAS GRACIAS!, por permitirme pero sobre todo por permitirse compartir algún momento especial conmigo, y que seguramente fue muy divertido...

A mis senséis de vida y trabajo:

Ing. Juan Joffre, maestra Delfina Ferrer, Dr. Jesús Cruz, Ing. Jaime Zapata, Dr. Jorge Rocha, Jenny, Izanami, Laura, Carlos, Nubia Arteaga, Rosalina, Martha Franco, Aurora, Manuel Martínez, Francisco Galindo, Francisco Núñez “Don Pancho”, Chuy; todos aportaron sus muy valiosos consejos al cúmulo de conocimientos producto de esta experiencia.

A mis profesores:

Dra. María Isabel Lázaro Báez, Dra. Guadalupe Sánchez Loredó, Dr. Roel Cruz Gaona, Dr. Antonio Aragón Piña, Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez y la M. C. María del Carmen Ojeda Escamilla, por su entrega y pasión en la generación de profesionistas calificados.

A mis sinodales:

El Dr. Roel Cruz Gaona, Dr. Antonio Aragón y Dr. Luis Armando Bernal Jácome, por sus contribuciones para el enriquecimiento de este trabajo.

A mi asesor:

Al Dr. Israel Rodríguez Torres; le agradezco de antemano el haberme brindado su apoyo, disposición, comprensión, paciencia, pero sobre todo la transmisión de su conocimiento en favor de mi crecimiento profesional manifestado en el desarrollo de este proyecto. Asimismo le agradezco la confianza prestada en el uso de equipos y el suministro de los materiales necesarios en el desarrollo experimental.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación se desarrolló en los laboratorios del área de Ingeniería de Minerales del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la dirección del Dr. Israel Rodríguez Torres, como asesor y con el apoyo de CONACYT a través de la beca de maestría número 815626.

Asimismo, se reconoce y agradece el apoyo, la paciencia, la disposición para transmitir su conocimiento, el compañerismo y la amistad que brindó el siguiente personal del Instituto de Metalurgia:

- * A la Dra. Nubia Arteaga Larios, gracias por su asesoría en el empleo de diversos equipos y la implementación de técnicas de análisis.
- * Al Técnico Francisco Núñez Ruiz, gracias por su trabajo e ingenio en el diseño y construcción de la celda de trabajo, así como su disponibilidad para asesoría en el manejo y préstamo de diversas herramientas del taller de herramientas.
- * A la L.Q. Izanami López Acosta, gracias por motivarme siempre, por tu apoyo, comprensión, disposición y ayuda en el análisis químico de las muestras de prueba.
- * A la M.I Rosa Lina Tovar Tovar, gracias por tu agradable profesionalismo, tu apoyo y disposición en el análisis DRX de los electrodos de trabajo.
- * Al Ing. Francisco Galindo Murillo, gracias por tus consejos tan acertados y apoyo en el análisis de cianuro, así como en el análisis al MEB de los electrodos de trabajo.
- * Al M.I. José Manuel Martínez Gutiérrez, gracias, no sólo por brindarme tu amistad, también por tus consejos, transmitirme tus conocimientos, tu apoyo y tu disposición en el análisis de muestras al MEB.
- * Al Ing. Fernando Rodríguez Juárez y a Alfredo Ruiz por su apoyo en el manejo de equipos de los laboratorios de microscopía.
- * A la Sra. Ma. Juana Catalina Guadalupe Moya Zertuche, “Jenny”, mil gracias por la motivación, la comprensión y el apoyo con los trámites y documentación necesaria durante mi estancia en el Instituto de Metalurgia.

RESUMEN

En la actualidad los problemas de contaminación del agua han acrecentado la demanda de procesos ecológicos que permitan la eliminación de contaminantes, tal es el caso del CN^- generado por diversas industrias. Así, han surgido propuestas tecnológicas que, si bien ya aportan avances, pueden ser optimizadas continuamente.

Dentro de estas tecnologías se encuentran los procesos electroquímicos, para los cuales existen diversas técnicas que han generado interés, como lo es la oxidación electroquímica, cuyo objetivo es degradar contaminantes utilizando un ánodo, un cátodo y la aplicación de un gradiente de campo eléctrico. Dentro de la optimización de este tipo de procesos, se han generado investigaciones enfocadas en mejorar aspectos de la técnica como lo es el diseño de los materiales electródicos.

Los materiales de electrodo tienen gran relevancia en el proceso de oxidación electroquímica, debido a que proveen la superficie sobre la cual serán degradados los contaminantes, que en función de las características superficiales se desarrollan reacciones que permiten transformar dichos contaminantes en especies menos tóxicas o en su caso permitir una mineralización, es decir, convertir las moléculas orgánicas en dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) mediante el proceso de oxidación.

En este trabajo, reconociendo la problemática que representa la presencia de especies de cianuro en aguas de proceso, derivadas de la recuperación de oro y plata de la industria minera, se elaboraron electrodos $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ obtenidos mediante el método Pechini para una temperatura de calcinación de 550°C y 900°C .

La evaluación de las propiedades electroquímicas de los electrodos, recurriendo a las técnicas de voltamperometría y cronoamperometría, permitieron seleccionar el electrodo con las características adecuadas para el proceso de degradación de CN^- . Los resultados para un electrodo de $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ exhibieron dos procesos de oxidación, los cuales corresponden al cambio de Co(II)/Co(III) y de Co(III) a Co(IV) , y este electrodo fue obtenido a partir de sales de $\text{CuCl-CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una temperatura de calcinación de 550°C .

Los resultados de microelectrólisis determinaron un potencial anódico del DSA de electrólisis de 0.506 V/ECS , alcanzando 32.6% de degradación de CN^- en medio acuoso, usando un reactor filtro prensa no dividido con mallas de $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$, y una velocidad de flujo de 70 mL min^{-1} .

El análisis mediante DRX y MEB permitió discernir el impacto de las características y propiedades superficiales de los electrodos en el proceso de degradación. Los resultados de DRX confirmaron que la fase principal obtenida por el método de Pechini es Co_3O_4 , y los de MEB revelaron una superficie compuesta principalmente por óxidos de Co_3O_4 entre los que se visualizó zonas con presencia de óxidos de cobre.

Estos resultados permitirán potencializar el uso de los electrocatalizadores como una alternativa en la degradación de dicho contaminante.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN	3
HIPÓTESIS	4
OBJETIVO GENERAL	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
Capítulo 1. “Antecedentes sobre procesos de tratamiento de efluentes conteniendo cianuro”	5
1.1 El cianuro en la extracción de Au y Ag.....	6
1.1.1 Efluentes derivados de cianuración	8
1.2 Procesos de tratamiento de efluentes conteniendo CN ⁻	10
1.2.1 Adsorción con carbón activado	11
1.2.2 Degradación natural	11
1.2.3 Tratamiento biológico	11
1.2.4 Oxidación química	12
Cloración Alcalina	12
Proceso INCO	13
Oxidación con H ₂ O ₂	14
1.3 Oxidación electroquímica de cianuro.....	15
1.3.1 Oxidación directa.....	15
1.3.2 Oxidación indirecta.....	17
1.4 Electro-oxidación indirecta utilizando DSA	18
1.5 Electro-oxidación indirecta usando DSA: óxidos Co ₃ O ₄	21
1.6 Proceso de obtención de ánodos dimensionalmente estables (DSA).....	29
1.6.1 Características de electrodos DSA obtenidos por el método Pechini.....	32
Capítulo 2. “Metodología experimental para el estudio de la oxidación electroquímica de cianuro usando un ánodo dimensionalmente estable de Ti/Cu_xCo_{3-x}O₄”	36
2.1 Obtención de electrodos por el método Pechini	37
2.1.1 Pretratamiento del sustrato	37
2.1.2 Preparación del ánodo dimensionalmente estable (DSA)	39

2.2 Análisis del proceso de oxidación de CN^- mediante voltamperometría y cronoamperometría	42
2.2.1 Montaje electroquímico utilizado	42
2.2.2 Aplicación de voltamperometría y cronoamperometría en la oxidación de CN^-	43
2.3 Evaluación de los electrodos $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ en el proceso de oxidación del CN^-	45
Determinación de CN^- libre.....	48
2.4 Caracterización de los electrodos.....	49
2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	49
2.4.2 Microscopia electrónica de Barrido (MEB).....	51
2.4.3 Cálculo del área del electrodo.....	52
Área geométrica de electrodo.....	52
Área real activa	53
Capítulo 3. “Resultados electroquímicos de la oxidación de cianuro en soluciones sintéticas”	55
3.1 Electrodos obtenidos por el método Pechini y evaluados por técnicas electroquímicas	56
3.1.1 Electrodos obtenidos a partir de sales de nitratos.....	57
3.1.2 Electrodos obtenidos a partir de sales de cloruros	62
3.2 Electrodos elegidos a partir del método Pechini y evaluados en la degradación de CN^-	68
3.2.1 Evaluación de electrodos elaborados con sales de nitratos en la degradación de CN^-	68
3.2.2 Evaluación de electrodos elaborados con sales de cloruros en la degradación de CN^-	75
• Utilizando sales de cloruros donde el ion Cu se encuentra en estado de oxidación +1	75
• Utilizando sales de cloruros donde el ion Cu se encuentra en estado de oxidación +2	82
3.3 Análisis superficial de los electrodos.....	90
3.3.1 Caracterización de los electrocatalizadores mediante Difracción de Rayos X....	91

- Caracterización DRX de los electrodos donde el ion Cu se encuentra en estado de oxidación +1..... 91
- Caracterización DRX de los electrodos donde el ion Cu se encuentra en estado de oxidación +2..... 93
- 3.3.2 Caracterización de los electrocatalizadores mediante MEB 97
- 3.3.3 Área de los electrodos 110
 - Área geométrica de electrodo..... 112
 - Área real activa 113
- CONCLUSIONES 118**
- TRABAJO A FUTURO 120**
- REFERENCIAS 122**
- ANEXOS 130**
 - Anexo A. Propiedades generales del Titanio..... 130
 - Anexo B. Obtención del gel de los métodos sol-gel 133
 - Anexo C. Criterios utilizados en la preparación del precursor polimérico..... 134

Índice de figuras

Figura 1. Etapas del proceso de obtención de Au con soluciones de cianuro.	7
Figura 2. Diagrama de especiación del CN^- y HCN en solución acuosa (25°C).	8
Figura 3. Diagramas de estabilidad Eh-pH del sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CN}^-$ bajo una concentración de CN^- de 200 mg L^{-1} , a) mecanismo $7 \leq \text{pH} \leq 11.7$ y b) $\text{pH} \geq 12$	17
Figura 4. Ánodos dimensionalmente estables (DSA).	19
Figura 5. Esquema de la estructura cristalográfica del óxido Co_3O_4 ; a) geometría de coordinación del Co (II) y b) geometría de coordinación del Co (III) en la espinela.	22
Figura 6. a) Voltametría cíclica del electrodo $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ en $\text{NaOH } 1\text{M}$; b) Potencial anódico (x), Potencial de celda (), cianuro (◆), cianato (■), y nitrógeno (▲, $[\text{CN}^-] + [\text{OCN}^-]$) como función del tiempo de electro-oxidación de cianuro (Stavart y Van Lierde, 2001).	23
Figura 7. Electrólisis de la solución $\text{CuCN}-\text{NaCN}$ en celda RETEC, con cátodo de Cu y ánodo DSA (Dziewinski et al., 1998).	24
Figura 8. Voltamperogramas cíclicos de electrodos $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. $[\text{CN}^-] = 0, 100, \text{ y } 500 \text{ mg L}^{-1}$, con $x = 0$ a), 0.2 b), 0.5 c), 0.8 d), 1 e) y 1.5 f), (Berenguer et al., 2017).	26
Figura 9. Degradación de CN^- en función de tiempo y carga, para 5 mA cm^{-2} usando electrodos $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ en $500 \text{ mg L}^{-1} \text{ CN}^- - \text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ (Berenguer et al., 2017)..	27
Figura 10. Reacciones químicas involucradas en la preparación del precursor polimérico.	31
Figura 11. Morfología de los electrodos obtenidos por los métodos a) tradicional, b) inorgánico sol-gel y c) Pechini (De Oliveira-Sousa et al., 2000).	33
Figura 12. Resultados de las pruebas de vida acelerada que muestran la influencia de la temperatura de calcinación con el tiempo de vida de los electrodos; método (□) tradicional, (o) Inorgánico sol-gel y (Δ) Pechini (De Oliveira-Sousa et al., 2000).	34
Figura 13. Etapas del tratamiento del sustrato metálico con HCl y HNO_3	38
Figura 14. Etapas del ataque del sustrato con ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$).	39
Figura 15. Esquema del método Pechini realizado para la obtención de electrodos $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	41
Figura 16. Celda de tres electrodos y fuente de energía utilizada en el análisis electroquímico.	42
Figura 17. Señal de excitación en voltamperometría cíclica a), y voltamperograma resultante b).	43
Figura 18. Forma de onda típica de la señal de potencial empleada en cronoamperometría a), respuesta cronoamperométrica b) y curva de corriente muestreada c).	44
Figura 19. Configuración del reactor utilizado en macroelectrólisis a), características de las piezas que conforman el reactor b).	46
Figura 20. Equipo y material utilizado en el desarrollo de las pruebas de macroelectrólisis.	47

Figura 21. Montaje de los electrodos que exhibe el corte transversal, para el análisis del grosor de la capa de óxidos, mediante MEB.	51
Figura 22. Parámetros de la malla metálica provista como sustrato.	52
Figura 23. Procedimiento del método Pechini reportado en la literatura.	56
Figura 24. Matriz experimental en el desarrollo del método Pechini para los electrodos obtenidos a partir de sales de nitrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y Ti pretratado con HCl y HNO_3 . $T_{\text{disolución}} = 90^\circ\text{C}$, $T_{\text{esterificación}} = 115^\circ\text{C}$, $T_{\text{calcinación}} = 550^\circ\text{C}$ (1 h). a) $\text{Ti}/\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$, b) $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ y c) $\text{Ti}/\text{CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$	59
Figura 25. Matriz experimental en el desarrollo del método Pechini para los electrodos obtenidos a partir de sales de nitrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y Ti pretratado con HCl y HNO_3 . $T_{\text{disolución}} = 90^\circ\text{C}$, $T_{\text{esterificación}} = 115^\circ\text{C}$, $T_{\text{calcinación}} = 900^\circ\text{C}$ (1 h). a) $\text{Ti}/\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$, b) $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ y c) $\text{Ti}/\text{CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$	61
Figura 26. Matriz experimental en el desarrollo del método Pechini para los electrodos obtenidos a partir de sales de cloruros (CuCl y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y Ti pretratado con HCl y HNO_3 . $T_{\text{disolución}} = 90^\circ\text{C}$, $T_{\text{esterificación}} = 115^\circ\text{C}$, $T_{\text{calcinación}} = 550^\circ\text{C}$ (1 h); a) semisaturado y b) saturado.	64
Figura 27. a) Desprendimiento, y b) disolución de la película de óxidos de los DSA.	65
Figura 28. Matriz experimental en el desarrollo del método Pechini para los electrodos obtenidos a partir de sales de cloruros (CuCl y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y Ti pretratado con HCl y HNO_3 . $T_{\text{disolución}} = 90^\circ\text{C}$, $T_{\text{esterificación}} = 115^\circ\text{C}$, $T_{\text{calcinación}} = 900^\circ\text{C}$ (1 h); a) semisaturado y b) saturado.	66
Figura 29. Voltamperogramas de los electrodos elaborados con sales de nitratos, calcinados a 550°C , en 50 mL de solución sintética con una concentración de CN^- de 180 mg L^{-1} , κ de 4.52 mS cm^{-1} y pH de 12.01; a) $\text{Ti}/\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$, b) $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$, c) $\text{CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ y d) comportamiento de los tres sistemas a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1}	69
Figura 30. a) Estado de los electrodos al finalizar la prueba de electrólisis y, b) remoción de CN^- , con el DSA, $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ (elaborado con sales de nitratos), en 300 mL de la solución con 180 mg L^{-1} de CN^- , $Q = 40 \text{ mL min}^{-1}$, $E = 1 \text{ V/SCE}$ y $t = 180 \text{ min}$	70
Figura 31. a) Voltamperometrías con el ánodo de $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ (elaborado con sales de nitratos), y con el cátodo de acero inoxidable 316, en 50 mL de solución sintética con una concentración de CN^- de 180 mg L^{-1} , κ de 4.52 mS cm^{-1} y pH de 12.01.	71
Figura 32. Remoción de CN^- utilizando el DSA, $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ (elaborado con sales de nitratos), en 300 mL de la solución con 180 mg L^{-1} de CN^- , $Q = 40 \text{ mL min}^{-1}$, $E = 1.4 \text{ V/SCE}$ y $t = 180 \text{ min}$	72
Figura 33. Remoción de CN^- utilizando el DSA, $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ (elaborado con sales de nitratos), en 300 mL de la solución con 180 mg L^{-1} de CN^- , $Q = 40 \text{ mL min}^{-1}$, $E = 1.7 \text{ V}$ y $t = 180 \text{ min}$	73

Figura 34. Descomposición de la capa de óxidos presentada durante la electrólisis a 1.4 V, en 300 mL de la solución con 180 mg L ⁻¹ de CN ⁻ , Q= 20 mL min ⁻¹	74
Figura 35. Voltamperogramas de los electrodos a) semisaturado, b) saturado y c) sobresaturado, obtenidos en 50 mL de solución con 180 mg L ⁻¹ de CN ⁻ , κ= 4.50 mS cm ⁻¹ y pH de 12.05; y d) comportamiento de los tres sistemas a una velocidad de barrido de 75 mV s ⁻¹	76
Figura 36. a) Cronoamperograma del electrodo saturado, obtenido en 50 mL de solución con 180 mg L ⁻¹ de CN ⁻ , κ= 4.51 mS cm ⁻¹ y pH de 12.03; b) curva de corriente muestreada construida.....	77
Figura 37. Remoción de CN ⁻ utilizando el DSA, saturado (elaborado con sales de cloruro - Cu ¹⁺), en 300 mL de la solución con 180 mg L ⁻¹ de CN ⁻ , Q= 40 mL min ⁻¹ , E= 0.506, 0.706 y 0.906 V/SCE a un t= 180 min.	78
Figura 38. Estado del reactor a 90 min de prueba a), estado del cátodo al finalizar la prueba b).	79
Figura 39. a) Desagüe de la solución del reactor y b) estado final de cátodo.	80
Figura 40. Remoción de CN ⁻ utilizando el DSA, Ti/CuCo ₂ O ₄ (elaborado con sales de cloruros - Cu ¹⁺), en 300 mL de la solución con 180 mg L ⁻¹ de CN ⁻ , Q= 70 mL min ⁻¹ , E= 0.506 V/SCE y t= 180 min.....	81
Figura 41. Voltamperogramas de los electrodos a) Ti/Cu _{0.8} Co _{2.2} O ₄ , b) Ti/CuCo ₂ O ₄ y c) CuCu _{0.5} Co _{1.5} O ₄ , obtenidos en 50 mL de solución con 180 mg L ⁻¹ de CN ⁻ , κ=4.52 mS cm ⁻¹ y pH de 12.05; y d) comportamiento de los tres sistemas a una velocidad de barrido de 75 mV s ⁻¹	82
Figura 42. Cronoamperogramas de los electrodos Ti/Cu _x Co _{3-x} O ₄ y curvas de corriente muestreada respectivas; a) Ti/CuCo ₂ O ₄ y b) Ti/CuCu _{0.5} Co _{1.5} O ₄	84
Figura 43. Curva en forma logarítmica de la Figura 41 b), electrodo Ti/CuCo ₂ O ₄ a 25 mV s ⁻¹	85
Figura 44. Remoción de CN ⁻ con el DSA, Ti/CuCo ₂ O ₄ (elaborado con sales de cloruros Cu ²⁺), en 300 mL de la solución con 180 mg L ⁻¹ de CN ⁻ , Q= 40 mL min ⁻¹ , E= 0.549 y 0.849 V y t= 180 min.	86
Figura 45. Remoción de CN ⁻ con el DSA, Ti/CuCo ₂ O ₄ (elaborado con sales de cloruros Cu ²⁺), en 300 mL de la solución con 180 mg L ⁻¹ de CN ⁻ , Q= 20 y 70 mL min ⁻¹ , E= 0.849 V y t= 180 min.	87
Figura 46. Patrón de difracción de los electrodos Cu-Co elaborados con la sal CuCl; (●) Fases Cu-Co y (◆) Fase CuO.....	92
Figura 47. Patrón de difracción de los electrodos Ti/Cu _x Co _{3-x} O ₄ elaborados con CuCl ₂ ; (●) Fases de espinelas Cu-Co, (◆) Fase CuO y (*) Titanio.	94
Figura 48. Patrón de difracción del electrodo Ti/Co ₃ O ₄	96

Figura 49. Mallas de Ti, a) sin pretratamiento, b) atacada químicamente con acetona y ácido oxálico ($C_2H_2O_4$), y c) atacada químicamente con HCl y HNO_3 .	98
Figura 50. Micrografías de los electrodos elaborados con CuCl: a) semisaturado, b) saturado, c) sobresaturado; y con $CuCl_2$: d) $x=0.8$, e) $x=1$ y f) $x=1.5$.	101
Figura 51. Análisis de composición química de los electrodos semisaturado a) y sobresaturado b) con Cu, a partir de la sal CuCl.	103
Figura 52. Análisis de la capa de óxidos del electrodo saturado con Cu, elaborado con CuCl.	104
Figura 53. Análisis puntual de los electrodos semisaturados con Cu; a) electrodo elaborado con CuCl y b) electrodo elaborado con $CuCl_2$.	106
Figura 54. Análisis puntual de los electrodos saturados con Cu; a) electrodo elaborado con CuCl y b) electrodo elaborado con $CuCl_2$.	106
Figura 55. Análisis puntual de los electrodos saturados con Cu; a) electrodo elaborado con CuCl y b) electrodo elaborado con $CuCl_2$.	107
Figura 56. Mapeo químico superficial de los electrodos elaborados con CuCl [▪Co, ▪Cu y ▪Ti]: a) semisaturado, b) saturado y c) sobresaturado; y $CuCl_2$ [▪Co, ▪Cu y ▪Co]: d) $x=0.8$, e) $x=1$ y f) $x=1.5$.	109
Figura 57. Voltamperogramas de los electrodos elaborados con CuCl.	114
Figura 58. Voltamperogramas de los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$ elaborados con $CuCl_2$.	116

Índice de tablas

Tabla 1. Toxicidad de especies de cianuro (Mekuto et al., 2016).	10
Tabla 2. Potencial de electrodo de posibles agentes oxidantes a $25^\circ C$ (Chapman, 2011).	18
Tabla 3. Métodos para la síntesis de electrodos de óxidos.	30
Tabla 4. Potencial de pico de los procesos redox.	77
Tabla 5. Condiciones de trabajo empleadas y porcentaje de remoción alcanzado en las pruebas de macroelectrólisis utilizando los electrodos $Ti/CuCo_2O_4$ en la solución con 180 mg L^{-1} de CN^- .	88
Tabla 6. Tamaño promedio de cristal y parámetro de red de los electrodos a base de la sal CuCl.	93
Tabla 7. Tamaño promedio de cristal y parámetro de red de los electrodos a base de la sal $CuCl_2$.	95
Tabla 8. Registro de pesos de los óxidos depositados.	111
Tabla 9. Dimensiones de la malla utilizada como sustrato en la elaboración de los DSA.	112
Tabla 10. Área geométrica del sustrato utilizado en la elaboración de los DSA.	113
Tabla 11. Valores de capacitancia obtenidos mediante voltamperometría cíclica.	116

Tabla 12. Propiedades del Titanio (Ti)	131
Tabla 13. Descripción del proceso de obtención del gel en los métodos sol-gel.	133
Tabla 14. Cantidad de sal (cloruros o nitratos) requerida en la preparación de la solución precursora con relación molar entre EG:AC:M de 0.0625:0.015625:0.00520.....	135

INTRODUCCIÓN

Actualmente los problemas ambientales son tópicos fundamentales que deben ser considerados para el desarrollo sostenible de cualquier proceso. En la industria minero-metalúrgica se generan residuos en fase sólida, líquida, gaseosa y mezcla de éstas. Particularmente, en la extracción de oro (Au) y plata (Ag), donde el método más utilizado es la lixiviación, se emplea ion cianuro (CN^-) como agente complejante y oxígeno como oxidante, además de grandes volúmenes de agua (H_2O) que, de acuerdo con el balance del proceso, propicia la generación de cantidades considerables de efluentes. Sin embargo, la aplicación de procesos de tratamiento adecuados para el reúso del agua, son aún un reto debido a la complejidad del contenido de las matrices de agua producidas.

En la extracción de Au y Ag los residuos conteniendo CN^- son soluciones y suspensiones, que deben tratarse cuando la operación minera de extracción concluye, debido a la toxicidad de este compuesto.

Algunos métodos para el tratamiento de estos efluentes son: degradación natural, adsorción, tratamiento biológico y oxidación química (Acheampong et al., 2010; Akcil, 2003; Botz, 1999; Kuyucak y Akcil, 2013; Mekuto et al., 2016). Los métodos de oxidación química han sido paulatinamente sustituidos debido a que se requiere el uso de equipos especiales, adición de oxidantes, así como el manejo y disposición de lodos generados. De igual forma, el método de adsorción con carbón activado es menos utilizado debido a los precios del carbón, así como a la necesidad de su regeneración (Gupta et al., 2013). Por otra parte, el método de degradación natural implica oxidación biológica, precipitación y acción de la luz solar en la degradación del CN^- (Brüger et al., 2018; Logsdon et al., 2001); no obstante, la técnica requiere la contención de los efluentes de cianuro en estanques artificiales, lo que representa un riesgo potencial al medio ambiente, al ser humano y de disponibilidad.

Otro método que ha sido menos empleado es la oxidación electroquímica, la cual es descrita como un método ecológico para la degradación de CN^- (Stavart y Van Lierde, 2001). Se trata de una alternativa donde el CN^- puede degradarse en compuestos menos tóxicos. Este proceso consiste en la aplicación de un campo eléctrico entre dos electrodos, los cuales están inmersos en la solución que contiene el ion (electrolito) generando un intercambio de electrones (e^-) sobre la superficie de los electrodos. En el ánodo ocurre la oxidación directa

o indirecta del CN^- , y en el cátodo generalmente la reducción del solvente, o si existen iones metálicos en la solución, es posible su deposición electrolítica.

De acuerdo con lo anterior, los materiales electródicos, en particular el ánodo, han sido objeto de estudio dado que permiten degradar totalmente el compuesto mediante su mineralización o lograr su oxidación parcial generando productos más simples. Sin embargo, un problema encontrado en este tipo de procesos de oxidación es la reacción de evolución de oxígeno (OER por sus siglas en inglés), la cual impide la producción de las reacciones electroquímicas a potenciales mayores a su potencial de formación (1.23 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno -SHE, por sus siglas en inglés).

Para favorecer la eficiencia del proceso de oxidación electroquímica de compuestos antropogénicos presentes en efluentes de procesos como la industria textil, minero metalúrgico y metal mecánica, entre otras, se han estudiado los denominados ánodos dimensionalmente estables (DSA por sus siglas en inglés). Estos ánodos están constituidos por un sustrato metálico cubierto por una capa de óxidos o mezcla de óxidos de diversos metales.

Para la degradación de CN^- se han probado algunas combinaciones de sustrato/óxidos; sin embargo, estos han mostrado velocidades lentas de oxidación y eficiencias bajas de corriente (Berenguer et al., 2017). Este comportamiento (velocidad y eficiencia) de los DSA en la degradación de CN^- depende del sustrato utilizado, la composición química de la capa oxidada y el método de fijación de los óxidos sobre el sustrato.

De los sustratos considerados se selecciona el titanio principalmente, debido a su estabilidad química. La capa de óxidos se deposita tradicionalmente por el método de descomposición térmica (DT); sin embargo, han sido reportadas algunas desventajas asociadas a este proceso. Al respecto, Berenguer et al. (2017), fabricaron electrodos de $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ por DT y los evaluaron en la degradación de CN^- , reportando alta eficiencia de corriente, cuando el cobre (Cu) satura la espinela del óxido de cobalto (Co_3O_4) sin embargo, el tiempo de vida de operación de estos electrodos disminuye apreciablemente.

Una alternativa de obtención de la capa oxidada es el método Pechini (MP), el cual se basa en la formación de una resina, donde los iones metálicos son incorporados y distribuidos en la matriz polimérica, que posteriormente es calcinada (Liu et al., 1996; Yonglei et al., 2010). Algunas investigaciones han mostrado que los electrodos obtenidos por el MP presentan un

mayor tiempo de vida operativo en comparación con electrodos obtenidos por DT (De Oliveira-Sousa et al., 2000; Terezo y Pereira, 1999).

Debido a que el método de preparación de los óxidos influye en las propiedades del electrodo, en este trabajo fue seleccionado el método Pechini en la manufactura de electrodos $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4$ tipo DSA, con la finalidad de analizar tanto las características fisicoquímicas como electroquímicas y su desempeño en la degradación de CN^- .

JUSTIFICACIÓN

El cianuro es un ion inorgánico tóxico, utilizado ampliamente en la industria minera, la galvanoplastia, el procesamiento de metales, el templado de acero, los productos farmacéuticos, entre otros; y que tras su uso se encuentra en los efluentes generados (Kuyucak y Akcil, 2013; Moussavi et al., 2011).

Algunos efluentes industriales pueden contener entre 0.01 y 10 mg L^{-1} de cianuro total, sin embargo, en operaciones como la galvanoplastia se generan residuos conteniendo entre 10,000–30,000 mg L^{-1} de cianuro total (Jawale et al., 2014).

Cada año se producen cerca de 1.1×10^6 t de HCN en el mundo. Aproximadamente el 6% es destinado para uso en el procesamiento de Au, Ag, Cu y Zn, y el 94% restante en otras aplicaciones industriales (“Use in Mining | International Cyanide Management Code (ICMI) For the Manufacture, Transport and Use of Cyanide In the Production of Gold (ICMI)”, s/f). Particularmente, en la recuperación de Au y Ag se generan efluentes líquidos conteniendo cianuro de solubilidad alta y cianuro complejando con metales pesados (Mas et al., 2009). Estos residuos representan un riesgo, por lo que deben ser tratados antes de su descarga final.

Agencias reguladoras como la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) lo ha designado contaminante prioritario y ha limitado la descarga de este compuesto en $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ en efluentes. En México, la SEMARNAT en la norma NOM-155-SEMARNAT-2007, la cual contiene los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata (“DOF - Diario Oficial de la Federación”, 2019), establece que una vez concluida la recuperación de valores metálicos, el patio de lixiviación debe lavarse hasta que se encuentre estable; es decir, que las aguas de lavado contengan menos de 0.2 mg L^{-1} de cianuro WAD (cianuro débilmente complejado).

En la actualidad, los métodos de degradación de dichos efluentes son procesos complejos y costosos, y a partir de estos se pueden generar otros residuos sólidos y/o líquidos. De esta manera, siguen desarrollándose métodos de degradación de cianuro eficientes, económicos, y ecológicamente viables. Adicionalmente, en México está aumentando la inversión para el tratamiento de aguas residuales tanto por parte del sector público como del sector privado, buscando el tratamiento del 100% de los efluentes en el 2030 (León, 2019-a).

Así, en este trabajo se propone la oxidación electroquímica como una alternativa viable de degradación de CN^- , con ventajas sobre los procesos tradicionales, que pueda resultar en una opción tecnológicamente competitiva, al mejorar la eficiencia, seleccionando adecuadamente tanto los materiales de fabricación de los electrodos, así como su proceso de manufactura.

HIPÓTESIS

El uso de un ánodo dimensionalmente estable constituido por un sustrato de Ti, recubierto con óxidos de cobre y cobalto ($\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$) preparado por el método Pechini, permitirá la eliminación del CN^- presente en solución.

OBJETIVO GENERAL

Analizar la degradación de CN^- contenido en una solución sintética, mediante el proceso de oxidación electroquímica utilizando un ánodo dimensionalmente estable (DSA) de $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Manufacturar un ánodo dimensionalmente estable de $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ por el método Pechini.
- 2) Caracterizar el ánodo elaborado, mediante Microscopia Electrónica de barrido y Difracción de Rayos-X.
- 3) Determinar las características electroquímicas de la interface a través de pruebas electroquímicas de voltamperometría, cronoamperometría.
- 4) Evaluar el desempeño del electrodo en un mini reactor electroquímico a través de las determinaciones de concentración final de CN^- .

Capítulo 1. “Antecedentes sobre procesos de tratamiento de efluentes conteniendo cianuro”



1.1 El cianuro en la extracción de Au y Ag

El cianuro como reactivo comercial está presente en forma de sales simples de sodio (NaCN) y potasio (KCN). Una de las principales áreas productivas donde se emplea NaCN es la industria minera.

Para la recuperación de oro (Au), dado que su concentración en las menas es $<10 \text{ g t}^{-1}$ y a su naturaleza particulada, es necesario separarlo de los otros constituyentes del mineral para posteriormente extraerlo. Como alternativa de su recuperación, los procesos hidrometalúrgicos son los procesos de extracción más viables.

En un proceso hidrometalúrgico, el Au y Ag deben ser solubles en solución acuosa, por lo que se requiere del uso de un agente complejante. El NaCN se disocia en agua liberando CN^- el cual es utilizado debido a que químicamente compleja rápidamente iones metálicos. Existen otros agentes complejantes como los cloruros, bromuros, tiourea y tiosulfato; sin embargo, el cianuro (bajo su forma NaCN) es el complejante de Au y Ag más eficiente y económicamente viable.

De acuerdo con la Figura 1, el proceso hidrometalúrgico requiere generalmente la trituración y en algunas ocasiones molienda de los minerales para exponer las partículas del metal. En México, debido a la baja ley de Au, la lixiviación se realiza convencionalmente en terreros, la cual consiste en colocar el mineral triturado en montones, sobre superficies impermeables adecuadas para la recolección de la solución, donde el mineral es expuesto a la acción de soluciones de cianuro. El proceso requiere soluciones diluidas de NaCN entre 0.01-0.05% ($100\text{--}500 \text{ mg L}^{-1}$), para disolver preferentemente Au y Ag sobre otros componentes comunes del mineral, tales como, Cu, Fe, etc. La solución del proceso de lixiviación pasa a una planta de recuperación de Au y Ag, la cual se realiza generalmente por cementación. Durante la cementación se precipitan los metales, y la solución remanente se recircula a la etapa de lixiviación, mientras que el sólido obtenido es enviado a plantas de fundición donde se recuperan los metales preciosos.



Figura 1. Etapas del proceso de obtención de Au con soluciones de cianuro.

La reacción que describe la acción del oxidante y el cianuro es conocida como ecuación de Elsner (ecuación 1), donde el O_2 usado se obtiene del aire (Marsden y Iain-House, 2009).



En este proceso, el pH de la solución es un parámetro clave, ya que a valores de pH inferiores a 9.3 el cianuro en solución se encuentra mayormente como ácido cianhídrico (HCN), como lo muestra la Figura 2; causando pérdidas de CN^- , ya que el HCN es volátil a condiciones ambientales, además de ser tóxico para el ser humano cuando se inhalan dosis que oscilan entre los 100-300 $mg L^{-1}$, produciendo la muerte en 10-60 min. Asimismo, para soluciones con $pH > 11$, la recuperación de los metales es menor, debido al aumento en la velocidad de reacciones interferentes, como la disolución de sulfuros y otras especies reactivas. Como regulador de la alcalinidad de la solución se usa generalmente CaO.

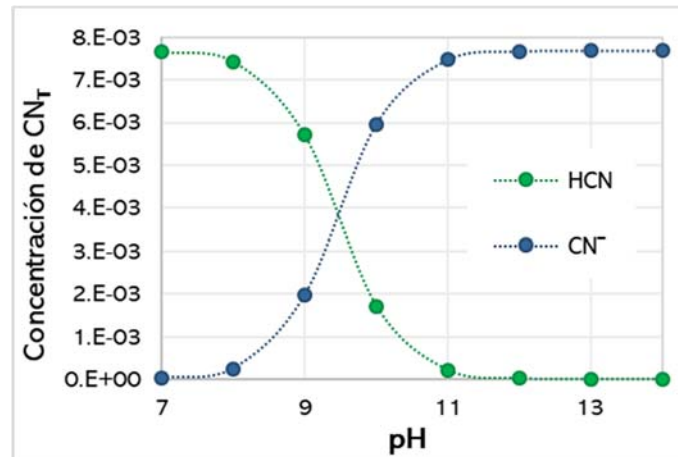
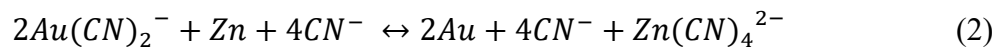


Figura 2. Diagrama de especiación del CN⁻ y HCN en solución acuosa (25°C).

El Au y Ag disueltos pueden ser recuperados de la solución por medio de cementación con polvo de zinc metálico (Zn) (ecuación 2):



Como se mencionó, el precipitado de Au y Ag es el producto principal del proceso hidrometalúrgico; sin embargo, además son generadas soluciones gastadas conteniendo cianuro, que, de acuerdo con el balance de agua del proceso, el cual es determinado por factores como la cantidad de agua requerida, el clima (evaporación y precipitación) y la cantidad de agua generada durante el proceso, una proporción importante tiene que ser descargada como efluentes finales.

1.1.1 Efluentes derivados de cianuración

Los efluentes del proceso de cianuración contienen contaminantes potenciales de cianuro, iones metálicos y un pH inadecuado al ambiente, los cuales pueden llegar hasta aguas superficiales, subterráneas u otros receptores, por lo cual tienen que ser tratados antes de su descarga al medio ambiente.

En el proceso de cianuración se producen numerosos complejos de cianuro además del ciano-complejo de Au. Otros constituyentes de estas descargas son los complejos de cianuro con Fe, Ni, Cu, Zn, Co y otros metales, así como tiocianato (SCN^-) y cianato (OCN^-) (Mekuto et al., 2016).

De acuerdo con su estabilidad química, estos compuestos suelen ser clasificados como:

- ♦ **Cianuro libre**, es decir, ion CN^- y HCN, considerados los más tóxicos.
- ♦ **Cianuro simple**, como NaCN y KCN.
- ♦ **Cianuros débilmente complejados o “disociables en ácidos débiles” DAD (WAD** por sus siglas en inglés), son los complejos CN^-/Cd , Cu, Ni, Ag y Zn, que pueden disociarse y producir concentraciones significativas de cianuro libre.
- ♦ **Compuestos relacionados con cianuro**, OCN^- y SCN^- .
- ♦ **Cianuros fuertemente complejados (SAD** por sus siglas en inglés), donde se anexan los complejos de cianuro con Au, Co y Fe.

Estos constituyen el cianuro total. De acuerdo con esta clasificación, y tomando en cuenta factores tales como la concentración de CN^- en solución, temperatura, pH e intensidad de la luz solar, los cianuros libres y WAD son considerados los de mayor importancia, debido a su toxicidad.

Generalmente la toxicidad de los complejos se atribuye a la concentración de cianuro libre que está en equilibrio con el complejo metálico. Sin embargo, los cianuros fuertemente complejados no dejan de ser una amenaza latente (Tabla 1).

En la actualidad, la demanda creciente de agua ha impulsado mejoras en la gestión de calidad de esta. Así, de acuerdo con las características de los efluentes conteniendo CN^- y a los límites permisibles de norma, es necesario tratar estos efluentes.

Tabla 1. Toxicidad de especies de cianuro (Mekuto et al., 2016).

Tipo de cianuro	Especie	Toxicidad
Cianuro libre	CN^-	Alta
	HCN_{ac}	
	NaCN	
	KCN	
CN_{WAD}	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	Alta o intermedia (depende de la condición ambiental)
	$\text{Zn/Cd/Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	
	$\text{Mn/Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	
	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	
CN_{SAD}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	Baja
	$\text{Fe/Co}(\text{CN})_6^{4-}$	
	$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	
	Complejos del grupo Pt	
Otras especies	SCN^-	Baja
	OCN^-	
	C_2N_2	Alta
	CNCl	

Algunas alternativas de tratamiento de estos efluentes se han desarrollado y aplicado para que la descarga de los procesos cumpla con las regulaciones ambientales correspondientes.

1.2 Procesos de tratamiento de efluentes conteniendo CN^-

Los procesos de tratamiento de los efluentes de cianuración pueden clasificarse como de remoción y degradación (Akcil, 2003). Mediante los procesos de adsorción y degradación natural se puede remover el cianuro, y a través de los procesos biológicos, oxidación química, y electro-oxidación se pueden obtener especies menos tóxicas.

1.2.1 Adsorción con carbón activado

El carbón activado remueve compuestos de cianuro (incluidos Cu, Fe, Ni y Zn) cuando las concentraciones de este compuesto se encuentran por debajo de $1-5 \text{ mg L}^{-1}$. Sin embargo, el proceso puede ser complejo y costoso dada la cantidad requerida de carbón y a la necesidad de regenerarlo, por lo que el proceso suele combinarse con otras tecnologías.

1.2.2 Degradación natural

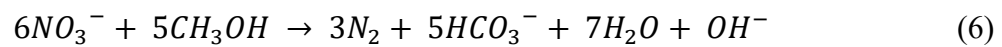
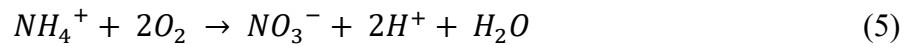
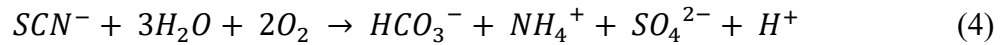
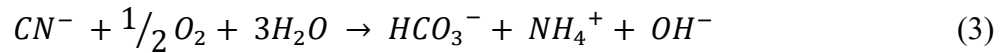
Como se observa en la Figura 2, el CN^- y el HCN se encuentran en equilibrio en solución acuosa a un pH de 9.3 aproximadamente. Cuando el pH disminuye, la especie predominante es el HCN. Esta especie debido a su punto de ebullición (79°C) y presión de vapor (100 kPa a 26°C) se volatiliza fácilmente a la atmósfera (Cáceres-Arenas, 2001; Lottermoser, 2010). Esta característica es aplicada en el proceso de degradación natural, el cual consiste en la contención de grandes volúmenes de efluentes en estanques durante periodos de tiempo prolongados, originando la disminución del pH por la absorción de dióxido de carbono (CO_2) y favoreciendo la formación y volatilización de HCN, el cual es degradado naturalmente y no persiste en el medio ambiente debido a la oxidación y fotólisis en la atmósfera (Brüger et al., 2018).

Debido principalmente al tiempo de tratamiento, y a los requisitos de descarga de efluentes normados, deben aplicarse otros métodos de desintoxicación como apoyo a este. Sin embargo, en la actualidad es el método de remoción más utilizado (Marsden y Iain House, 2009).

1.2.3 Tratamiento biológico

La degradación biológica ocurre tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas (Akcil y Mudder, 2003; Botz, 1999). En estos procesos se aprovecha la capacidad de algunos microorganismos de degradar compuestos de cianuro y amoníaco a compuestos de menor toxicidad.

En el proceso aeróbico, el CN^- , SCN^- , nitrito y amoniaco son oxidados a HCO_3^- y NH_4^+ . Posteriormente el amonio es oxidado a nitrato, y finalmente este último es eliminado como N_2 por un proceso anaeróbico, de acuerdo con las siguientes reacciones:



En este proceso se requiere un acondicionamiento de los microorganismos a las concentraciones de cianuro libre y metales pesados que son tratados en el proceso, además los complejos de Fe no son oxidados. Adicionalmente factores como el pH, el nitrógeno (N_2) y oxígeno (O_2) en la atmósfera, así como la temperatura modifican la vía de reacción y la cinética.

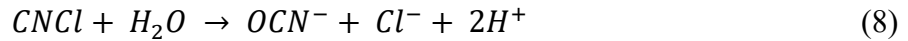
1.2.4 Oxidación química

Son procesos ampliamente utilizados entre los que destacan la cloración alcalina, el proceso INCO y la oxidación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (Adams, 2005).

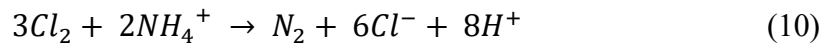
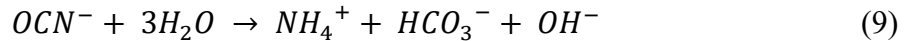
Cloración Alcalina

Este proceso se desarrolla en dos etapas, inicialmente el cianuro libre y WAD, en presencia de Cl_2 y bajo condiciones alcalinas (pH 10.5), es convertido en cloruro de cianógeno ($CNCl$), y posteriormente se hidroliza generando OCN^- y Cl^- .

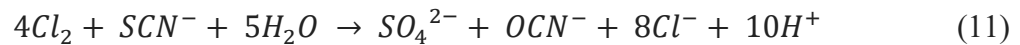




Luego el OCN^- se hidroliza formando amonio y bicarbonato (HCO_3^{2-}); en presencia de exceso de Cl_2 el amonio es oxidado a N_2 .



Asimismo, es posible oxidar tiocianato, no obstante, con un consumo extra de Cl_2 .



La cloración alcalina es efectiva en el tratamiento de soluciones con niveles bajos de cianuro, sin embargo, el proceso es costoso debido al uso de Cl_2 . Los metales inicialmente complejados precipitan como hidróxidos, sin embargo, no se pueden disociar algunos complejos estables (por ejemplo, el complejo $Fe(CN)_6^{4-}$ no se disocia, pero se oxida a $Fe(CN)_6^{3-}$); además, en algunos casos las concentraciones de Cl_2 sin reaccionar (Ec. 10) son tóxicas para la vida acuática, ocasionando que la solución sea inadecuada para descarga directa.

Proceso INCO

En este proceso se utiliza una mezcla de aire y SO_2 (pH 8–10) en presencia de Cu para oxidar cianuro libre y cianuros WAD a OCN^- .

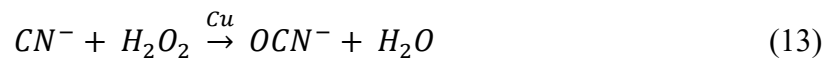


Los metales complejados inicialmente con cianuro precipitan como hidróxidos, una vez concluida la reacción de oxidación del CN^- ; el cianuro de Fe, por otro lado, precipita como $Cu_2Fe(CN)_6$ y el tiocianato no es eliminado cuando se encuentra en concentraciones bajas.

La efectividad de este proceso depende de las concentraciones de cianuro en los efluentes, por ejemplo, el tratamiento de soluciones con altos niveles de CN^- requerirá un consumo mayor de reactivos (SO_2 y Cu). Además, la precipitación del cianuro de Fe genera lodos que deben manipularse, y pueden presentarse altos niveles de sulfato en la solución tratada.

Oxidación con H_2O_2

El cianuro en solución acuosa a pH alcalino (9–9.5) es oxidado empleando H_2O_2 , en presencia de un metal de transición (Cu, Ag, V), de acuerdo con:



Este proceso es adecuado para el tratamiento de efluentes con bajas concentraciones de cianuro (libre y WAD), asegurando efluentes con la calidad adecuada para una descarga final.

Durante el proceso, los componentes metálicos precipitan como hidróxidos y los cianuros de Fe(II) pueden eliminarse como sales dobles insolubles $Cu_2Fe(CN)_6$ y $Zn_2Fe(CN)_6$; la oxidación de tiocianato con H_2O_2 es una reacción lenta, por lo cual esta especie se remueve en pequeños porcentajes.

Este proceso no es adecuado en el tratamiento de efluentes con presencia de sólidos (lodos), debido a que se requiere un mayor consumo de H_2O_2 y el costo de este reactivo es relativamente alto; asimismo, la obtención de NH_4^+ produce una concentración potencial de amoníaco en la solución y este proceso no permite la remoción del amoníaco (Kitis et al., 2005).

1.3 Oxidación electroquímica de cianuro

La oxidación electroquímica ha sido descrita como el proceso más ecológico para la degradación de CN^- (Stavart y Van Lierde, 2001; Valiūnienė et al., 2013; Xu et al., 2012), porque se trata de una alternativa viable que permite el control del cianuro en efluentes de diversas industrias, a partir del tratamiento de cianuro libre, cianuro WAD y cianuros fuertemente complejados, así como la recuperación de los metales disueltos; además de una producción menor de subproductos que los procesos químicos.

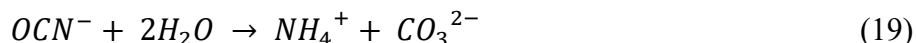
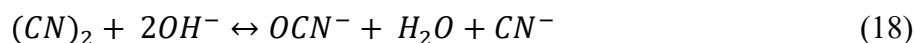
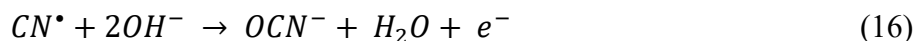
Este proceso no requiere la adición de reactivos, no produce compuestos tóxicos como lodos o amoníaco, y puede ser más eficiente y menos costoso al seleccionar los materiales adecuados para la manufactura de los electrodos, dado que este proceso depende de la composición de la solución electrolítica, el voltaje aplicado, el pH y el material de electrodo. El proceso se lleva a cabo en celdas electroquímicas de geometría sencilla, donde al aplicar un valor adecuado de corriente eléctrica o potencial de celda, el cianuro se transforma a OCN^- . La oxidación electroquímica del CN^- ocurre por dos mecanismos diferentes, denominados oxidación directa y oxidación indirecta.

1.3.1 Oxidación directa

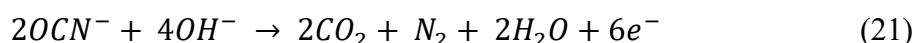
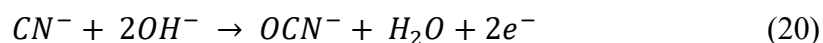
Los procesos electroquímicos de degradación directa consisten en oxidar el ion sobre la superficie del ánodo, utilizando electrodos inertes para formar OCN^- , este último una especie menos tóxica, que después es degradado a NH_4^+ y CO_3^{2-} o CO_2 y N_2 según el pH de la solución (Bakir-Ögütveren et al., 1999; Hwang et al., 1987), mientras los metales disueltos pueden colectarse en el cátodo:

- ♦ **Soluciones alcalinas de pH 7 - 11.7 ($E=1.4412 \text{ V -SHE}$)**

Inicialmente ocurre la disociación de los complejos generando cianuro libre y simultáneamente radicales CN^\bullet ; estos radicales permiten la formación de cianato y/o cianógeno $(\text{CN})_2$, y este a su vez permite la formación de cianato:

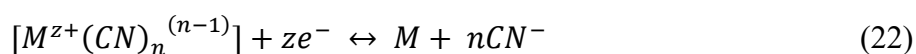


♦ **Soluciones alcalinas de pH > 12 (E=0.9512 V -SHE)**



Como se observa en la Figura 3, de acuerdo con el pH de la solución el mecanismo que sigue la transformación de CN^- es través de una especie intermedia (CN^\bullet) para después transformarse a cianato; sin embargo, cuando el pH es más básico el CN^- se transforma directamente. La formación de $(CN)_2$, Figura 3 a), se ha reportado cuando la concentración de iones OH^- en la superficie del electrodo es limitada; mientras que alta presencia de OH^- , Figura 3 b), favorece la formación directa de OCN^- . Cuando el pH se encuentra entre 7–11.7, se presentan otros pasos intermedios (combinación de reacciones químicas y electroquímicas), pero de especies que se esperaría se transformen rápidamente (radicales). En el caso de pH mayor a 12, el mecanismo es más sencillo, aunque el número de electrones necesario es mayor que del mecanismo anterior, lo que resultaría en un mayor consumo energético.

El mecanismo catódico para $pH > 7$ (Bakir-Ögütveren et al., 1999), es establecido como:



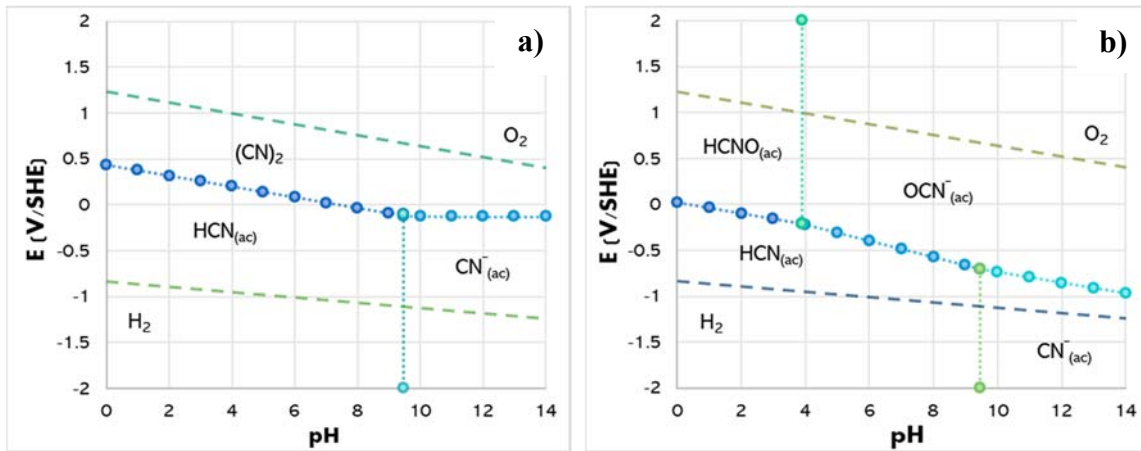


Figura 3. Diagramas de estabilidad Eh-pH del sistema $\text{H}_2\text{O-CN}^-$ bajo una concentración de CN^- de 200 mg L^{-1} , a) mecanismo $7 \leq \text{pH} \leq 11.7$ y b) $\text{pH} \geq 12$.

Pero, además debe considerarse una posible evolución de hidrógeno, si la solución contiene una concentración baja de metales pesados, o los metales son alcalinos y/o alcalinotérreos.

1.3.2 Oxidación indirecta

La oxidación indirecta (Pineda Arellano y Silva Martínez, 2007), se basa en la generación electroquímica, sobre la superficie del ánodo, de especies altamente oxidantes. A los procesos basados en este mecanismo se les conoce como procesos de oxidación avanzada (POAs). Los POAs son un grupo de técnicas para el tratamiento de agua, entre las que se encuentran, además de los métodos electroquímicos, la fotocatalisis homogénea y heterogénea, Fenton, ozono/luz UV, H_2O_2 /luz UV.

Una ventaja de este tipo de métodos es que se aplican a temperatura ambiente y presión normal, y están basados en la generación de radicales de alto poder oxidante, los cuales interactúan con los contaminantes para transformarlos en especies menos tóxicas. Cuando el contaminante contiene carbón en su estructura, la finalidad de este tipo de procesos es la destrucción completa de los contaminantes o mineralización; es decir, que éstos se transformen a CO_2 mediante un proceso de oxidación.

La Tabla 2 muestra el potencial de electrodo de posibles agentes oxidantes, donde un potencial más positivo indica una tendencia más fuerte a extraer electrones; sin embargo, se observa que la formación de algunas de estas especies estaría limitada por la reacción de evolución de oxígeno ($E^0 = 1.23$ V/SHE), OER por sus siglas en inglés. Debido a esto, se requiere el uso de ánodos con altos valores de sobrepotencial para la OER, que permitan la generación de estas especies oxidantes. Los electrodos que presentan estas características son los de boro dopado de diamante, y los ánodos dimensionalmente estables (DSA por sus siglas en inglés).

Tabla 2. Potencial de electrodo de posibles agentes oxidantes a 25°C (Chapman, 2011).

Oxidante (medio)	Reacción	E^0 (V/SHE)
Peróxido (alcalino)	$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	0.87
Hipoclorito (alcalino)	$OCl^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	0.90
Dióxido de cloro	$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$	1.15
Oxígeno (ácido)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.23
Dicloro	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.39
Hipoclorito (ácido)	$HOCl + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1.49
Peróxido (ácido)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.76
Ferrato (ácido)	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2.20
Radical hidroxilo	$2OH^\bullet + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	2.80
Ozono	$O_3 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	2.87

1.4 Electro-oxidación indirecta utilizando DSA

A partir de 1970 se comenzaron a utilizar los ánodos dimensionalmente estables (DSA), inicialmente aplicados en la industria cloro-álcali y posteriormente en diversos procesos electrolíticos. Los DSA han mostrado mayor actividad catalítica, durabilidad y menor

consumo energético que los ánodos tradicionales (grafito, plomo etc.), además de mostrar estabilidad bajo la aplicación de altos potenciales positivos, superiores incluso al potencial de formación de la OER (Forti et al., 2001; Klein et al., 2018; US30443463A, 1967), característica favorable en la oxidación de CN^- .

Los DSA están formados por una capa de óxidos o mezcla de óxidos activa electroquímicamente, depositada sobre un sustrato metálico, como se muestra en la Figura 4.

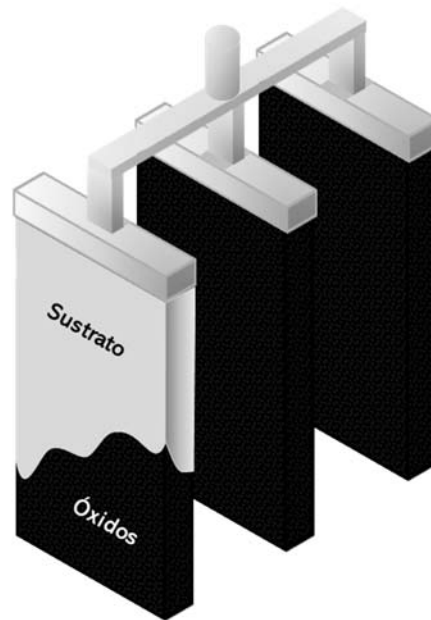
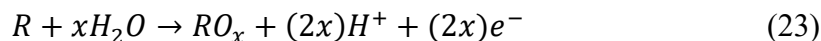


Figura 4. Ánodos dimensionalmente estables (DSA).

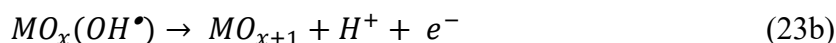
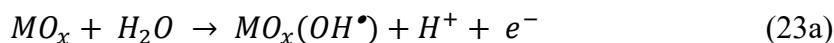
El sustrato seleccionado debe exhibir estabilidad química, física y mecánica. Generalmente se utiliza Ti (Anexo A), debido a su conductividad eléctrica, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y por ser más económico comparado con otros metales destacados en este tipo de procesos como lo es el platino.

Con respecto al recubrimiento, este debe presentar buena actividad electrocatalítica hacia la reacción deseada, así como resistencia química y electroquímica a la corrosión. Este generalmente consiste en óxidos o mezcla de óxidos de elementos metálicos tales como Ir, Ti, Sn, Sb, Ta y Ru; seleccionados de acuerdo con su rendimiento y estabilidad electroquímica.

La oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en los electrodos DSA ocurre por el intercambio de un átomo de oxígeno del solvente (H_2O) al compuesto reactante o contaminante (R):



El mecanismo de degradación sigue la formación de una especie activa (MO_{x+1}), que interactúa con el contaminante R . La especie activa es obtenida por la descarga de H_2O u OH^- (ecuación 23 a) lo que conlleva a la producción de radicales OH^\bullet , los cuales se adsorberán ($MO_x(OH^\bullet)$) sobre la capa de óxidos MO_x .



Esta especie activa (MO_{x+1}) es responsable tanto de la oxidación del contaminante como de la OER (24) (Lanza y Bertazzoli, 2002).



Algunos DSA ya han sido reportados en la degradación de CN^- , entre los que se encuentran Ti/TiO_2-RuO_2 y $Ta_2O_5-IrO_2$ (Lanza y Bertazzoli, 2002), $TiO_2-SnO_2-Sb_2O_5$ y $TiO_2-RuO_2-SnO_2-Sb_2O_5$ (Fugivara et al., 1996), $Ti/SnO_2-Sb-Ce$ (Xu et al., 2012), Ti/RuO_2 (Pérez et al., 2017). Sin embargo, estos han mostrado deficiencias en su estabilidad física, química, así como en durabilidad o eficiencia.

Además, la oxidación electroquímica de CN^- se ha establecido como un proceso de cinética lenta (Valiūnienė et al., 2013), por ello los estudios concernientes se han centrado en obtener electrodos eficientes, durables y cinéticamente adecuados que mejoren este proceso.

1.5 Electro-oxidación indirecta usando DSA: óxidos Co_3O_4

Los óxidos Co_3O_4 han sido evaluados en una amplia variedad de procesos electroquímicos en medio alcalino, debido a su comportamiento bifuncional hacia la reacción de evolución de oxígeno (OER) y de reducción de oxígeno (ORR por sus siglas en inglés).

Estos óxidos presentan una estructura de espinela normal, la cual consiste en una estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras (FCC) de tipo AB_2O_4 , es decir, un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos, donde A hace referencia a los cationes que ocupan los sitios tetraédricos y B a los que ocupan los sitios octaédricos.

En los óxidos Co_3O_4 ($\text{Co}^{2+}[\text{Co}^{3+}]_2\text{O}_4^{2-}$), A y B corresponderán a los cationes Co (II) y Co (III) respectivamente (Figura 5), de modo que se presentan dos estados de oxidación, que generan un efecto sinérgico, permitiendo un incremento en el comportamiento catalítico del material.

Además, estos óxidos son considerados semiconductores intrínsecos tipo *p* y su conductividad aumenta con relación a un exceso estequiométrico de oxígeno, el cual induce cambios estructurales permitiendo que parte de los iones M^{3+} sean oxidados a M^{4+} formando cadenas de electro-conductividad, comportamiento que se aprovecha en la preparación de electrodos tipo DSA.

Debido a lo anterior, los óxidos Co_3O_4 son una alternativa favorable a la capa de óxidos tradicional de los DSA; además son un producto de mayor disponibilidad y menor costo en comparación con un depósito estándar de RuO_2 ; también poseen buena conductividad eléctrica, alta estabilidad, alto rendimiento y son más amigables al medio ambiente (Berenguer et al., 2008), con respecto, por ejemplo, a DSA elaborados de óxidos de plomo.

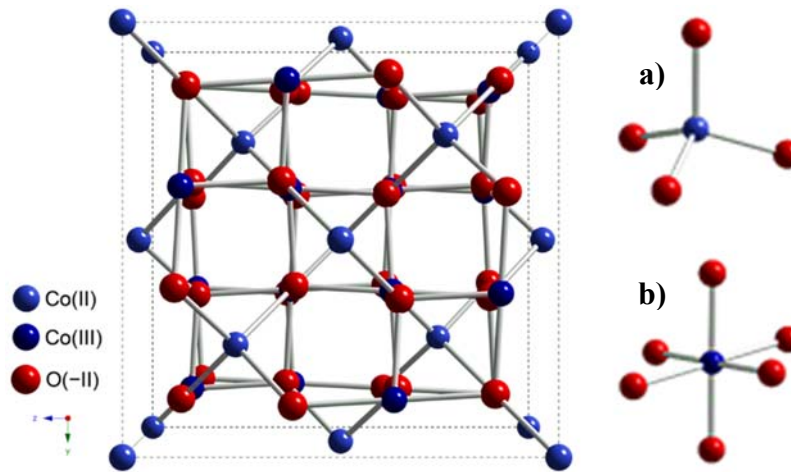


Figura 5. Esquema de la estructura cristalográfica del óxido Co₃O₄; a) geometría de coordinación del Co (II) y b) geometría de coordinación del Co (III) en la espinela.

Particularmente en la degradación de contaminantes ambientales se han utilizado una variedad de sistemas donde se incluyen los Co₃O₄. Shi et al. (2012) mostraron que la mezcla Co₃O₄/grafeno es una alternativa eficiente en la degradación de naranja II (común en efluentes de la industria textil), que puede potenciarse en sistemas de oxidación avanzada, debido a la actividad y estabilidad de la mezcla, características atribuidas a la presencia de los Co₃O₄.

Otro uso de los Co₃O₄ ha sido también en la degradación de CN⁻, donde se ha reportado el desempeño de un electrodo Ti/Co₃O₄ obtenido por DT, para soluciones sintéticas de CN⁻ entre 0–0.1×10⁻³ mol L⁻¹ (Stavart y Van Lierde, 2001). Este electrodo fue analizado morfológicamente por Microscopía Electrónica de Barrido, mostrando una superficie de porosidad alta, característica que justifica la extensa histéresis observada en experimentos de corriente medida vs potencial impuesto al electrodo (voltamperometría); al atribuirse a la carga de la doble capa debido a que existe mayor área superficial (Figura 6 a).

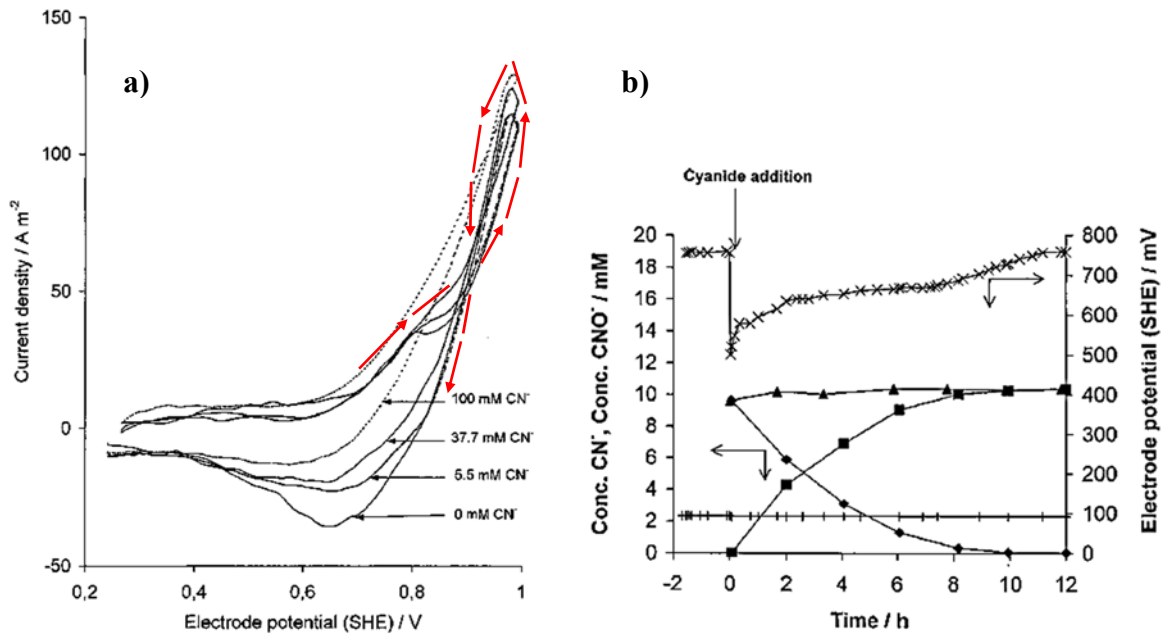
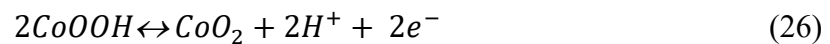
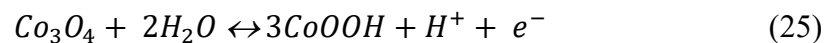


Figura 6. a) Voltametría cíclica del electrodo Ti/Co₃O₄ en NaOH 1M; b) Potencial anódico (x), Potencial de celda (l), cianuro (♦), cianato (■), y nitrógeno (▲, [CN⁻] + [OCN⁻]) como función del tiempo de electro-oxidación de cianuro (Stavart y Van Lierde, 2001).

Los autores plantean que la oxidación de CN⁻ es gracias al proceso redox entre CN⁻ y CoO₂ (Ec. 27). Pero la formación de CoO₂ es por la oxidación de CoOOH (Ec.26), la cual a su vez es obtenida por la reacción del Co₃O₄ (Co²⁺[Co³⁺]₂O₄²⁻) (Ec. 25):



De acuerdo con la Figura 6 b), se eliminó 98% de CN⁻ (1×10⁻³ mol L⁻¹) de la solución; sin embargo, la eficiencia de corriente fue deficiente (28.5%) en un tiempo de electrólisis de 8 h. No obstante, estos electrodos mostraron estabilidad física y química altas, así como durabilidad al ser usados por más de 200 h sin degradación superficial, esto, de acuerdo con los autores, como consecuencia de la baja solubilidad de las especies Co(III) y Co(IV).

Conforme con estos resultados, y debido a que la OER es una reacción competitiva presente en el ánodo, la cual reduce la eficiencia energética; la característica a mejorar utilizando los óxidos Co_3O_4 en la degradación de CN^- es la cinética de oxidación; así, se ha buscado un elemento dopante que permita construir un electrodo eficiente, al mejorar las características catalíticas en el proceso electroquímico.

Dziewinski et al. (1998) analizaron la oxidación electroquímica de CN^- utilizando un DSA (composición no reportada) y un cátodo de Cu, obteniendo una eficiencia de corriente de 35% para una solución conteniendo 1.038 mol L^{-1} de CN^- ; sin embargo, el cátodo se disolvió durante la electrólisis. Usando el mismo sistema de tratamiento, pero para una solución de CuCN, los autores lograron una concentración final de 0.08 mg L^{-1} de CN^- (Figura 7) a partir de una solución con 200 mg L^{-1} ($7.69 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) pero con una eficiencia de corriente del 0.01%, observando además el depósito de compuestos cúpricos y cuprosos en el fondo de la celda.

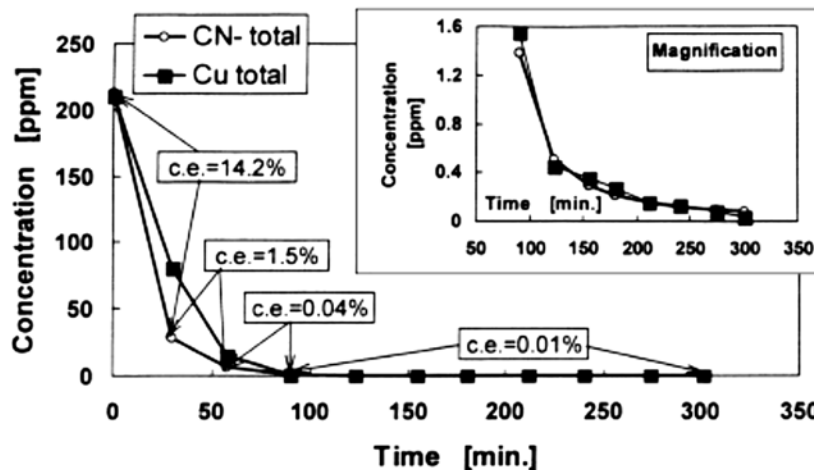


Figura 7. Electrólisis de la solución CuCN-NaCN en celda RETEC, con cátodo de Cu y ánodo DSA (Dziewinski et al., 1998).

Wels y C. Johnson (1990) evaluaron la oxidación electroquímica de CN^- pero usando CuO electrodepositado, y observaron una actividad catalítica del Cu en la degradación de CN^- a OCN^- , pero con una deficiente estabilidad del Cu, el cual se disolvió para concentraciones mayores a $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

En otros estudios sobre la degradación de CN^- , utilizando soluciones alcalinas con alta presencia de Cu ($400\text{--}600\text{ mg L}^{-1}$), se observó la formación de una película de CuO en la celda, a la cual se atribuyó un efecto catalítico en la reacción, permitiendo un incremento en la eficiencia de corriente (Cheng et al., 2002; Szpyrkowicz et al., 2000).

De acuerdo a estos trabajos, la presencia de especies Cu mejora cinéticamente el proceso de oxidación electroquímica de CN^- .

Por lo anterior, dado que con la incorporación de elementos dopantes en la estructura básica es posible mejorar las propiedades fisicoquímicas y/o electroquímicas, y por ende la actividad electrocatalítica de los óxidos, recientemente se han evaluado electrodos $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ (obtenidos por descomposición térmica) en la degradación de CN^- . Esta combinación fue hecha tomando en cuenta la actividad, estabilidad física y química, así como la durabilidad de los óxidos Co_3O_4 , junto con la actividad electrocatalítica del Cu (Berenguer et al., 2017).

Los óxidos $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, en relación con los óxidos Co_3O_4 ($\text{Co}^{2+}[\text{Co}^{3+}]_2\text{O}_4^{2-}$), cuando $x > 0.2$ presentan una estructura de espinela inversa; es decir, una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) de tipo $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$ formada por oxígenos, donde los sitios tetraédricos son ocupados por los cationes B y los octaédricos son ocupados por cationes tipo A y B; así para CuCo_2O_4 , por ejemplo, la estructura será $\text{Cu}^{2+}[\text{Co}^{3+}]_2\text{O}_4^{2-}$. Sin embargo, se ha sugerido también la formación de espinela mixta, es decir, la formación de estructura de espinela normal AB_2O_4 y espinela inversa $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$, y la segregación de la fase CuO debido al contenido de Cu incorporado al Co_3O_4 (Behzad et al., 2017).

El estudio de Berenguer et al. (2017) mostró la influencia del contenido de Cu sobre la degradación de CN^- . Los Voltamperogramas de la Figura 8 muestran que al incrementar la cantidad de Cu en el electrodo, tanto la oxidación de CN^- como la OER se desplazan a potenciales menos positivos. Además, reportaron que los picos A_1 y A_2 indican la participación de las especies: Co(II)/Co(III) (A_1 , 1.2 V); Co(III)/Co(IV) (A_2 , 1.48 V).

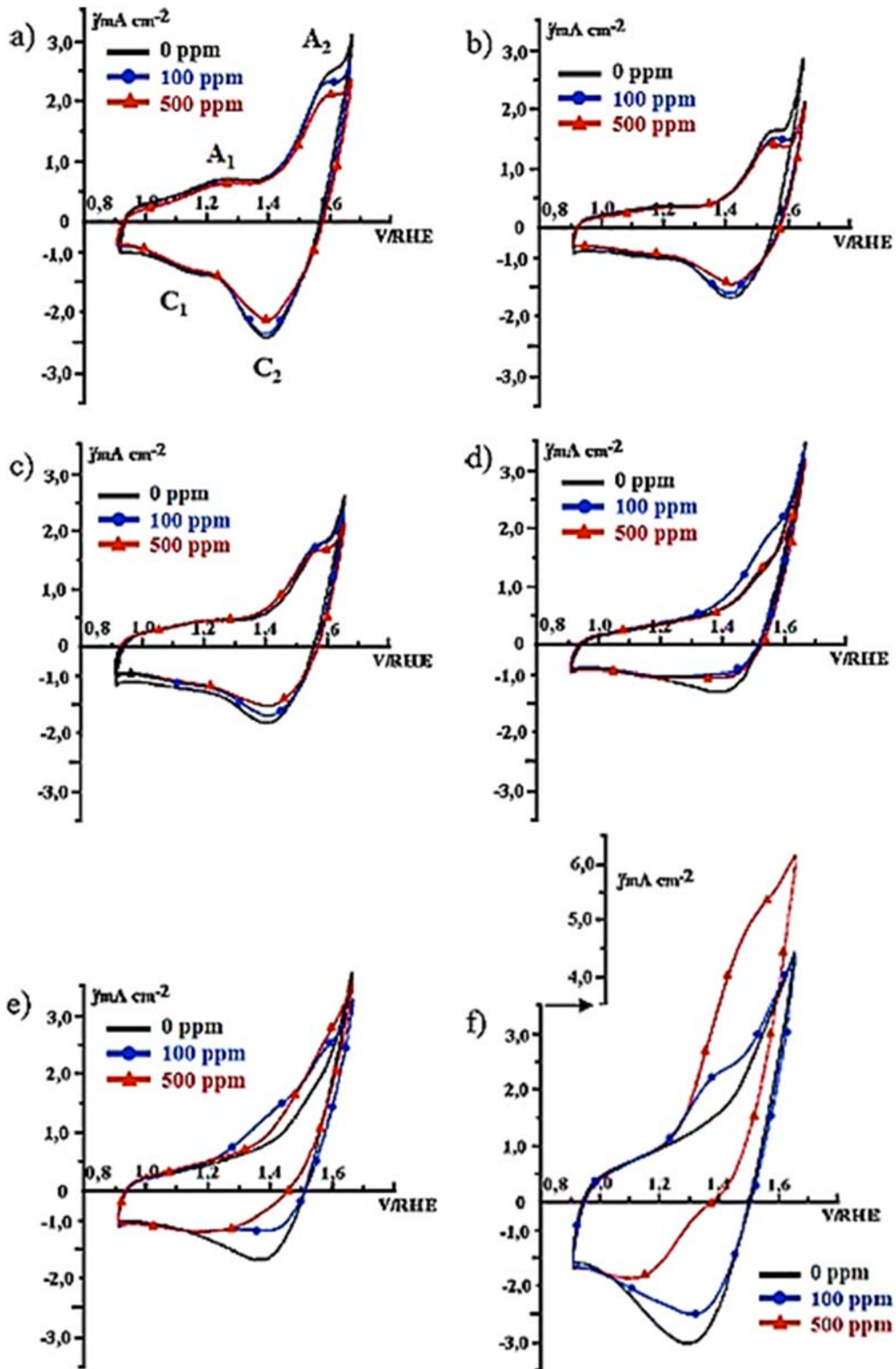


Figura 8. Voltamperogramas cíclicos de electrodos $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. $[\text{CN}^-] = 0, 100, \text{ y } 500 \text{ mg L}^{-1}$, con $x = 0$ a), 0.2 b), 0.5 c), 0.8 d), 1 e) y 1.5 f), (Berenguer et al., 2017).

A partir de la Figura 9, se puede observar que los electrodos con espinela saturada ($x=1.0$) y sobresaturada ($x=1.5$) mostraron los mejores resultados para la degradación de CN^- , asemejándose el comportamiento de la fase CuO descrito en la literatura (Wels y Johnson, 1990); logrando la degradación de CN^- a OCN^- de casi el 90% en 5 h de tratamiento.

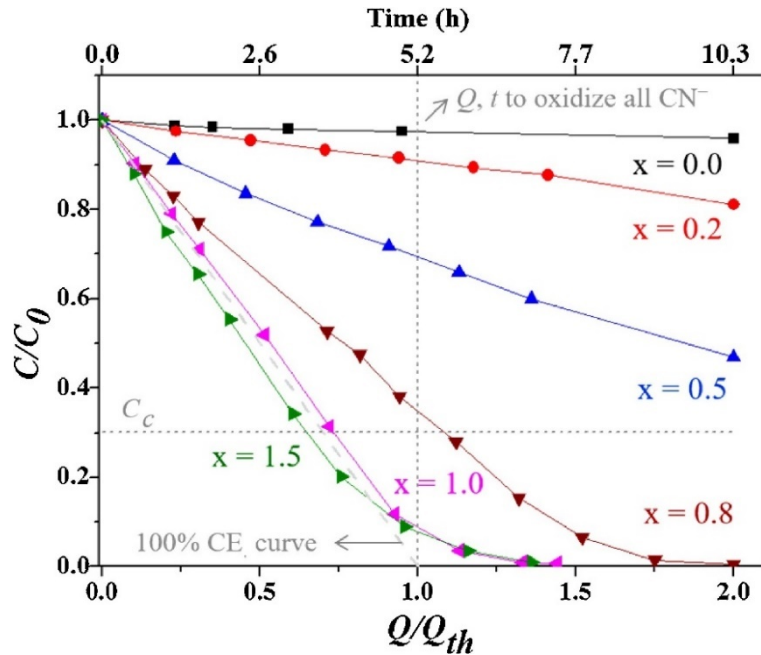
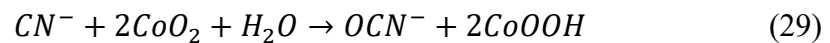
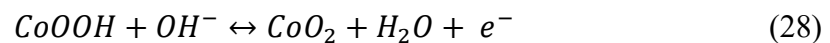
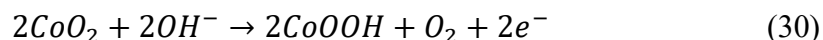


Figura 9. Degradación de CN^- en función de tiempo y carga, para 5 mA cm^{-2} usando electrodos $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ en $500 \text{ mg L}^{-1} \text{ CN}^-$ - $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ (Berenguer et al., 2017).

De acuerdo con este estudio, la transición de la especie Co(III) a Co(IV) rige la oxidación de CN^- a OCN^- a través de la formación y participación de la especie CoO_2 , a baja densidad de corriente (5 mA cm^{-2}), mediante una reacción rápida y de alta eficiencia, utilizando los electrodos $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ y $\text{Ti/CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, de acuerdo con el siguiente mecanismo:



También, durante la transformación del CN^- , debido a la alta concentración de OH^- en la interfase, la especie de Co(IV) puede reducirse a Co(III) , formando O_2 , disminuyendo la eficiencia de eliminación del CN^- :



De acuerdo con sus resultados, la degradación de CN^- procede a través de la adsorción de CN^- en Cu, con la intervención de los pares redox Co(II)/Co(III) y Co(III)/Co(IV) como mediadores de la transferencia de electrones y oxígeno.

Este mecanismo descarta la participación de radicales $\cdot\text{OH}$, mejorando la eficiencia de acuerdo con el contenido de Cu, ya que cuanto mayor es el contenido de Cu, mayor es la cantidad de complejos Cu-ciano en la superficie del electrodo. Conforme lo anterior, la disminución del potencial de electro oxidación con el incremento en el contenido de Cu (Figura 8), se explica, entonces con la generación de los complejos Cu-ciano, los cuales, tan pronto se forman permiten que las especies mediadoras de electrones puedan reaccionar fácilmente con el CN^- adsorbido.

Si bien las especies de Co(III)/Co(IV) serían las responsables de la transformación de cianuro a cianato, vía una oxidación química, durante la etapa de formación de CoOOH , otras especies podrían formarse de acuerdo con la Tabla 2. Inicialmente, las especies reportadas en medio ácido estarían descartadas, pero las de medio alcalino es posible puedan presentarse. Las reacciones que involucran cloruros no es posible porque el sistema de estudio no los contiene, por lo que las posibles reacciones pueden ser la evolución de oxígeno, la formación de radical hidroxilo, de ozono, y de peróxido. Como se verá más adelante, de acuerdo con el potencial del DSA, la segunda y tercera reacción es poco probable sucedan. Con respecto a la evolución de oxígeno, la reacción siempre es de competencia en los procesos de oxidación anódica, independientemente del tipo de electrodo usado, por lo que se espera esté presente en el sistema como reacción de competencia. Finalmente, con respecto a la producción de ozono, termodinámicamente es posible, pero su producción tendría que favorecer la transformación de cianuro, cosa que no fue estudiada.

1.6 Proceso de obtención de ánodos dimensionalmente estables (DSA)

El proceso de manufactura de los electrodos DSA consiste tanto de una limpieza adecuada del sustrato para asegurar la adhesión de los óxidos, como de la selección del método de obtención y fijación de los óxidos; ambos procedimientos descritos en la literatura como de gran relevancia.

La limpieza del sustrato se realiza generalmente por ataque ácido a la superficie del metal, debido a que permite eliminar suciedad y óxido superficial, así como generar suficiente rugosidad para una adhesión adecuada de los óxidos.

Una vez listo el sustrato, las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los electrodos son afectadas principalmente por el método de preparación y fijación de los óxidos (Daniel et al., 2011; De Oliveira-Sousa et al., 2000; Forti et al., 2001; Ribeiro et al., 2008).

Entre los métodos característicos de preparación de los óxidos de los DSA están: la electrodeposición, deposición por rocío pirolítico, descomposición térmica (DT) y los sol-gel (Tabla 3). Estos métodos requieren el uso de precursores en la obtención de los óxidos y las desventajas reportadas incidirán en el rendimiento de estos materiales con base en las características interfaciales que presentarán al ser utilizados en procesos de tratamiento de aguas, y de acuerdo con la solución a tratar.

De estos métodos, el de descomposición térmica y los métodos sol-gel son los más utilizados. Tradicionalmente, se considera primeramente el método de descomposición térmica en la elaboración del electrodo, el cual consiste en preparar una solución a partir de la disolución de diversas sales metálicas en un disolvente apropiado; posteriormente esta solución es colocada sobre el sustrato seleccionado. Después, el solvente es evaporado y el electrodo modificado es calcinado a temperaturas entre 400 y 700°C, y el óxido es obtenido asumiendo una distribución y composición uniformes de los óxidos. Entre sus desventajas destacan una deficiente distribución de los tamaños de partícula de los óxidos sobre el sustrato, ya que en la obtención de partículas finas se requiere el uso de compuestos orgánicos como tensioactivos (Fereshteh y Salavati-Niasari, 2017); la obtención de impurezas (segregación o precipitación) que quedan de la descomposición térmica (Trasatti, 1991), y que la composición de los óxidos formados no es igual a la de la solución de partida (Comninellis y Vercesi, 1991).

Tabla 3. Métodos para la síntesis de electrodos de óxidos.

Método	Precusores	Productos	Ventajas / *Desventajas
Descomposición térmica	Nitratos Carbonatos Oxalatos	Polvo. Electrodo en forma de pastilla o soportes metálicos recubiertos por inmersión o pintura.	Preparación simple, buena cristalización. * Partículas grandes, deposito grueso, pobre control de las condiciones de preparación, obtención a altas temperaturas.
Sol-gel	Alcóxidos Carbonatos Nitratos Cloruros	Polvos finos. Baja dispersión de tamaños. Electrodos por inmersión o pastillas.	Baja temperatura de síntesis, control del tamaño de partículas, filmes homogéneos, muy reproducible, elevada pureza. * Etapa de polimerización, mecanismo complejo.
Electroquímico	Metales	Oxido de baja cristalinidad o amorfo. Film hidratado.	En su obtención no se requiere la aplicación de tratamiento térmico. * Producción de capas amorfas.
Rocío pirolítico	Nitratos Acetatos	Filmes delgados. Electrodos en film.	Simple * Baja reproducibilidad. área superficial baja, costoso.

Por su parte, los procesos sol-gel se basan en la formación de un gel semirrígido o resina altamente viscosa a partir de precursores líquidos, donde se encuentran los iones metálicos, luego los óxidos son obtenidos al descomponer el polímero por medio de calcinación. El gel puede ser obtenido por el método tradicional, el método del citrato o por el método Pechini (Anexo B).

El método Pechini, ya ha sido aplicado en la fabricación de ánodos usados en la degradación de diversos compuestos orgánicos (Daniel et al., 2011). Si bien existen diversas variantes de este proceso, generalmente consiste en la disolución (a temperaturas menores a 100°C) de un ácido α -carboxílico, usualmente ácido cítrico (AC, C₆H₈O₇), en un alcohol polihídrico,

frecuentemente etilenglicol (EG, $C_2H_6O_2$), los cuales cumplen la función de monómeros en la formación del gel polimérico.

En esta solución se disuelven las sales metálicas, tales como alcóxidos (ROM), carbonatos (CO_3^{2-}), nitratos (NO_3^-) o cloruros (Cl^-), generando un citrato metálico a partir del ácido cítrico y los iones metálicos. Al incrementar la temperatura ($100-140^\circ C$) ocurre una reacción de esterificación entre los grupos hidroxilo del EG y los grupos carboxilo del ácido cítrico. Al remover el exceso de EG (con temperatura) ocurre la polimerización (Figura 10).

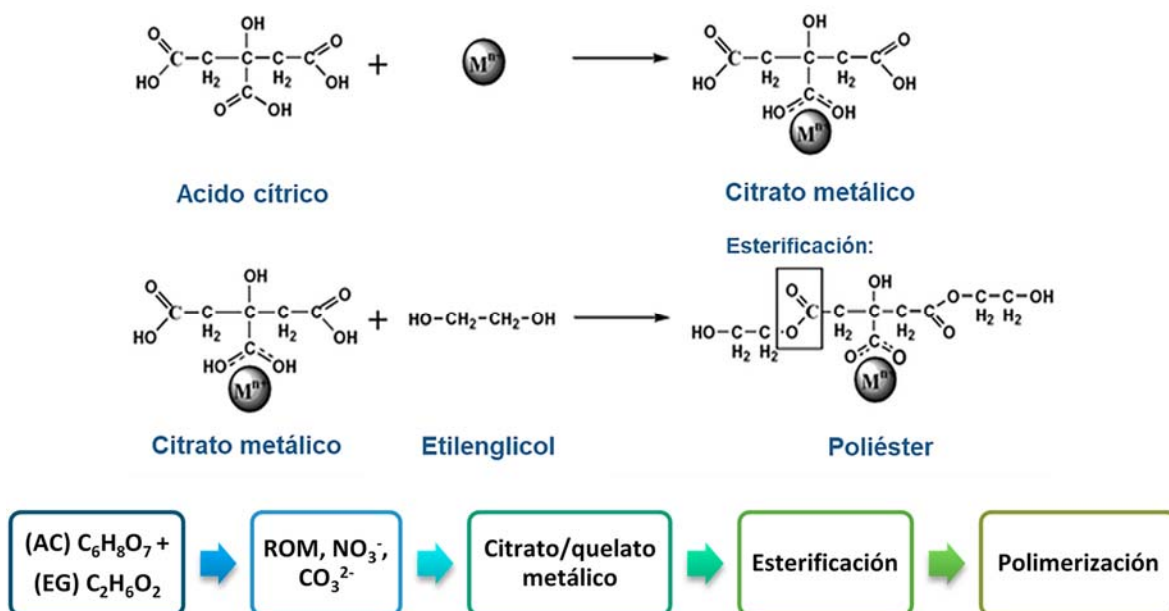


Figura 10. Reacciones químicas involucradas en la preparación del precursor polimérico.

De esta manera los iones metálicos son atrapados en la matriz del gel, y durante la calcinación se permite la formación de los óxidos y la remoción de los constituyentes orgánicos. Además, al utilizarse temperaturas bajas, los constituyentes metálicos no se volatilizan y la composición final es igual a la inicial, por lo que se obtienen óxidos de homogeneidad química alta, estequiometría controlable y reproducibles.

La actividad catalítica y algunas propiedades fisicoquímicas, como la estabilidad, dependen de las características y propiedades superficiales derivadas de los métodos de preparación de los electrodos, en conjunto con la naturaleza química del precursor y del sustrato.

Referente a la estabilidad de los electrodos, los mecanismos de desactivación de los DSA que han sido reportados son: la pasivación del sustrato o del recubrimiento activo, el consumo de la capa de óxidos y/o el desprendimiento mecánico del depósito (Panić et al., 2005; Pilla et al., 1997).

En este contexto, el método de descomposición térmica no asegura alta homogeneidad composicional, pureza y por ende control morfológico o microestructural, como sí puede lograrse por el método Pechini.

1.6.1 Características de electrodos DSA obtenidos por el método Pechini

Como fue mencionado en la sección 1.5, las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los electrodos dependerán del proceso de obtención de la capa de óxidos.

De Oliveira-Sousa et al. (2000) evaluaron la morfología y propiedades electroquímicas de electrodos Ti/IrO₂ preparados por descomposición térmica, método inorgánico sol-gel y por el método Pechini, calcinados a 400, 500 y 600°C, mediante el análisis del comportamiento redox en H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹.

En la Figura 11 se muestran las diferencias morfológicas obtenidas de las capas tratadas a 600°C. La obtenida por DT (a) exhibe una morfología que asemeja grietas de barro (típicas en los DSA, debido al proceso de sinterización), mientras que la producida por el método inorgánico (b) presenta granos bien definidos. La superficie generada por el método Pechini (c), presenta una morfología muy similar, pero más compacta, y con grietas más pequeñas con respecto a la obtenida por el método tradicional. Estas características morfológicas proporcionan mayor área superficial a los electrodos obtenidos por el método Pechini, en contraste con los obtenidos por el método tradicional e inorgánico sol-gel, y son importantes debido a que, a partir de estas, deriva la desactivación de los electrodos.

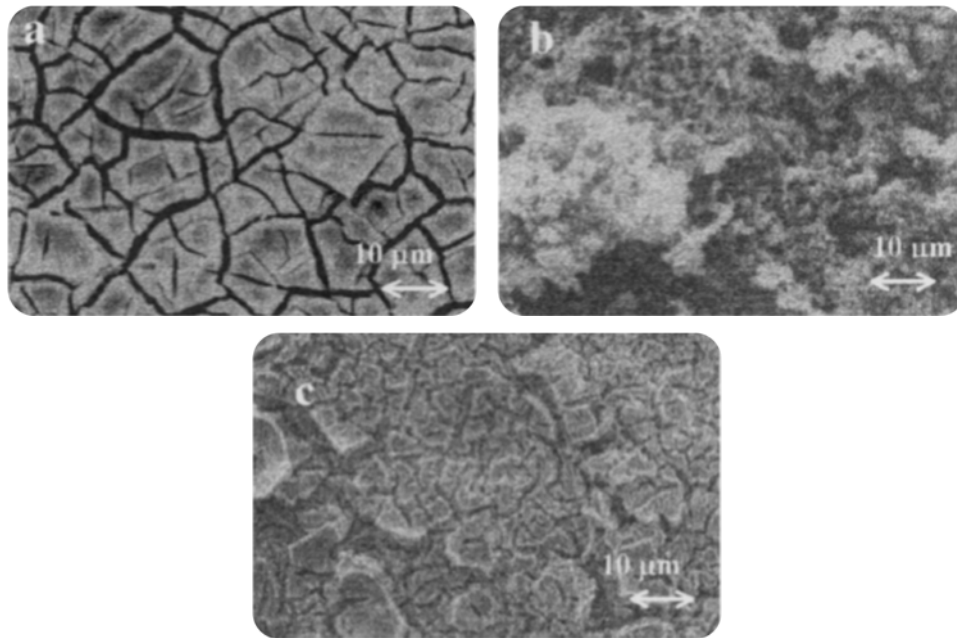


Figura 11. Morfología de los electrodos obtenidos por los métodos a) tradicional, b) inorgánico sol-gel y c) Pechini (De Oliveira-Sousa et al., 2000).

En el caso de los electrodos "agrietados", el punto crítico de estabilidad es la penetración del electrolito (a través de las "grietas") al sustrato. Sin embargo, es importante mencionar que la energía para realizar el proceso electroquímico, característica cinética llamada sobrepotencial (η), es altamente dependiente del área superficial activa y, se ha encontrado que áreas superficiales activas grandes causan un decremento de la densidad de corriente obtenida durante el proceso de tratamiento electroquímico y por lo tanto una energía más baja (η) (Hosseini y Alvarez-Galvan, 2016; Pilla et al., 1997; Santos et al., 2014; Zeradjanin et al., 2012). Mientras que, áreas superficiales pequeñas generan altas densidades de corriente y altos sobrepotenciales. Siendo estos últimos, aspectos relacionados directamente con la desactivación de los electrodos.

Además, en el estudio de De Oliveira-Sousa et al. (2000) se estableció por medio de pruebas de vida acelerada (Figura 12) que, en correlación con los electrodos obtenidos por DT y por el método inorgánico sol-gel, los electrodos obtenidos por el método Pechini, combinado con una temperatura mayor de calcinación, poseen mayor estabilidad, como ha sido reportado en la literatura (Forti et al., 2001; Likun et al., 2009; Ribeiro et al., 2008).

En relación con lo anterior, se ha reportado que la estructura superficial, y por lo tanto el desarrollo de los electrodos obtenidos por el método Pechini, depende fuertemente de la temperatura de calcinación del precursor polimérico.

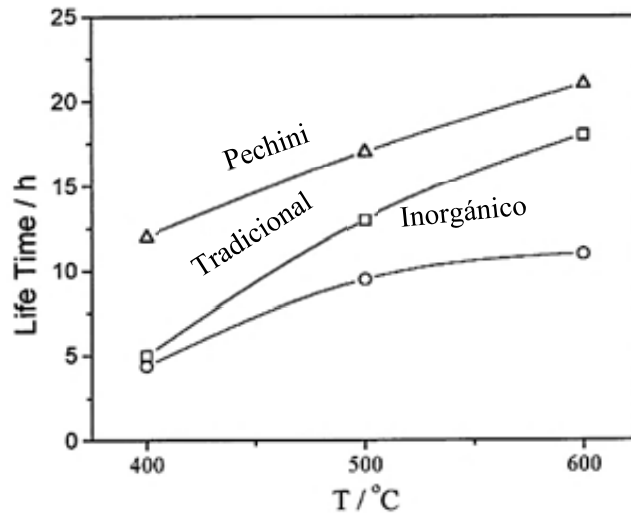


Figura 12. Resultados de las pruebas de vida acelerada que muestran la influencia de la temperatura de calcinación con el tiempo de vida de los electrodos; método (□) tradicional, (○) Inorgánico sol-gel y (Δ) Pechini (De Oliveira-Sousa et al., 2000).

El uso de temperaturas bajas de sinterizado induce la formación de fases amorfas debido a la combustión incompleta del gel, generando menor estabilidad en electrodos calcinados a temperaturas inferiores a 400°C (Liu et al., 1996; Yonglei et al., 2010; Zanetti et al., 1999). Para temperaturas altas ($T > 600^{\circ}\text{C}$) se ha encontrado una disminución del área superficial activa, lo cual ha sido atribuido a los fenómenos de cristalización, ya que al incrementar la temperatura de calcinación, las fases formadas presentan mayor cristalinidad; también, al incrementar esta temperatura la actividad electroquímica disminuye debido a que el sobrepotencial para la evolución de oxígeno cambia (De Oliveira-Sousa et al., 2000; Yonglei et al., 2010). Además, el sustrato de Ti tiende a oxidarse a temperaturas superiores a 500°C, llevando a una disminución de la conductividad al producirse TiO_2 superficial (Terezo y Pereira, 1999). El exceso de oxígeno durante la calcinación permite la transición del estado de oxidación de las especies catiónicas en óxidos con estructura tipo espinela con mayor facilidad, mejorando las propiedades conductoras.

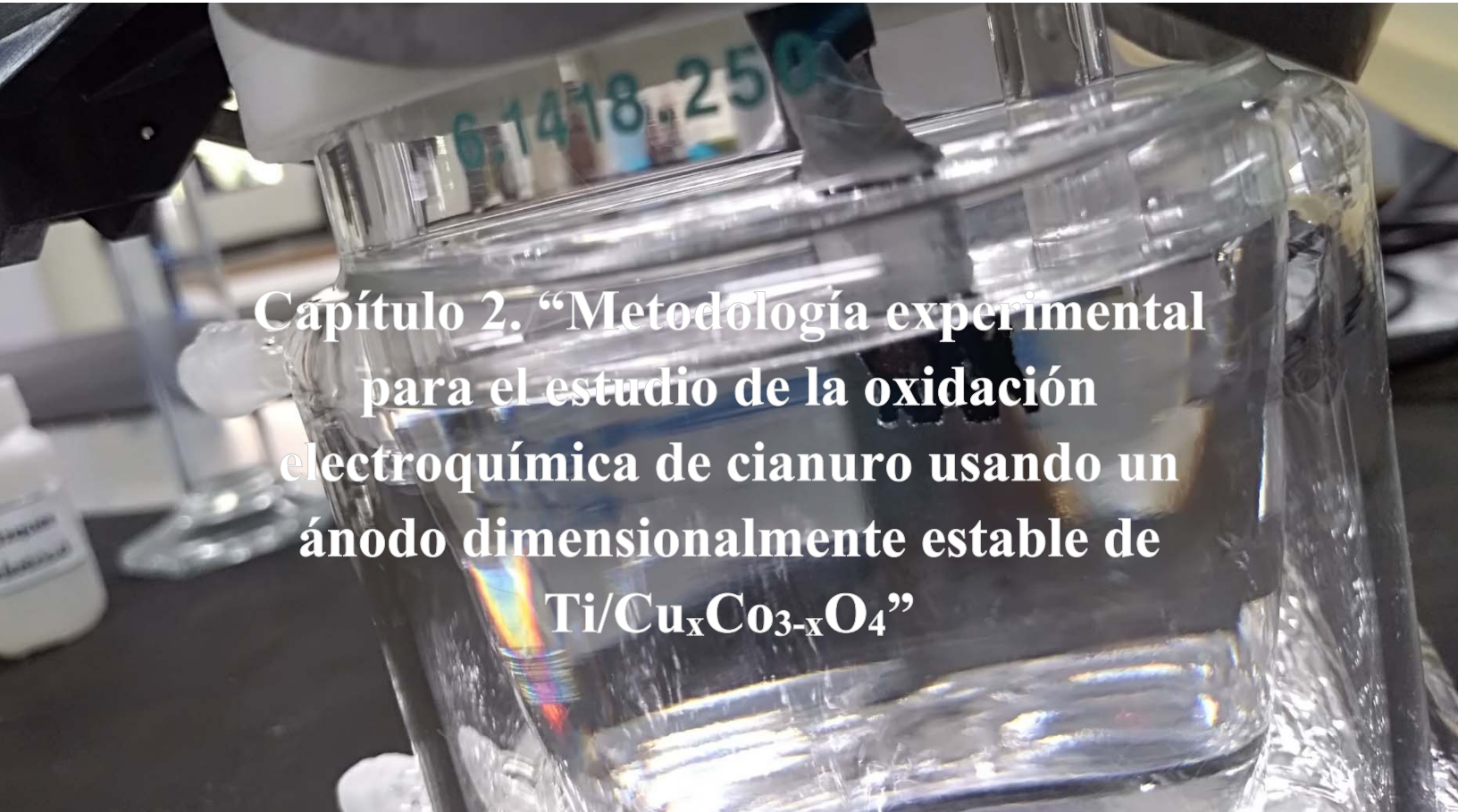
Estas observaciones han permitido la preparación de electrodos DSA en un intervalo de temperaturas de calcinación entre 500 y 600°C (Daniel et al., 2011; Rida et al., 2012).

A partir de esta información se puede establecer que los electrodos obtenidos mediante el método Pechini exhiben, entre otras características, mayor área superficial activa, alta homogeneidad química superficial, y principalmente mayor estabilidad electroquímica en relación con el método tradicional de descomposición térmica (Likun et al., 2009; Ribeiro et al., 2008).

En la degradación de CN^- , recientemente se ha utilizado el MP en la manufactura de un electrodo Ti/RuO_2 , el cual mostró factibilidad en la eliminación de este contaminante, ya que se reportó alta eficiencia de degradación (Pérez et al., 2017).

Al respecto, en la degradación de CN^- , no han sido reportados los electrodos DSA de $\text{Ti/Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4$ obtenidos por el método Pechini, ya que, de acuerdo con la literatura, este método representa una alternativa viable que permitiría mejorar tanto la estabilidad como las propiedades de los electro-catalizadores hacia procesos más eficientes.

Considerando estos antecedentes, el objetivo de este trabajo es la obtención de los electrodos $\text{Ti/Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4$ por el método Pechini para su análisis electroquímico, por las técnicas de voltamperometría y cronoamperometría, y de sus características morfológicas y microestructurales mediante MEB y DRX, con la finalidad de valorar su desempeño como una alternativa en la oxidación del cianuro.



**Capítulo 2. “Metodología experimental
para el estudio de la oxidación
electroquímica de cianuro usando un
ánodo dimensionalmente estable de
 $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ”**

En esta sección se detallan las actividades experimentales realizadas para evaluar los electrodos $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, a partir de su manufactura siguiendo el método Pechini, en el proceso electroquímico de degradación de CN^- .

Inicialmente se fabricaron microelectrodos y se evaluaron por voltamperometría y cronoamperometría utilizando soluciones sintéticas del contaminante, y a partir de los resultados obtenidos fue posible la selección, fabricación y evaluación del electrodo empleado en las pruebas de electrólisis.

2.1 Obtención de electrodos por el método Pechini

2.1.1 Pretratamiento del sustrato

Con la finalidad de manufacturar electrodos con estequiometrías de $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$, CuCo_2O_4 y $\text{CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, se utilizaron mallas de Ti como sustrato, cuya composición porcentual determinada por fluorescencia de rayos X indicó 99.6% y 0.39% de Ti y Fe, respectivamente.

Para obtener una adherencia adecuada de la capa de óxidos metálicos sobre el sustrato, la superficie de Ti debe ser activada químicamente (Aguilar-Rico, 2017; Huang et al., 2017; Santos et al., 2014). En este trabajo se consideraron dos procedimientos de tratamiento del sustrato, esto con el propósito de evaluar los efectos generados por cada uno, y seleccionar el más apropiado que permitiera una eficiencia adecuada en la degradación del cianuro.

La Figura 13 esquematiza las etapas del primer procedimiento utilizado en el tratamiento del Ti. Primeramente, las mallas fueron cortadas en secciones (1) que permitieran ser insertadas en una celda electroquímica de tres electrodos (1.5×1.2 cm) y en una celda electroquímica de flujo (3.2×3 cm). Después se buscó generar microporosidad superficial sumergiendo las secciones de Ti en HCl concentrado (Fermont[®], 37.2%) durante 1 h, a una temperatura de 70°C (2) empleando un baño termostático PolyScience[®] (8106). Luego, la malla se introducía una vez que la temperatura deseada era alcanzada, lo cual se logró en aproximadamente 20 min.

Posteriormente, la malla se lavó con agua desionizada (3) dentro de un vaso de precipitados durante 5 min, y era sacudida cuidadosamente (manualmente) para remover los residuos líquidos y de óxidos que se hubieran desprendido durante el ataque ácido. Una vez libre de residuos, la malla se trató con HNO_3 concentrado (Jalmek[®], 64-66%) durante 20 min a temperatura ambiente (4) para remover los cloruros de Ti formados. Finalmente, la malla era nuevamente lavada en un vaso de precipitados con agua desionizada durante 10 min (5) y después retirada para un enjuague manual final. Una vez hecho esto, el titanio se dejaba secar a temperatura ambiente, adquiriendo una tonalidad grisácea opaca por la disolución de las impurezas (6).

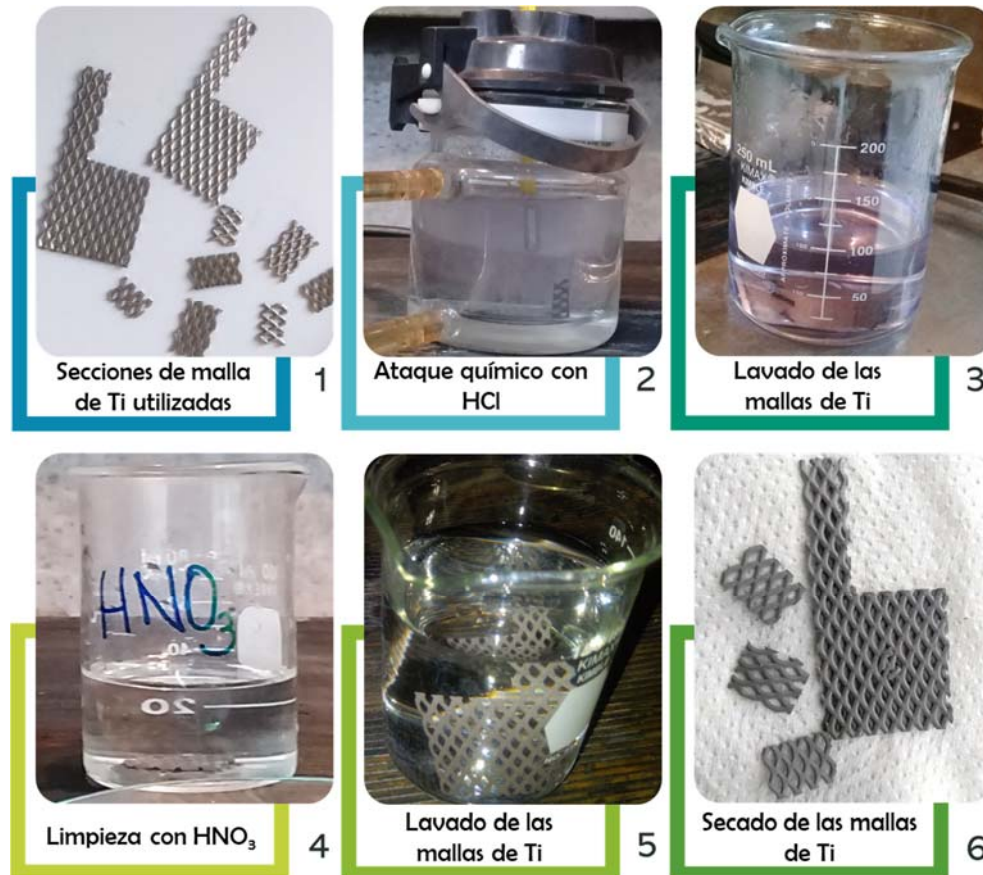


Figura 13. Etapas del tratamiento del sustrato metálico con HCl y HNO_3 .

El segundo procedimiento de tratamiento, esquematizado en la Figura 14, consistió en colocar las secciones de Ti en acetona a temperatura ambiente durante 15 min (1), posteriormente las mallas se lavaron en agua desionizada por 5 min, bajo agitación manual para eliminar los residuos de acetona y ser enseguida sumergidas en una solución de ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) al 10%wt a $97^\circ C$ durante 1 h (2) para hacer el ataque químico. En esta ocasión, las mallas adquirieron un color gris claro de aspecto brillante (3).



Figura 14. Etapas del ataque del sustrato con ácido oxálico ($C_2H_2O_4$).

2.1.2 Preparación del ánodo dimensionalmente estable (DSA)

Las tinturas fueron preparadas siguiendo una relación molar de 4:1:0.333 entre EG:AC:M, donde M es la concentración total de los metales, Anexo C; de acuerdo con el procedimiento reportado por Gama et al. (2009), Wu y Chen (2003) y Liu et al. (1996) sobre el método Pechini.

Para la preparación de las soluciones precursoras (gel), se mezclaron 3 g de ácido cítrico (Mallinckrodt®) con 3.88 g de etilenglicol (CTR Scientific®, 99.91%) previamente calentado a $70^\circ C$ (baño termostático PolyScience® modelo 8106). El mezclado se realizó bajo agitación constante a 450 rpm (agitador de placa calefactora Corning® modelo PC-420D), hasta

observar la disolución total del ácido cítrico, la cual fue lograda en 30 min. La solución obtenida, homogénea y de viscosidad aparente mayor (dato no medido) a la del etilenglicol, permite la relación molar 4:1.

Posteriormente, se añadieron las cantidades necesarias (Anexo C) a la solución precursora de las sales metálicas ya sea como nitratos: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Jalmek[®] 98-102%) y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Jalmek[®] 99%), o como cloruros: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Jalmek[®] 98-102%) y CuCl_2 (Aldrich[®] > 97%) o CuCl (Fisher Chemicals[®] 97.4%). Durante el mezclado de las sales se mantuvo la misma temperatura (70°C) y agitación (450 rpm), hasta observar que no hubiese partículas sin disolver dentro de la solución precursora, lo cual era logrado en aproximadamente 15 min. Una vez la disolución total de las sales, las mezclas se mantuvieron en agitación a la misma temperatura durante 90 min, lo que permitía obtener soluciones homogéneas (tinturas) en tonalidades verdes, azules y moradas, cuya característica principal es nuevamente el aumento de la viscosidad con respecto a la solución precursora.

Sobre las mallas de Ti pretratadas se aplicó manualmente una primera capa de la tintura con ayuda de un pincel de cerdas suaves, cubriendo completamente la superficie en ambos lados de la malla, como se muestra en el esquema de la Figura 15. Después de esta primera capa, las mallas se colocaron en crisoles de porcelana, para después ser introducidos durante 10 min en una mufla Lumistell[®] (HEC-41), previamente calentada a 115°C, esto con el fin de generar la esterificación y eliminar la humedad. Enseguida, las mallas dentro los crisoles eran sometidas a una temperatura de 550°C en una segunda mufla Thermo Scientific[®] (FB1415M) durante 10 min (la cual también era previamente calentada), para eliminar el etilenglicol residual, secar e inducir la polimerización. Todo el procedimiento se realizó 7 veces adicionales (8 capas de óxidos en total), el cual se denominó primera etapa y que finalizaba con una calcinación a 550°C durante 1 h.

Así, cada etapa consistió en realizar 8 veces: a) colocar la solución precursora sobre el sustrato, b) esterificar a 115°C por 10 min, c) polimerizar por 10 min a 550°C; sin embargo, en la octava aplicación de la tintura, en el paso c) se calcinó el polímero a 550°C por 1 h.

Dado que la obtención de la capa de óxidos constó de 4 etapas en total, el procedimiento desarrollado durante estas 4 etapas permite la colocación de 32 capas; terminando con una calcinación final de 3 h a 550°C, después de la esterificación de la capa 32, en la etapa 4.

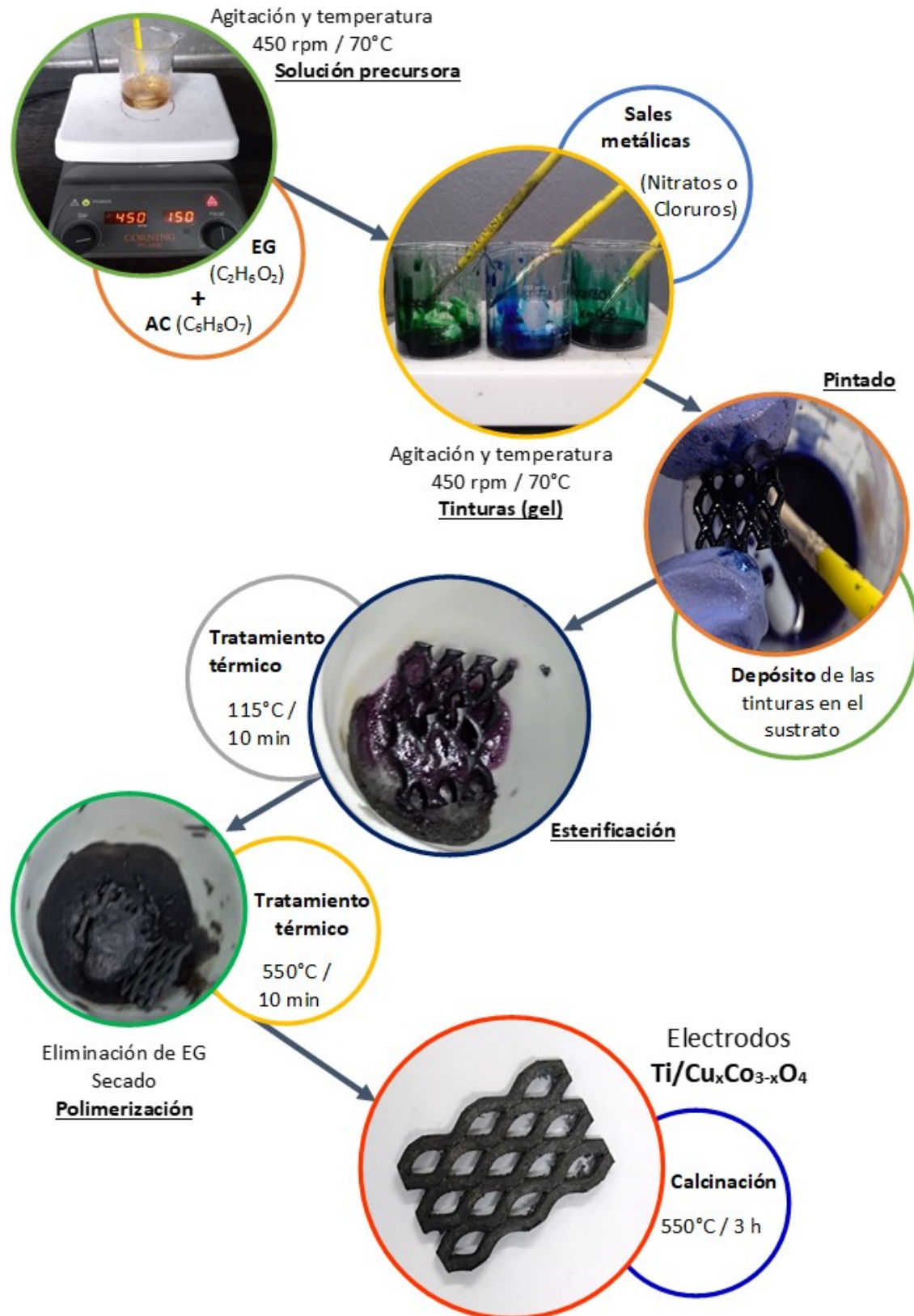


Figura 15. Esquema del método Pechini realizado para la obtención de electrodos Ti/Cu_xCo_{3-x}O₄.

2.2 Análisis del proceso de oxidación de CN^- mediante voltamperometría y cronoamperometría

2.2.1 Montaje electroquímico utilizado

Para los experimentos electroquímicos se utilizaron soluciones sintéticas de cianuro, usando agua desionizada de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ y NaCN (Fermont[®], 99.9%), para obtener una concentración de $6.91 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (180 mg L^{-1}) de CN^- . Esta concentración ha sido reportada en efluentes generados, a partir de una etapa de elución de un proceso de adsorción para soluciones de lavado de mineral agotado, después de haber finalizado el proceso de cianuración (Rodríguez-Sías, 2016). Mediante la adición de NaOH (Jalmek[®], 97%) y NaNO_3 (J.T.Baker[®], 99.9%) se ajustaron el pH de la solución a un valor aproximado de 12 y la conductividad (κ) a 4.50 mS cm^{-1} respectivamente, con la finalidad de establecer características semejantes a los efluentes estudiados por Rodríguez-Sías (2016).

La configuración del sistema para la evaluación de las propiedades electroquímicas, como se muestra en la Figura 16, consistió en una celda electroquímica típica de tres electrodos de 150 mL, en la cual el electrodo de trabajo fue el $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ obtenido mediante el método Pechini.

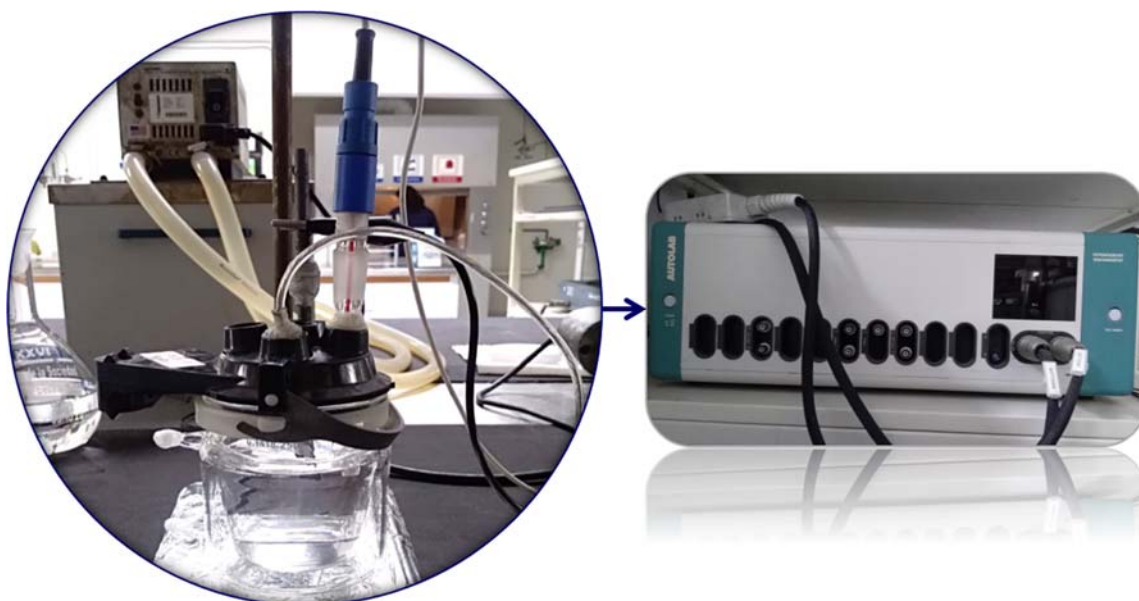


Figura 16. Celda de tres electrodos y fuente de energía utilizada en el análisis electroquímico.

Como contraelectrodo se usó una barra de grafito ($\phi=5\text{ mm}$), y un Electrodo de Calomel Saturado (SCE por sus siglas en inglés, $E=0.2410\text{ V/SHE}$) Radiometer analytical® (B20B110) como electrodo de referencia. El sistema fue conectado a un potenciostato/galvanostato Autolab® modelo PGSTAT30 con software para la toma y tratamiento de los datos, y todos los potenciales reportados están con respecto al electrodo de SCE.

2.2.2 Aplicación de voltamperometría y cronoamperometría en la oxidación de CN^-

La voltamperometría cíclica es considerada la técnica más utilizada cuando se estudia un sistema electroquímico por primera vez, ya que aporta información rápida acerca del comportamiento redox del sistema. La técnica consiste en variar el potencial eléctrico del electrodo de trabajo, el cual estará en contacto con la disolución que contiene la especie electroactiva. En este trabajo, el cambio de potencial siguió un barrido directo (desde E_0 hasta E_f), con un incremento lineal con respecto al tiempo (de $t=0$ hasta t_1), hasta llegar a un máximo donde se invirtió el barrido (de t_1 a t_2) como se presenta en la Figura 17 a), y se registró la corriente resultante. Al trazar la intensidad de corriente contra el potencial aplicado se obtienen los voltamperogramas (Figura 17, b), con los cuales puede obtenerse información ($E_{p/2}$, $E_{p,a}$, $E_{p,c}$, E_{cambio}) del sistema evaluado.

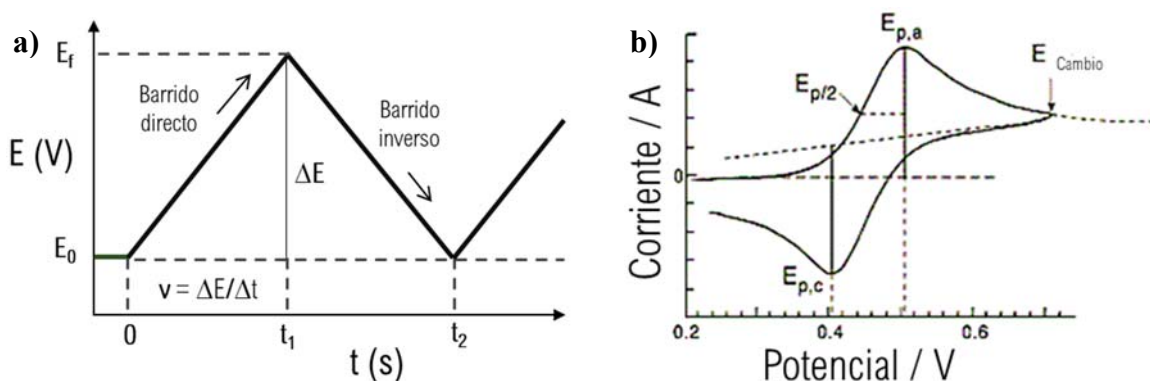


Figura 17. Señal de excitación en voltamperometría cíclica a), y voltamperograma resultante b).

En esta tesis, se empleó la voltamperometría cíclica en la determinación de la señal del proceso principal, es decir, la oxidación del CN^- , así como también de procesos intermedios o secundarios que se desarrollan en el rango de potencial donde se favorece tal oxidación. Las pruebas consistieron en la aplicación de diferentes velocidades de barrido de potencial (25, 50, 75, 100 y 150 mV s^{-1}) al sistema, a partir del potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) hacia potenciales más positivos, en un intervalo de potencial definido a partir de las características observadas al realizar un barrido a 50 mV s^{-1} en un intervalo inicial de -1 a 2.5 V/SCE (no mostrados).

La cronoamperometría, en su caso, se basa en la aplicación de un potencial constante al electrodo de trabajo (Figura 18, a), inmerso en una solución sin agitación y midiendo la respuesta en corriente con respecto al tiempo. Las curvas I (A) vs t (s) se denominan cronoamperogramas (Figura 18, b), y a partir de estos se pueden trazar curvas de corriente muestreada I (A) vs E (V) (Figura 18, c), para determinar los potenciales donde ocurren los procesos bajo estudio.

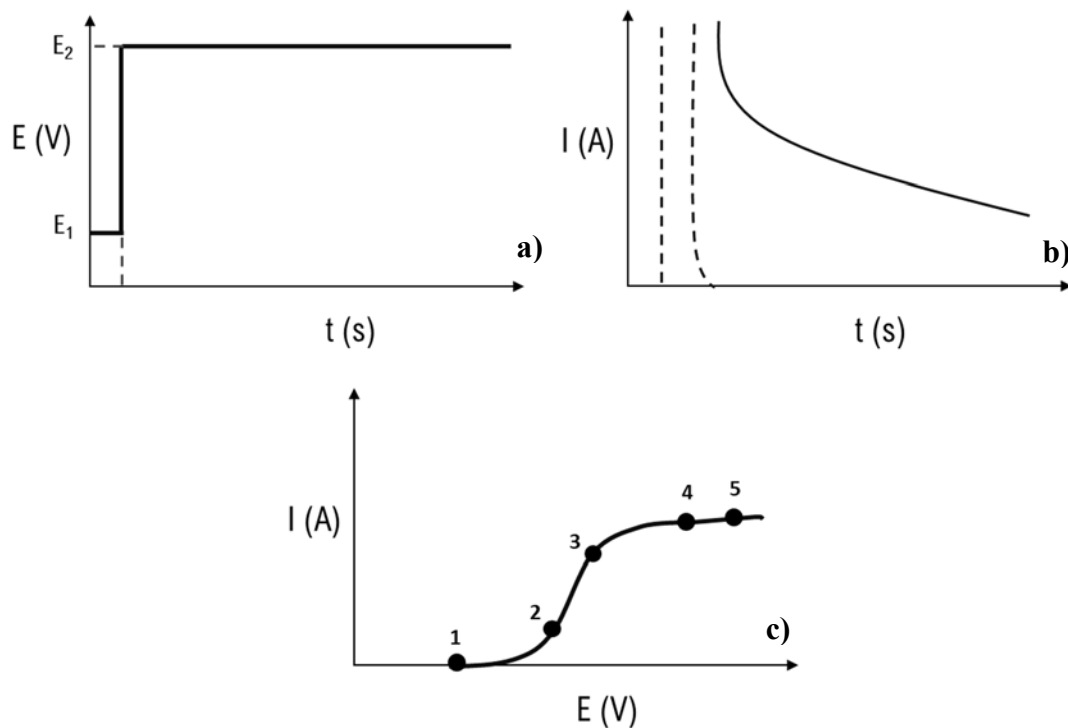


Figura 18. Forma de onda típica de la señal de potencial empleada en cronoamperometría a), respuesta cronoamperométrica b) y curva de corriente muestreada c).

Así, la cronoamperometría permitió establecer de forma más precisa los procesos y los potenciales a los cuales se desarrollan, debido a que aunque la voltamperometría cíclica es una técnica de alta sensibilidad a la perturbación energética, en ocasiones no se obtienen con claridad estas señales en los voltamperogramas trazados.

Las pruebas cronoamperométricas desarrolladas en este trabajo, consistieron en la aplicación de diversos valores de potencial al sistema durante 60 s; para los cuales el valor de potencial inicial fue el OCP, y a partir de éste se realizaron consecutivamente incrementos de 100 mV hacia valores de potencial donde se desarrolla la reacción de evolución de oxígeno (OER por sus siglas en inglés). De los cronoamperogramas se obtuvieron curvas de corriente muestreada, a partir de las que se pudieron observar los procesos del sistema a potenciales más precisos que los obtenidos por voltamperometría cíclica.

Los experimentos de voltamperometría y cronoamperometría se realizaron con las soluciones sintéticas de 180 mg L^{-1} de CN^- (sección 2.2.1). La información recabada del desarrollo de estas técnicas posibilitó la selección del electrodo para ser utilizado en las pruebas de desempeño en la degradación de CN^- (macroelectrólisis).

2.3 Evaluación de los electrodos $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ en el proceso de oxidación del CN^-

En la etapa de macroelectrólisis se utilizó un reactor filtro prensa, compuesto por tres placas de acrílico y dos de teflón (Figura 19 a). Como se presenta en la Figura 19 b), la primera placa de acrílico cuenta con una plancha de acero inoxidable 316 (SS316) con un área expuesta de $1.024 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, la cual cumple la función de cátodo del sistema (1). A continuación, se colocó una placa de teflón (3 mm de grosor), cuya función es un sellado correcto de las placas de acrílico, pero ésta genera mayor espacio interelectródico (2). La segunda placa de acrílico (3) es un distribuidor de flujo que asegura zonas mínimas de canalamiento y estancamiento (Enciso-Pérez et al., 2017), mediante la incorporación de pequeños canales en la parte inferior y superior de la placa, a los que se conectaron mangueras Masterflex® (1.6 mm de ϕ interior) por medio de 4 conexiones de PVC.

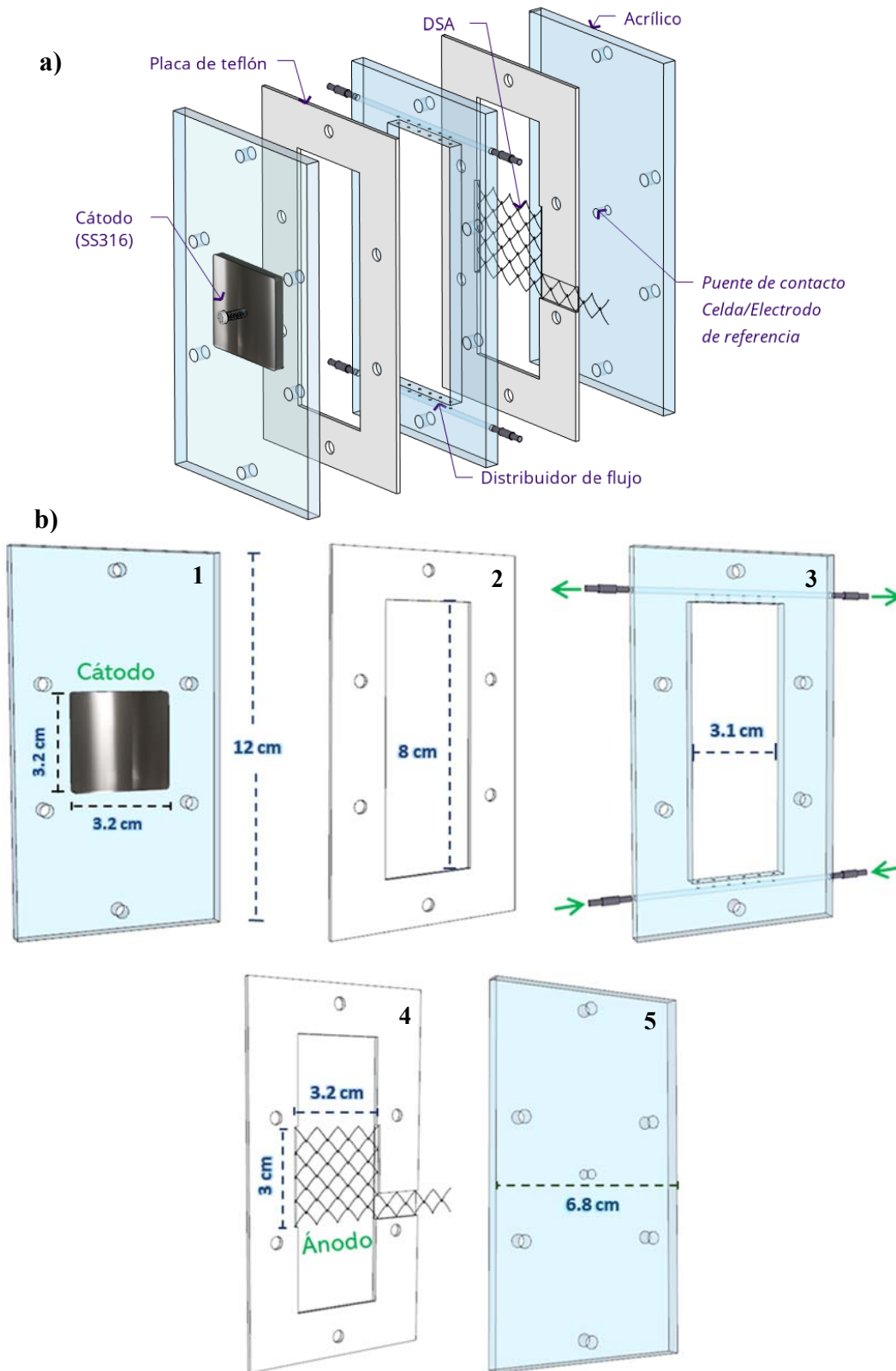


Figura 19. Configuración del reactor utilizado en macroelectrólisis a), características de las piezas que conforman el reactor b).

Luego se colocó una segunda placa de teflón (4), la cual sirvió como soporte del electrodo tridimensional $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, y finalmente se colocó la tercera placa de acrílico (5), la cual cuenta con un pequeño orificio (puente), que permitió el contacto de la solución a través de una manguera Masterflex[®] (1.6 mm de ϕ interior) con el electrodo de referencia SCE, el cual fue colocado cerca del reactor.

En el sistema final, como se muestra en la Figura 20, el reactor descrito se montó en un soporte universal, y a éste se conectaron las mangueras que proporcionaron el flujo de la solución desde un vaso de precipitados (reservorio), usando una bomba peristáltica Cole Palmer Masterflex[®] (7523-60).



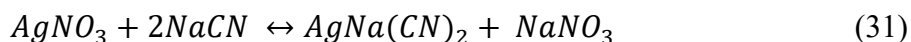
Figura 20. Equipo y material utilizado en el desarrollo de las pruebas de macroelectrólisis.

Además, se utilizaron cables con terminales adecuadas para conectar los electrodos a una fuente de poder Laboratory DC Power Supply GW[®] (GPR-3510HD), la cual proporcionó la energía al sistema bajo potencial constante. Dos multímetros GW DIGITAL MULTIMETER[®] modelo GDM-8141 y uno GWINSTEK modelo GDM-8245, sirvieron para medir el potencial de celda, potencial del electrodo/SCE DSA y la corriente que circula a través del sistema.

En los experimentos el volumen de la solución fue de 300 mL ($3 \times 10^{-4} \text{ m}^3$) y el flujo volumétrico ($Q= 20, 40, 55 \text{ y } 70 \text{ mL min}^{-1}$) de la misma fue controlado mediante un controlador de velocidad Cole-Palmer modelo SNH06006289. Para cada experimento de electrólisis se muestreó cada 15 min, para después analizar el CN^- sin degradar, mediante análisis volumétrico de cianuro libre.

Determinación de CN^- libre

Aun cuando existen diversas técnicas para la evaluación de los diferentes compuestos de cianuro en solución, tal como el electrodo de ion selectivo, colorimetría y destilación, la técnica más empleada es la determinación de cianuro libre a través de titulación (volumetría). La técnica volumétrica consiste en evaluar el consumo de una solución estándar de AgNO_3 en soluciones con concentración desconocida de CN^- , con base en la reacción 31:



Bajo condiciones alcalinas, agitación constante y la presencia de un indicador (KI generalmente, ya que permite evitar la sobre estimación de CN^- cuando se tiene Cu en solución), el nitrato de plata (AgNO_3) reacciona con el ion cianuro (CN^-) en solución, generando el complejo soluble dicianoargentato $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, como se muestra en la reacción 32:



Luego, cuando no queda más CN^- en solución, el exceso de Ag reacciona con el indicador formando AgI, generando a su vez una turbidez blanca o amarilla opalescente en la solución, lo cual indica el punto final de la titulación. Este método se usa para determinar concentraciones de CN^- mayores de 5 mg L^{-1} (ppm) en soluciones sin turbidez.

La solución estándar de $AgNO_3$ se preparó disolviendo 4.333 g de este reactivo (sabiendo que 169.87 g de $AgNO_3$ saturan 98.02 g de NaCN) en agua desionizada y aforando a 1 L. Esta solución es recomendada debido a que la lectura puede realizarse visualmente, y por medio de la ecuación 33 determinar la concentración de CN^- al conocer el factor de mg L^{-1} según el volumen de muestra problema:

$$[CN^-] = mL AgNO_3 \times mg L^{-1} \quad (33)$$

La determinación de cianuro libre de las soluciones obtenidas de las pruebas de electrólisis permitió evaluar la eficiencia de electro-oxidación del CN^- utilizando los electrodos Ti/ $Cu_xCo_{3-x}O_4$ seleccionados, de acuerdo con el tiempo de operación.

2.4 Caracterización de los electrodos

2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de DRX permitió determinar las fases en las que se encuentran los elementos depositados, corroborando la estequiometría planteada a partir de la preparación de la solución precursora, y así correlacionar las propiedades del estado sólido con las propiedades electroquímicas.

Los difractogramas derivados de este análisis, se obtuvieron en un rango 2θ de $4-90^\circ$ en un difractómetro Bruker® D8 Advanced, durante un tiempo de barrido de 21 min con radiación

Cu- α de longitud de onda (λ) de 1.54060 Å (40 kV y 35 mA). El software EVA[®] permitió el manejo de los datos, y la asignación de las fases difractadas se realizó por el método de comparación directa.

En el desarrollo de esta técnica no se requirió una preparación especial de las muestras; sin embargo, para fijar los electrodos al portamuestra del equipo y lograr una posición de difracción adecuada se utilizó plastilina, la cual generó la presencia de picos que no se consideraron en la identificación de las fases.

Mediante la ley de Bragg (Ec. 34), donde n es el orden de reflexión (en este caso $n=1$), λ la longitud de onda de la radiación utilizada (1.5406 Å), d la distancia interplanar y θ el ángulo de incidencia, junto con la ecuación 35 que relaciona la distancia interplanar con el plano de incidencia ($h k l$), se determinó el parámetro de red (α_0).

$$n\lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta \quad (34)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{\alpha_0^2} \quad (35)$$

Asimismo, se estableció el tamaño promedio del cristal τ_{hkl} de las partículas de óxido a partir de los 6 picos de difracción principales de la fase espinela, utilizando la fórmula de Scherrer:

$$\tau_{hkl} = \frac{K_{Sc}\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (36)$$

Donde h , k y l son los índices de Miller, λ es la longitud de onda, K_{Sc} es un coeficiente referente al factor de forma del cristal y tiene un valor adimensional de 0.89, β es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra (en radianes) que incluye una corrección para la ampliación causada por el difractómetro y que se obtuvo mediante el uso del programa Origin[®]; y θ es la posición del pico de difracción.

2.4.2 Microscopia electrónica de Barrido (MEB)

El uso de MEB complementó el análisis superficial de los electrodos. En este caso se utilizó la técnica para conocer la morfología y topografía que presenta la capa de óxidos, a través de las señales de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE), y mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) acoplada al MEB se determinó la composición y la distribución de los elementos presentes a través de un análisis puntal efectuado en zonas de interés y por mapeo químico. El análisis se efectuó en un microscopio electrónico Philips® XL series, a un voltaje de aceleración de 20 kV.

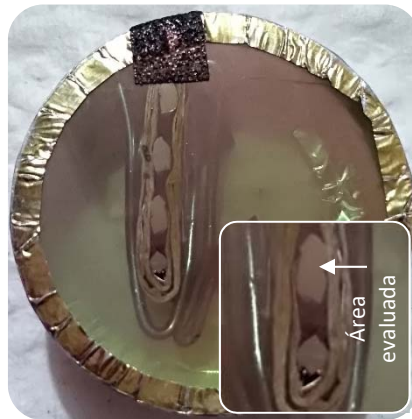


Figura 21. Montaje de los electrodos que exhibe el corte transversal, para el análisis del grosor de la capa de óxidos, mediante MEB.

El análisis morfológico y topográfico se efectuó colocando las muestras directamente sobre un portamuestra tipo PIN, y no se requirió colocar el recubrimiento conductor, debido a que el material de electrodo tiene esta propiedad. Sin embargo, para determinar el grosor de la capa de óxidos formada, los electrodos se montaron en resina epóxica. Para exponer el electrodo, la superficie de la pastilla de resina obtenida se desbastó con lijas de diferente granulometría, después fue pulida con paño suave y finalmente se recubrió con Au (Figura 21), para cumplir con las condiciones adecuadas de observación al MEB.

2.4.3 Cálculo del área del electrodo

Área geométrica de electrodo

En este estudio, los electrodos de trabajo $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{CO}_{3-x}\text{O}_4$ se manufacturaron utilizando mallas de Ti. Una de las implicaciones del uso de este tipo de materiales como sustratos en la elaboración de electrodos, es el cálculo del área geométrica.

Sin embargo, el uso de mallas metálicas en lugar de placas permite aprovechar algunas características de esta geometría (Figura 22) en favor del proceso electroquímico, entre las que se encuentran:

- La forma de la malla es muy similar a un rombo y cuenta con los siguientes parámetros: diagonal mayor (D), diagonal menor (d), grosor (I) y calibre (e).
- Longitud del electrodo en la dirección del flujo del electrolito.
- La posibilidad de apilamiento de mallas, creando mayor altura en dirección de las líneas de corriente eléctrica.

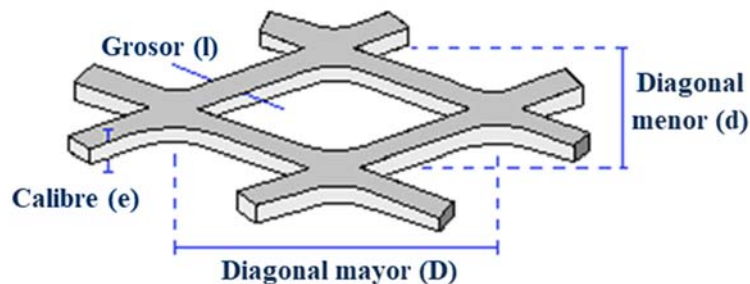


Figura 22. Parámetros de la malla metálica provista como sustrato.

El área geométrica o superficie aparente de las mallas (A_e), de acuerdo con Louchkoff (Rodríguez-Torres, 1999), puede calcularse en función de la superficie real del electrodo (A), la cual se determina a partir de las dimensiones exteriores de la malla (largo \times ancho) según la ecuación 37:

$$A = l \times a \quad (37)$$

Tomando en cuenta la contribución de los efectos de borde se tiene:

$$\frac{A_e}{A} = 4 \left\{ \frac{1}{D \times d} [\sqrt{D^2 + d^2 - 4l^2}(l + e) - 2le] + \left[\frac{1}{D \times h} + \frac{1}{d \times L} \right] le \right\} \quad (38)$$

$$A_e = A \times 2.3863 \quad (39)$$

La ecuación 39 hace referencia sólo al área de una malla, por lo que en el caso del uso de apilamiento de mallas se debe considerar el número de mallas (N_{mallas}) utilizadas:

$$A_{total} = N_{mallas} * A_e \quad (40)$$

Área real activa

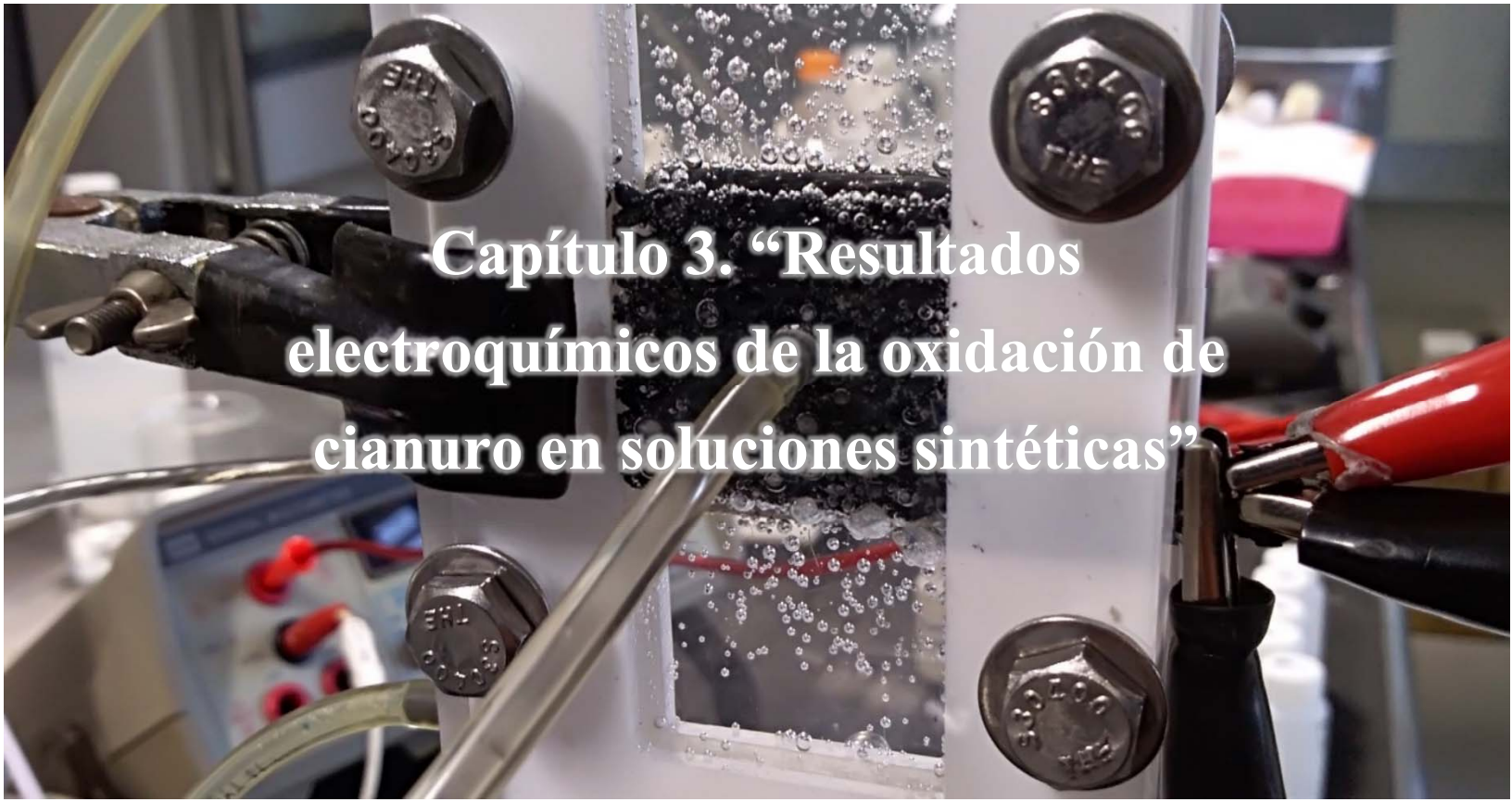
La capacitancia de la doble capa de la interfase electrodo/electrolito, medida bajo condiciones apropiadas es proporcional al área activa de los electrodos; ya que la capacitancia depende de la estructura de la doble capa, para superficies rugosas, por ejemplo, la doble capa seguirá las curvaturas de la superficie hasta en dimensiones atómicas.

Para determinar la capacitancia de la doble capa de los electrodos $Ti/Cu_xCo_{3-x}O_4$, se realizaron voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido en una región de potencial específica para cada electrodo; a partir de estos se obtiene una dependencia de las corrientes no faradaicas con la velocidad de barrido:

$$I_c = AC_{dl}v \quad (41)$$

Donde I_c corresponde a la corriente capacitiva (A), A al área real aparente del electrodo (m^2), C_{dl} la capacitancia del electrodo (F) y v la velocidad de barrido ($V s^{-1}$).

Al graficar la velocidad de barrido en función de la corriente, se obtiene la pendiente que corresponde a la capacidad del electrodo para la transferencia de electrones.



Capítulo 3. “Resultados electroquímicos de la oxidación de cianuro en soluciones sintéticas”

3.1 Electroodos obtenidos por el método Pechini y evaluados por técnicas electroquímicas

El método Pechini, como ya fue mencionado, ha sido empleado en la obtención de polvos y películas de óxidos usados en diversos procesos electroquímicos. Inicialmente, en este trabajo se utilizó el procedimiento descrito en la literatura, el cual se resume en la Figura 23. Para la preparación de películas de óxidos $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ se estableció una relación molar 1:4 entre el ácido cítrico y el etilenglicol para la formación de la matriz polimérica, bajo una temperatura de 90°C para la disolución tanto del ácido cítrico y etilenglicol, así como de las sales metálicas adicionadas posteriormente. Luego de la impregnación de las tinturas sobre el sustrato, éste se sometió a un tratamiento térmico (TT) a las temperaturas sugeridas entre 110 a 140°C durante 10 min para generar la esterificación. Después, el electrodo obtenido es tratado térmicamente, pero a temperaturas entre 500 a 600°C durante 10 min, con la finalidad de secar, eliminar los constituyentes orgánicos y polimerizar. El procedimiento concluye con un tratamiento a 500 – 600°C durante 1 h para calcinar la resina generada. Sin embargo, generalmente no se menciona en las referencias consultadas el número de capas que deben ser depositadas sobre el sustrato.

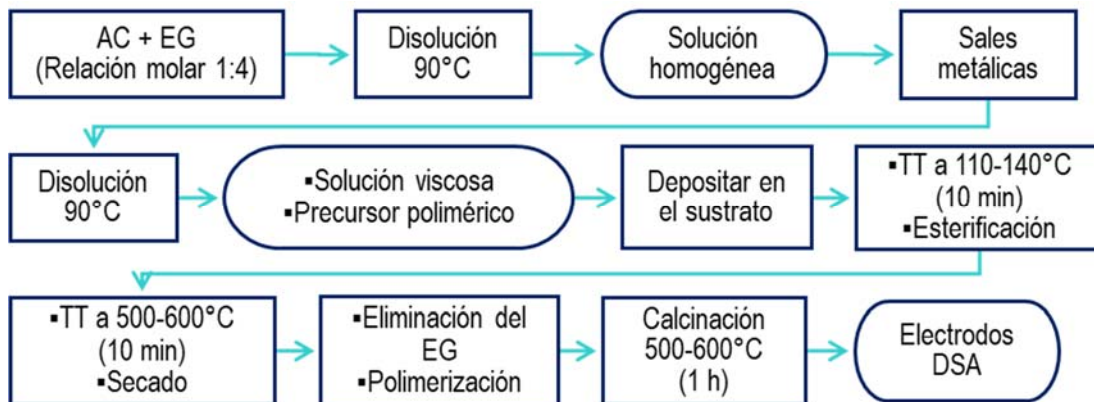


Figura 23. Procedimiento del método Pechini reportado en la literatura.

De acuerdo con lo anterior, en este trabajo, después de realizar un ataque ácido con HCl y HNO_3 (sección 2.1.1) a diversas secciones de Ti (1.2×1.5 cm), se preparó el precursor polimérico respetando la relación molar de 1:4 entre AC y EG, así como la temperatura de

disolución de los reactivos (90°C). Para ello se utilizaron sales de nitratos ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y sales de cloruros (CuCl y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), tomando como base una relación molar entre Etilenglicol:Ácido cítrico:Metal total (EG:AC:M) de 0.0625:0.01562:0.00520, la cual respeta la relación mencionada entre AC y EG y es adecuada al tamaño de los electrodos manufacturados aquí, Anexo C.

Para la obtención de los óxidos, se impregnaron las tinturas sobre el sustrato de Ti con un pincel de cerdas suaves y se esterificó a 115°C durante 10 min; asimismo se estableció una temperatura de 550°C, tanto para la etapa de polimerización del recubrimiento (durante 10 min) como de calcinación (durante 1 h), debido a que este valor es intermedio en el rango sugerido (500–600°C).

3.1.1 Electroodos obtenidos a partir de sales de nitratos

A partir de sales de nitratos ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) se obtuvieron 3 electrodos, variando la relación molar Cu/Co para semisaturar ($x=0.8$), saturar ($x=1$) y sobresaturar ($x=1.5$) la estructura de espinela de los óxidos con Cu; es decir, se obtuvieron los electrodos de estequiometría $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$, CuCo_2O_4 y $\text{CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, secados y calcinados a 550°C; así también, se fabricaron 3 de la misma estequiometría, pero secados y calcinados a 900°C, con el fin de analizar el efecto de esta temperatura en el comportamiento electroquímico.

Los electrodos fueron evaluados mediante voltamperometría cíclica $I(\text{A})$ vs $E(\text{V})$ y cronoamperometría $I(\text{A})$ vs $t(\text{s})$ en la solución sintética de cianuro (180 mg L^{-1} de CN^- , pH 12, $\kappa \approx 4.50 \text{ mS cm}^{-1}$ y temperatura ambiente), con la finalidad de establecer los procesos redox observados por Berenguer et al. (2017), quienes reportan que éstos actúan como mediadores de la transferencia de electrones y oxígeno en la oxidación del CN^- ; pero a diferencia de este trabajo, los electrodos $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ reportados por Berenguer et al. (2017) fueron obtenidos mediante descomposición térmica.

En la Figura 24 se muestran los resultados de la evaluación de los electrodos elaborados con sales de nitratos a $T_{\text{disolución}} = 90^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{esterificación}} = 115^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{calcinación}} = 550^{\circ}\text{C}$ (1 h), y Ti pretratado con HCl y HNO_3 .

En los voltamperogramas para los electrodos $\text{Ti/Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$, $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ y $\text{Ti/CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, secados y calcinados a 550°C (Figuras 24 a, b y c), no se observaron procesos redox definidos (de oxidación y reducción). Los electrodos $\text{Ti/Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$ y $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ presentan un comportamiento electroquímico muy semejante entre sí, ya que en el intervalo de velocidad de barrido utilizado ($25\text{--}150\text{ mV s}^{-1}$), la respuesta en corriente es del mismo orden de magnitud (entre 0 y $\approx 1.04 \times 10^{-3}\text{ A}$). Al incrementar el contenido de cobre en la espinela, electrodo $\text{Ti/CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, la corriente tiende a un carácter más capacitivo, el cual se aprecia mejor a $\approx 1.24\text{ V}$ cuando los electrodos $\text{Ti/Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$ y $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ presentan un ligero cambio de pendiente, y el electrodo sobresaturado con cobre no.

Para tratar de observar los procesos redox, se obtuvieron las curvas cronoamperométricas (no mostradas) de los tres electrodos calcinados a 550°C , y a partir de éstas se construyeron las curvas $I\text{ (A) vs } E\text{ (V)}$ correspondientes. Inicialmente, estas curvas parecen no ser afectadas por el tiempo de muestreo ya que el valor de corriente no cambia independientemente del tiempo. Con el electrodo $\text{Ti/Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$, se presentó un proceso redox definido en 1.44 V , mientras que con $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ se detectaron tres procesos; el primero a 1.15 V , el segundo a 1.45 V y el tercero a 1.75 V . Para el electrodo sobresaturado con cobre $\text{Ti/CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, aunque las curvas no se muestran bien definidas, fue posible designar dos procesos, el primero en 0.97 V y el segundo a 1.47 V .

En la Figura 24, también se muestra el estado físico de los electrodos $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ tras su evaluación en las pruebas de voltamperometría y cronoamperometría. Si bien los electrodos mostraban visualmente un recubrimiento homogéneo, durante el desarrollo de las pruebas voltamperométricas se observó una ligera disolución de la capa de óxidos, la cual se incrementó en las pruebas de cronoamperometría.

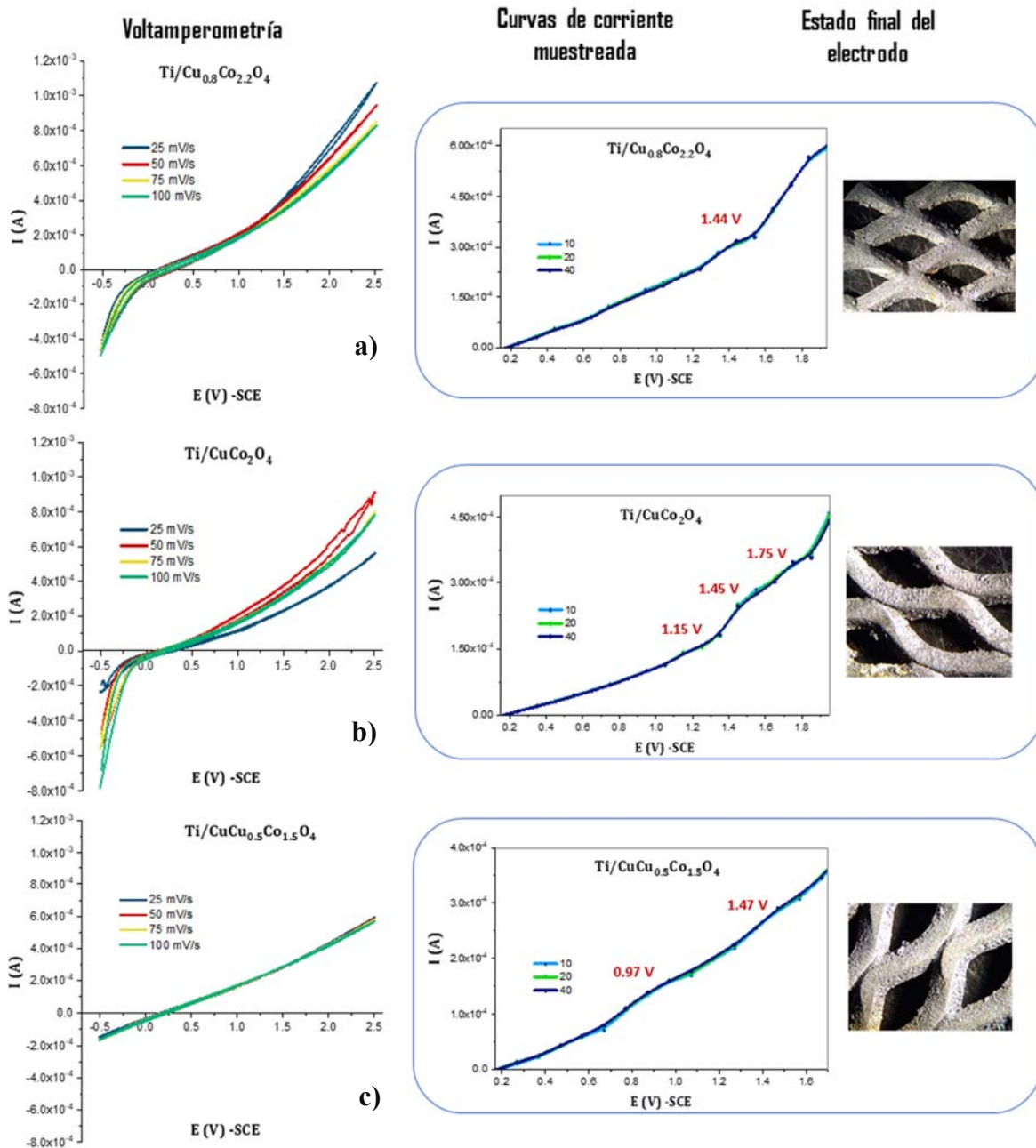


Figura 24. Matriz experimental en el desarrollo del método Pechini para los electrodos obtenidos a partir de sales de nitrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y Ti pretratado con HCl y HNO_3 . $T_{\text{disolución}} = 90^\circ\text{C}$, $T_{\text{esterificación}} = 115^\circ\text{C}$, $T_{\text{calcinación}} = 550^\circ\text{C}$ (1 h). a) $\text{Ti/Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$, b) $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ y c) $\text{Ti/CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$.

En algunos trabajos se ha estudiado el efecto de la temperatura de calcinación en la formación de los óxidos, sobre la actividad catalítica de los electrodos en relación con las propiedades morfológicas, estructurales y electrónicas obtenidas; empero, en estos trabajos la temperatura máxima analizada es de 800°C (Rida et al., 2012; Yonglei et al., 2010). Así, se ha encontrado que el incremento de esta temperatura genera una mayor cristalización de las fases oxidadas, pero que podría conllevar a una disminución de la actividad catalítica, atribuida a la deficiencia de oxígeno estequiométrico tras la calcinación.

En este trabajo se obtuvieron los electrodos $\text{Ti/Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$, $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ y $\text{Ti/CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, elaborados a base de sales de nitratos, donde la $T_{\text{disolución}} = 90^\circ\text{C}$, $T_{\text{esterificación}} = 115^\circ\text{C}$, y la $T_{\text{calcinación}}$ se cambió a 900°C (1 h), considerando nuevamente un pretratamiento del Ti con HCl y HNO_3 . Los electrodos se evaluaron mediante voltamperometría y cronoamperometría y los resultados se presentan en la Figura 25 a, b y c. La Figura 25 muestra que los electrodos calcinados a 900°C presentan visualmente un aspecto físico mejorado, en relación con el observado por los electrodos calcinados a 550°C (Figura 24), después de haber sido utilizados en las pruebas electroquímicas. Las imágenes anexas en la Figura 25, muestran que los electrodos exhiben una recubierta más homogénea.

Con respecto a los voltamperogramas obtenidos, nuevamente no se presentaron procesos redox definidos; sin embargo, es notable el efecto que tiene el cambio de la temperatura de calcinación aunado a la variación del contenido de Cu en la espinela sobre la actividad catalítica. Las gráficas muestran que conforme se incrementa la presencia de cobre en la espinela, los electrodos se muestran más capacitivos, generando la necesidad de incrementar el sobrepotencial para observar la actividad catalítica. Por ejemplo, a un potencial de trabajo de 2.2 V y utilizando el electrodo $\text{Ti/Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$, la respuesta en corriente alcanza 4.6×10^{-6} A, y cuando se compara con el electrodo de la misma estequiometría pero calcinado a 550°C en el mismo valor de potencial, la respuesta en corriente es de 8×10^{-4} A. Así también, utilizando los electrodos $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ y $\text{Ti/CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ calcinados a 900°C esta respuesta llega solamente a 1.73×10^{-6} y 8.5×10^{-7} A respectivamente, y con los calcinados en 550°C fue de 5.8×10^{-4} y 4.5×10^{-4} A correspondientemente.

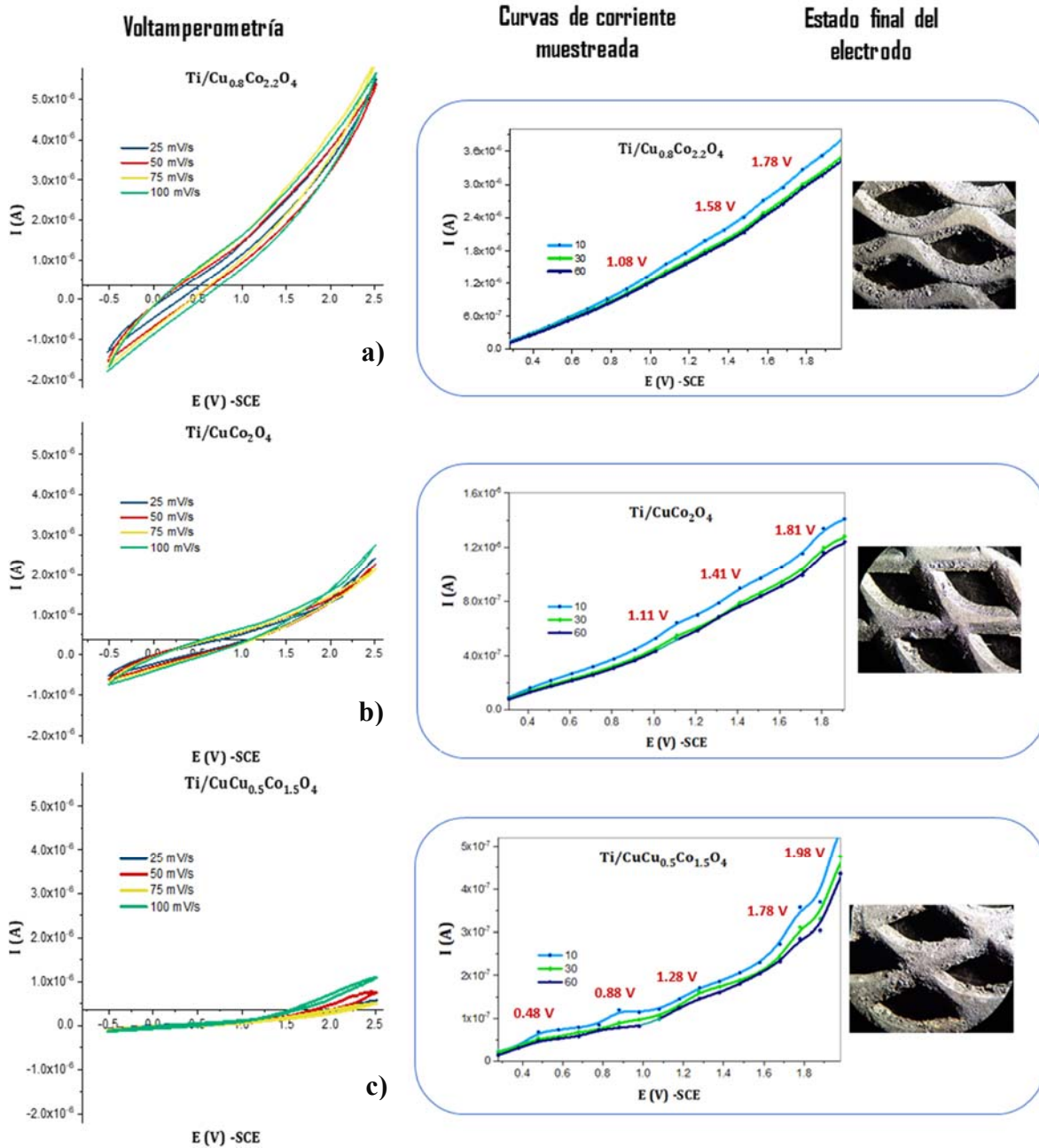


Figura 25. Matriz experimental en el desarrollo del método Pechini para los electrodos obtenidos a partir de sales de nitrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y Ti pretratado con HCl y HNO_3 . $T_{\text{disolución}} = 90^\circ\text{C}$, $T_{\text{esterificación}} = 115^\circ\text{C}$, $T_{\text{calcinación}} = 900^\circ\text{C}$ (1 h). a) $\text{Ti}/\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$, b) $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ y c) $\text{Ti}/\text{CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$.

Las curvas de corriente muestreada, a partir de las cronoamperometrías, muestran la formación de un número mayor de procesos que los observados con los electrodos calcinados a 550°C. Con el electrodo semi saturado ($x=0.8$) se evidenciaron tres procesos, el primero a 1.08 V, el segundo a 1.58 V y el tercero a 1.78 V; para el electrodo Ti/CuCo₂O₄ se identificaron los procesos a 1.11 V, 1.41V y 1.81 V, cuyos valores de potencial se aproximan bastante con los obtenidos utilizando el electrodo de la misma estequiometría pero calcinado a 550°C. Asimismo, con el electrodo de espinela sobresaturada se identificó un número mayor de procesos en: 0.48 V, 0.88 V, 1.28 V, 1.78 V y 1.98 V, los cuales no se empatan con los encontrados utilizando el electrodo calcinado a 550°C.

Si bien los electrodos calcinados a 900°C no presentan visualmente desprendimiento de la capa, sí se constató la pérdida en las propiedades catalíticas. Este comportamiento electroquímico es acorde con lo reportado (mayor cristalización de las fases, pero una posible una disminución de la actividad catalítica).

Entonces, la calcinación a una temperatura más baja podría ser una mejor opción para obtener estos electrodos a partir de sales de nitratos. Durante la preparación de los electrodos, en la primera fase a 115°C (10 min) se cumple el objetivo de la esterificación de la solución precursora; posteriormente tras someter el electrodo a 550°C (10 min) se formarían los óxidos, sin embargo, en la colocación de nuevas capas, el tratamiento térmico final de calcinación durante 1 h tal vez no permite el secado completo de los constituyentes orgánicos de todas las capas adicionadas. Por lo anterior, se optó por incrementar el tiempo de calcinación final de 1 h a 3 h en la manufactura de nuevos electrodos (evaluados posteriormente), dado que un aumento en el tiempo permitiría que los constituyentes orgánicos de las capas inferiores sean removidos, sin perjudicar las características superficiales, además de lograr una correcta obtención de los óxidos.

3.1.2 Electrodos obtenidos a partir de sales de cloruros

En el trabajo desarrollado por Berenguer et al. (2017), así como en la mayoría de los estudios donde se reporta la evaluación de electrodos Ti/Cu_xCo_{3-x}O₄, son utilizadas sales donde el Cu

es incorporado en solución sólida a la estructura de los Co_3O_4 con un estado de oxidación +2, para valerse del efecto sinérgico generado durante la transición de estado de oxidación de las especies catiónicas Co(II)/Co(III) , Co(III)/Co(IV) , y Cu(II)/Cu(III) en los procesos electroquímicos.

En este trabajo, además del uso de la sal CuCl_2 donde el cobre presenta estado de oxidación +2, se ha encontrado viable la evaluación de los electrodos elaborados a partir de la sal CuCl , donde el Cu se encuentra en estado de oxidación +1, como una contribución en el desarrollo experimental para la generación de fases de óxidos de cobre (I), buscando proveer características catalíticas mejoradas.

De esta forma, los electrodos semisaturado y saturado con Cu, se obtuvieron utilizando sales de cloruros (CuCl y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), los cuales fueron secados y calcinados a 550°C . De igual forma, se fabricaron otros 2 electrodos con las mismas características pero secados y calcinados a 900°C , para efectos comparativos con los ánodos elaborados con sales de nitratos. El electrodo sobresaturado fue estudiado solo cuando las características de los dos anteriores indicaron un efecto positivo del contenido de cobre.

Los electrodos calcinados a 550°C presentaron un comportamiento catalítico ligeramente mayor al exhibido por los electrodos elaborados con sales de nitratos.

En la Figura 26, los voltamperogramas a) semisaturado y b) saturado muestran un comportamiento semejante entre ellos, y de acuerdo con la forma de los gráficos presentan menor efecto capacitivo pero no se identifican procesos redox precisos. No obstante, para ambos electrodos se evidencia un proceso (C_1) en la zona de barrido inverso en ≈ -0.1 V. La respuesta en corriente tiene una relación catalítica positiva con la presencia del Cu; la cual se puede observar al analizar un potencial determinado. Por ejemplo, a 1.4 V con el electrodo semisaturado, la corriente generada es 1.13×10^{-3} A, mientras que con el saturado se logró 2.11×10^{-3} A. Con las pruebas voltamperométricas es difícil establecer cuándo comienza la evolución de oxígeno, y solo puede apreciarse que conforme se incrementa la velocidad de barrido, la corriente crece, a excepción para 150 mV s^{-1} usando el electrodo semisaturado.

En este caso, las curvas de corriente muestreada, a partir de las cronoamperometrías, muestran una dependencia de la corriente con respecto al tiempo de muestreo, ya que se observa que al aumentar el tiempo de muestreo la corriente no permanece constante, por el contrario disminuye. Con el electrodo semisaturado se muestra la formación de dos procesos, el primero en 1.3 V y el segundo en 1.9 V, mientras que con el electrodo saturado, se definieron ligeramente 2 procesos, el primero a 1.32 y un segundo a 1.82 V.

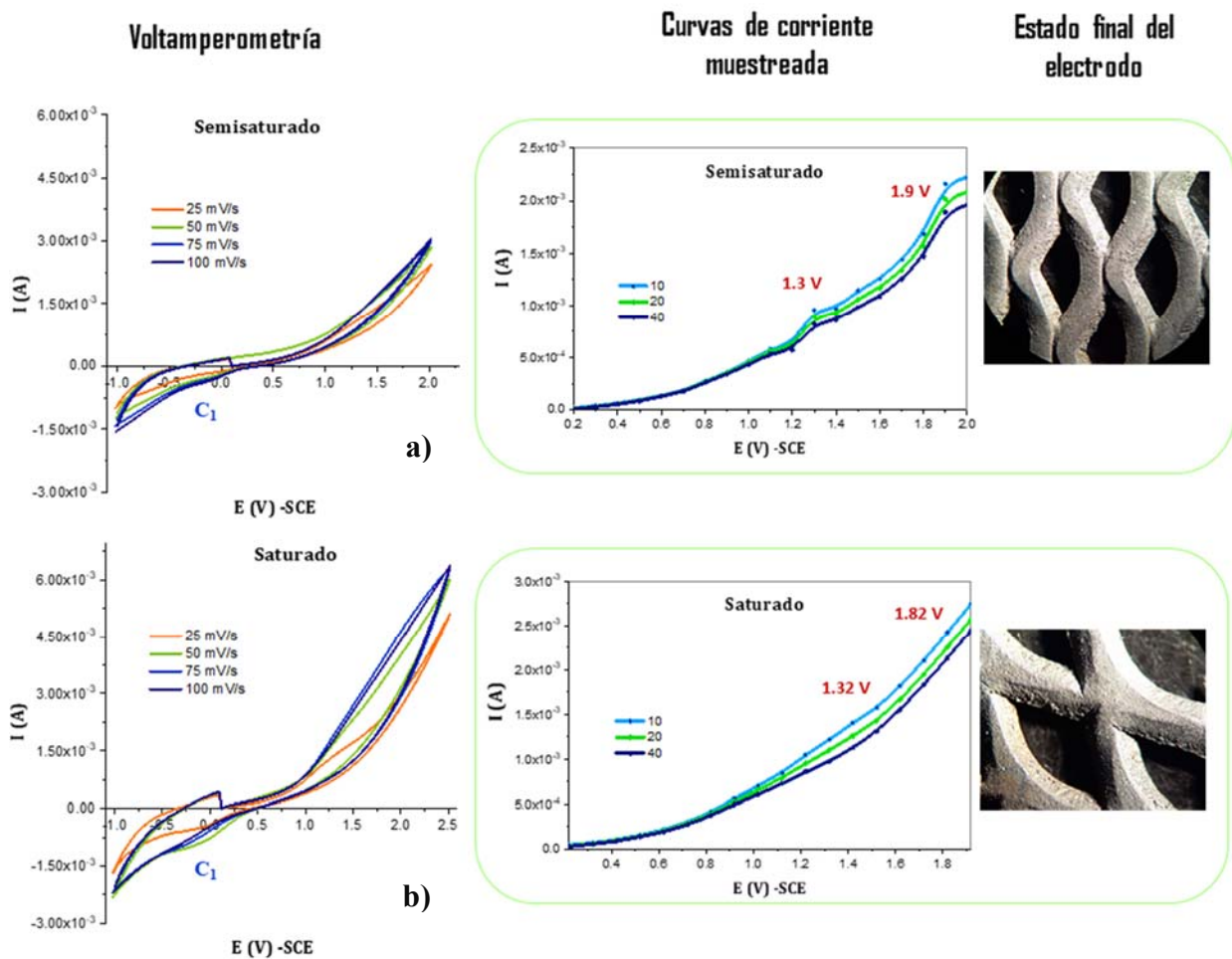


Figura 26. Matriz experimental en el desarrollo del método Pechini para los electrodos obtenidos a partir de sales de cloruros (CuCl y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y Ti pretratado con HCl y HNO_3 . $T_{\text{disolución}} = 90^\circ\text{C}$, $T_{\text{esterificación}} = 115^\circ\text{C}$, $T_{\text{calcinación}} = 550^\circ\text{C}$ (1 h); a) semisaturado y b) saturado.

Es importante mencionar que el proceso C_1 , visible en el barrido inverso de los voltamperogramas, no se aprecia en las curvas de corriente muestreada debido a que se desarrolla a -0.1 V, mientras que el OCP es de 0.2 V usando el electrodo semisaturado, y 0.22 V con el electrodo saturado. En la obtención de los cronoamperogramas y las curvas de corriente muestreada, el OCP es el valor a partir del cual se construyen dichas curvas. Los potenciales detectados mediante estas curvas se encuentran en valores de potencial cercanos a los encontrados usando los electrodos elaborados a partir de las sales de nitratos y calcinados a 550°C . Asimismo, los electrodos no exhiben tanto deterioro, pero durante su uso en las pruebas electroquímicas se observó la formación de una mancha color marrón en el fondo de la celda de trabajo (Figura 27, a), y un ligero desprendimiento de la capa de óxidos, como se aprecia en la Figura 27 b).

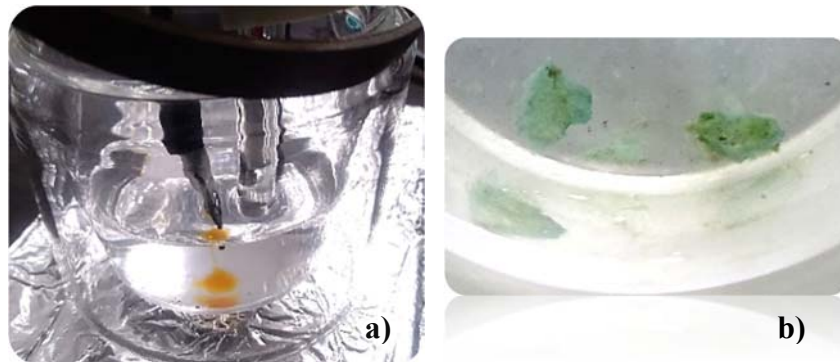


Figura 27. a) Desprendimiento, y b) disolución de la película de óxidos de los DSA.

Con respecto a los electrodos semisaturado y saturado calcinados a 900°C , los voltamperogramas (Figura 28 a y b) muestran un comportamiento electroquímico diferente con respecto a 550°C , ya que es notable el cambio en la forma de los gráficos al variar la velocidad de barrido, sin una tendencia definida. La corriente del electrodo saturado presentó una mejor respuesta frente al electrodo semisaturado, atribuida por consiguiente, al contenido de cobre. Asimismo se puede observar que, los gráficos de ambos electrodos muestran un decremento en corriente a las velocidades de barrido de 25 y 50 mV s^{-1} , mientras que al

incrementarse esta velocidad a 75 y 100 mV s^{-1} la respuesta cambia e incrementa significativamente.

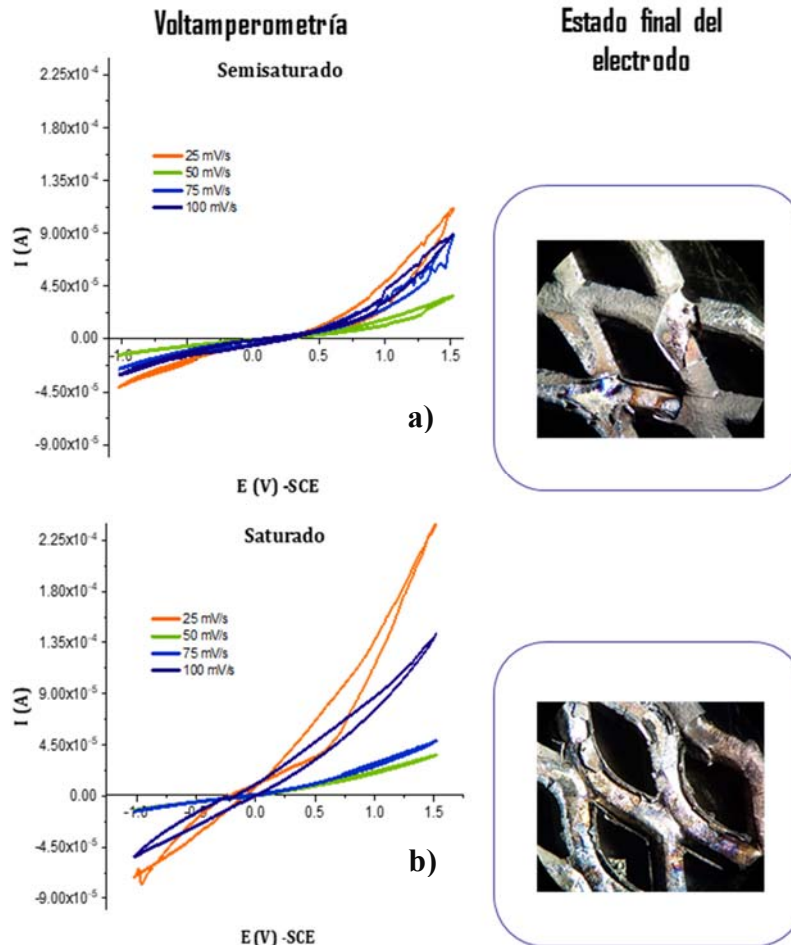


Figura 28. Matriz experimental en el desarrollo del método Pechini para los electrodos obtenidos a partir de sales de cloruros (CuCl y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y Ti pretratado con HCl y HNO_3 . $T_{\text{disolución}} = 90^\circ\text{C}$, $T_{\text{esterificación}} = 115^\circ\text{C}$, $T_{\text{calcinación}} = 900^\circ\text{C}$ (1 h); a) semisaturado y b) saturado.

Además, durante las pruebas voltamperométricas hubo desprendimiento mecánico de la capa de óxidos cuando los electrodos se retiraron de la celda, lo cual imposibilitó la realización de las pruebas cronoamperométricas. La película de óxidos se desprendió de manera a una fractura de un polímero termoestable, la cual se caracteriza por un rompimiento de tipo frágil; es decir, debido a que este tipo de plásticos son rígidos, su rotura genera fragmentos que se desintegran fácilmente. Esta observación permitiría suponer que al incrementar la

temperatura de calcinación, los constituyentes orgánicos presentes en la formación de la matriz polimérica estarían formando un tipo de recubierta plástica, en vez del gel necesario para la subsecuente formación de los óxidos el método Pechini.

Las observaciones, tanto para los electrodos elaborados a base de sales de nitratos y de cloruros, encaminaron a la preparación de nuevos electrodos modificando el tratamiento térmico. Asimismo, durante la preparación de las tinturas a base de sales de nitratos, en la etapa de disolución a 90°C, la reacción fue exotérmica lo que provocó que la tintura adquiriera una viscosidad muy alta, la cual dificultó su manipulación y por lo tanto su impregnación sobre el sustrato. De acuerdo a esto se consideró preparar las tinturas a una temperatura de 70°C, como fue reportado por Aguilar-Rico, (2017), tanto para la disolución del ácido cítrico en el etilenglicol como de sales metálicas. Y para efecto comparativo, también los electrodos preparados con sales de cloruros fueron elaborados usando una temperatura nueva de disolución.

3.2 Electroodos elegidos a partir del método Pechini y evaluados en la degradación de CN^-

Se manufacturaron nuevamente los electrodos $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ obtenidos por el método Pechini para su evaluación en la degradación de CN^- , utilizando tanto sales de nitratos como de cloruros, y dados los resultados de la sección anterior se consideró la calcinación completa a 550°C del precursor mediante un incremento de tiempo (3 h), y un cambio de la temperatura de disolución a 70°C de las sales en la preparación de las tinturas.

3.2.1 Evaluación de electrodos elaborados con sales de nitratos en la degradación de CN^-

Los voltamperogramas de los nuevos electrodos producidos con sales de nitratos ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) calcinados a 550°C durante 3 h, de estequiometría $\text{Ti}/\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$, $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ y $\text{Ti}/\text{CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, se muestran en la Figura 29 a), b) y c) respectivamente. Los gráficos para las tres estequiometrias analizadas presentaron mejor definición de los procesos redox con respecto a la sección anterior, además, la respuesta en corriente es menos capacitiva y más farádica.

Esta corriente farádica no parece estar afectada significativamente por la variación en la velocidad de barrido para los electrodos $\text{Ti}/\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$ y $\text{Ti}/\text{CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, aunque también son estos electrodos los que muestran un comportamiento más capacitivo con respecto al electrodo saturado $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$. Para este electrodo $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$, la corriente disminuye con el incremento en la velocidad de barrido, lo que podría asociarse a un proceso de reacción lento. Observando la misma figura, para una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} , se presenta una histéresis, la cual puede ser asociada a fenómenos de carga de la doble capa.

De esta forma, el efecto del cobre no está bien definido, si las características catalíticas estarían correlacionadas con el incremento del contenido de Cu, considerando por supuesto la respuesta en corriente como el factor de selección. No obstante, las nuevas características observadas se atribuyeron al mayor tiempo de calcinación.

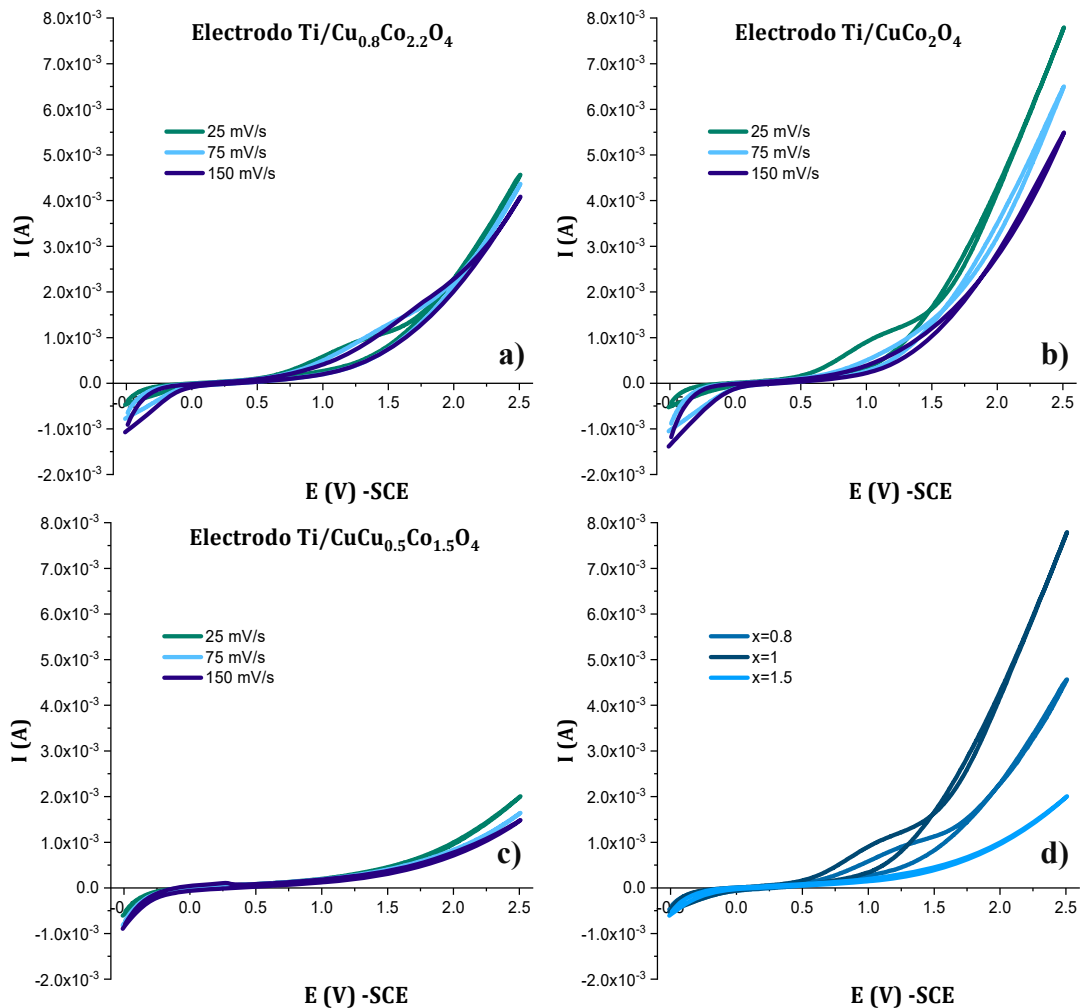


Figura 29. Voltamperogramas de los electrodos elaborados con sales de nitratos, calcinados a 550°C , en 50 mL de solución sintética con una concentración de CN^- de 180 mg L^{-1} , κ de 4.52 mS cm^{-1} y pH de 12.01; a) $\text{Ti/Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$, b) $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$, c) $\text{CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ y d) comportamiento de los tres sistemas a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} .

La Figura 29 d), muestra al electrodo con espinela saturada, $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$, con una respuesta más favorable en cuanto al factor $I \text{ (A)}$, importante en la evaluación de la cinética del proceso, por lo que este electrodo fue seleccionado como el más apto para su elaboración y evaluación en las pruebas de degradación. Cabe señalar que a partir de las características observadas en estas nuevas curvas voltamperométricas, donde se aprecia de forma más clara el intervalo de potencial que permitiría el desarrollo de la degradación de CN^- sin mucha competencia de la OER, no fue necesario la obtención de los cronoamperogramas y la posterior construcción

de las curvas de corriente muestreada. Así, a partir de la de la Figura 29 b) y d) se estableció trabajar con valores de potencial de 1.0, 1.4 y 1.7 V en dichas pruebas.

Para las pruebas de macroelectrólisis en el reactor electroquímico se optó por mantener el potencial del electrodo DSA constante, mediante la imposición de una diferencia de potencial de celda (U_{celda}) variable. Esto se logró usando la fuente de poder en modo potencioestático, manipulando dicho potencial de celda, de acuerdo con el potencial del DSA medido y monitoreado, así como la corriente del sistema, por medio de los multímetros.

En la primera prueba, el potencial del electrodo DSA, $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$, se mantuvo en 1.0 V vs SCE, el volumen tratado de solución (con concentración de 180 mg L^{-1} de cianuro, pH 12, $\kappa \approx 4.50 \text{ mS cm}^{-1}$ y temperatura ambiente) fue de 300 mL. Inicialmente el tiempo de electrólisis fue establecido en 180 min con un flujo volumétrico $Q = 40 \text{ mL min}^{-1}$, sin embargo, transcurridos 130 min de prueba se observó la generación de una capa de precipitado color marrón sobre la superficie del cátodo como se observa en la Figura 30 a), ocasionando que la prueba fuera aplazada. A partir de la determinación de CN^- libre, se estableció una remoción final de 24.56%, Figura 30 b).

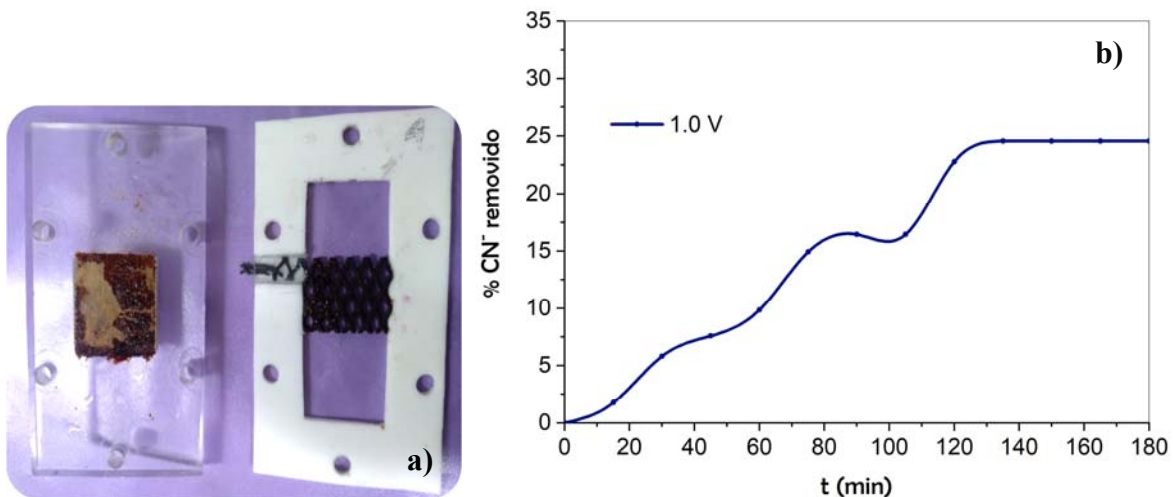


Figura 30. a) Estado de los electrodos al finalizar la prueba de electrólisis y, b) remoción de CN^- , con el DSA, $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ (elaborado con sales de nitratos), en 300 mL de la solución con 180 mg L^{-1} de CN^- , $Q = 40 \text{ mL min}^{-1}$, $E = 1 \text{ V/SCE}$ y $t = 180 \text{ min}$.

Durante el transcurso de la prueba, no se observó formación de burbujas sobre el DSA, alusivas a la evolución de oxígeno, sin embargo, estas se presentaron sobre la superficie de la placa de acero utilizada como cátodo, las cuales corresponden a la evolución de hidrógeno como contra reacción. La intensidad de esta reacción puede ser explicada a través de la corriente alcanzada durante el experimento. La Figura 31 muestra las voltamperometrías del proceso de oxidación usando el electrodo DSA, iniciando desde el OCP y hasta un límite de oxidación positivo. También se presenta un experimento usando un electrodo de acero inoxidable, desde su OCP característico y hasta un límite de reducción negativo. Considerando que se registró un valor de potencial de celda de 2.2 V, se incorporaron las dos curvas y teniendo en cuenta el potencial de celda registrado se determinó la densidad de corriente para cada proceso. Así, se observa que el potencial de celda generaría una corriente de $9.64 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ para un potencial de 1.0 V –SCE en el proceso anódico, mientras que para la reducción electroquímica del agua, la corriente catódica es de $1.61 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$, siendo entonces 16.7 veces mayor la evolución de hidrógeno que el proceso de degradación de cianuro, lo que explicaría la evolución de hidrógeno intensa y una posible fragilización del material (Jessen, 2011).

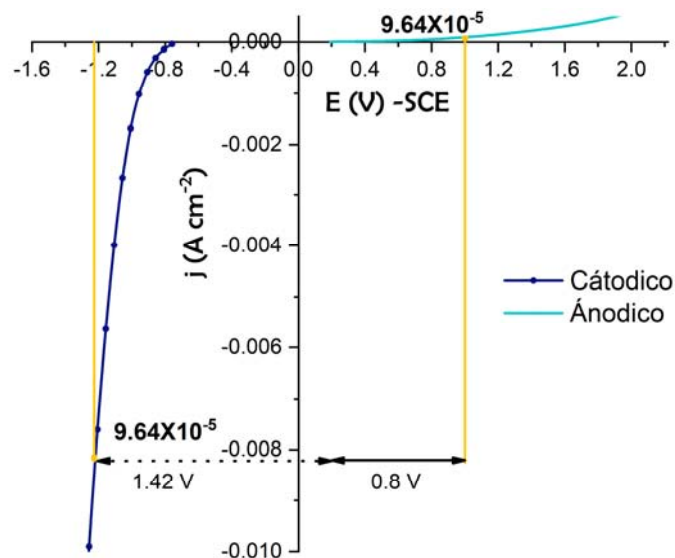


Figura 31. a) Voltamperometrías con el ánodo de $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ (elaborado con sales de nitratos), y con el cátodo de acero inoxidable 316, en 50 mL de solución sintética con una concentración de CN^- de 180 mg L^{-1} , κ de 4.52 mS cm^{-1} y pH de 12.01.

A continuación, se efectuó una limpieza de los electrodos para llevar a cabo una segunda prueba de electrólisis, empleando el sistema descrito en la prueba anterior, pero ahora el potencial del DSA se mantuvo constante en 1.4 V. La prueba permitió la remoción del 16.67% del cianuro en la solución (Figura 32), sin la visible formación de burbujas sobre el ánodo, pero sí apreciables en la superficie del cátodo; aunque en esta ocasión la prueba se prolongó los 180 min establecidos, la remoción del contaminante fue menor que la lograda en la prueba realizada con un potencial de electrodo de 1.0 V. Además, como se aprecia en la Figura 32, durante los primeros 15 min no se presentó remoción del contaminante, pero a partir de este lapso, se observa una degradación con una tendencia proporcional con el tiempo de muestreo.

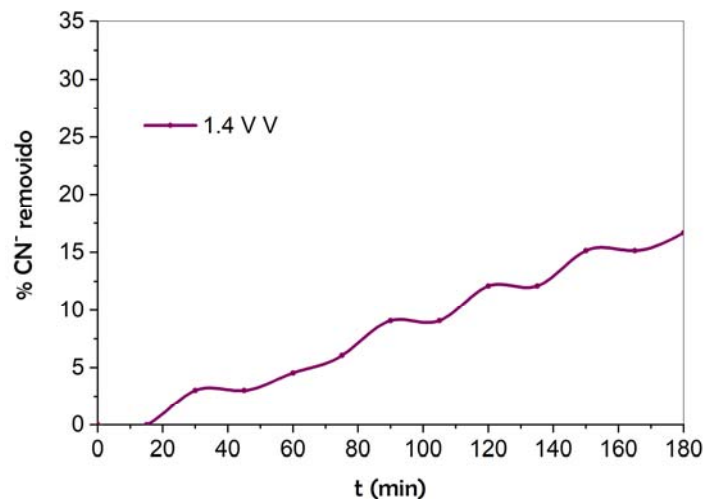


Figura 32. Remoción de CN^- utilizando el DSA, $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ (elaborado con sales de nitratos), en 300 mL de la solución con 180 mg L^{-1} de CN^- , $Q= 40 \text{ mL min}^{-1}$, $E= 1.4 \text{ V/SCE}$ y $t= 180 \text{ min}$.

Finalmente, se realizó una tercera prueba a un potencial de electrodo de 1.7 V, en la que se logró remover el 18.18% del cianuro, como se muestra en la Figura 33. En el desarrollo de la prueba no se presentaron implicaciones (formación de la capa de precipitado) como las observadas en la prueba a 1.0 V, asimismo no se observaron burbujas sobre la superficie de ambos electrodos.

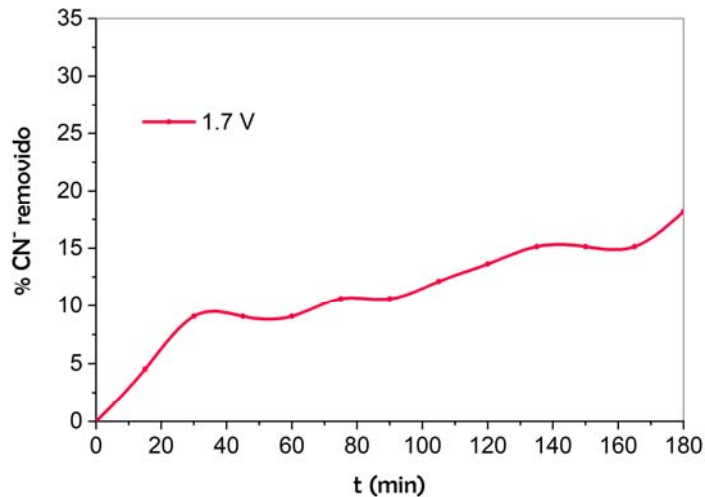


Figura 33. Remoción de CN^- utilizando el DSA, $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ (elaborado con sales de nitratos), en 300 mL de la solución con 180 mg L^{-1} de CN^- , $Q=40 \text{ mL min}^{-1}$, $E=1.7 \text{ V}$ y $t=180 \text{ min}$.

En este caso, se observó un cambio en la cinética del proceso; en los 30 min iniciales se alcanzó la remoción del 9% de cianuro, sin embargo, durante los siguientes 60 min, sólo se removió un 1.6% adicional, es decir, a los 90 min de prueba la remoción fue solo de 10.6%.

De acuerdo con estas observaciones, se dispuso la realización de nuevas pruebas de electrólisis modificando la velocidad de flujo de la solución, sin embargo, estas no se lograron ya que en la realización de una nueva prueba a 1.4 V ($Q=20 \text{ mL min}^{-1}$), después de los primeros 20 min, ocurrió la disgregación de la capa de óxidos como se muestra en la Figura 34.

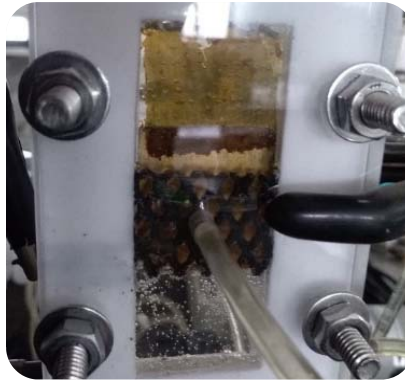


Figura 34. Descomposición de la capa de óxidos presentada durante la electrólisis a 1.4 V, en 300 mL de la solución con 180 mg L^{-1} de CN^- , $Q= 20 \text{ mL min}^{-1}$.

De acuerdo con lo anterior, la remoción máxima alcanzada utilizando el electrodo $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ elaborado a partir de sales de nitratos fue de 24.56%, sin embargo, de acuerdo con lo observado este porcentaje puede ser asociado tanto a la incorporación del cobre hacia la solución, generando una capa de óxidos compuesta principalmente por óxidos de Co, los cuales permitieron la remoción del 16.67 y 18.18% del cianuro en las pruebas posteriores, realizadas a 1.4 y 1.7 V respectivamente; como a la reacción de evolución de oxígeno, ya que las pruebas se realizaron a potenciales establecidos en el rango donde se aprecia un proceso redox (Figura 29 d), sin embargo, este puede no corresponder a la transición Co(III)/Co(IV) y mediante oxidación indirecta el sistema permitiría la generación de O_2 , el cual es responsable de la oxidación del CN^- (Cesar-Teixeira et al., 2013) pero en un porcentaje menor. Asimismo, es importante hacer mención que los potenciales de trabajo en estas pruebas son superiores a los reportados en la literatura, empero se encuentran en el intervalo de potencial favorecido como se observó en los voltamperogramas.

3.2.2 Evaluación de electrodos elaborados con sales de cloruros en la degradación de CN^-

- **Utilizando sales de cloruros donde el ion Cu se encuentra en estado de oxidación +1**

En esta ocasión los voltamperogramas de los electrodos elaborados con cloruros (CuCl y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), mostrados en la Figura 35 a), b) y c), presentaron dos procesos redox definidos, a diferencia de lo observado en las pruebas anteriores, A_1/C_1 y A_2/C_2 en un intervalo de potencial de 0.2 a 1.5 V aproximadamente. Estos procesos han sido atribuidos a la transición de las especies Co(II)/Co(III) y Co(III)/Co(IV) .

Los voltamperogramas obtenidos a partir de los electrodos de las tres estequiometrías evaluadas, muestran que el incremento de la velocidad de barrido tiene efectos positivos sobre la actividad catalítica de los electrodos, puesto que el aumento en la velocidad promueve el aumento de la corriente faradaica, permitiendo suponer que se trata de procesos de cinética rápida, asimismo, este incremento permite una mejor visualización de los procesos de redox; sin embargo, es también apreciable que la respuesta en corriente generada con estos electrodos es menor a la observada en los voltamperogramas de la Figura 26 (t de calcinación de 1 h). De acuerdo con la forma de los gráficos de la Figura 35 a, b y c), se hablaría de procesos redox reversibles.

El efecto del contenido de cobre sobre los potenciales a los cuales se desarrollan los procesos de oxidación de las especies electroactivas no es del todo claro; utilizando los electrodos semisaturado y sobresaturado tanto el proceso A_1 como el A_2 , se presentan en potenciales muy parecidos entre sí, mientras que utilizando el electrodo saturado, los procesos ocurren en potenciales menos positivos, es decir, los procesos se desplazaron a la izquierda.

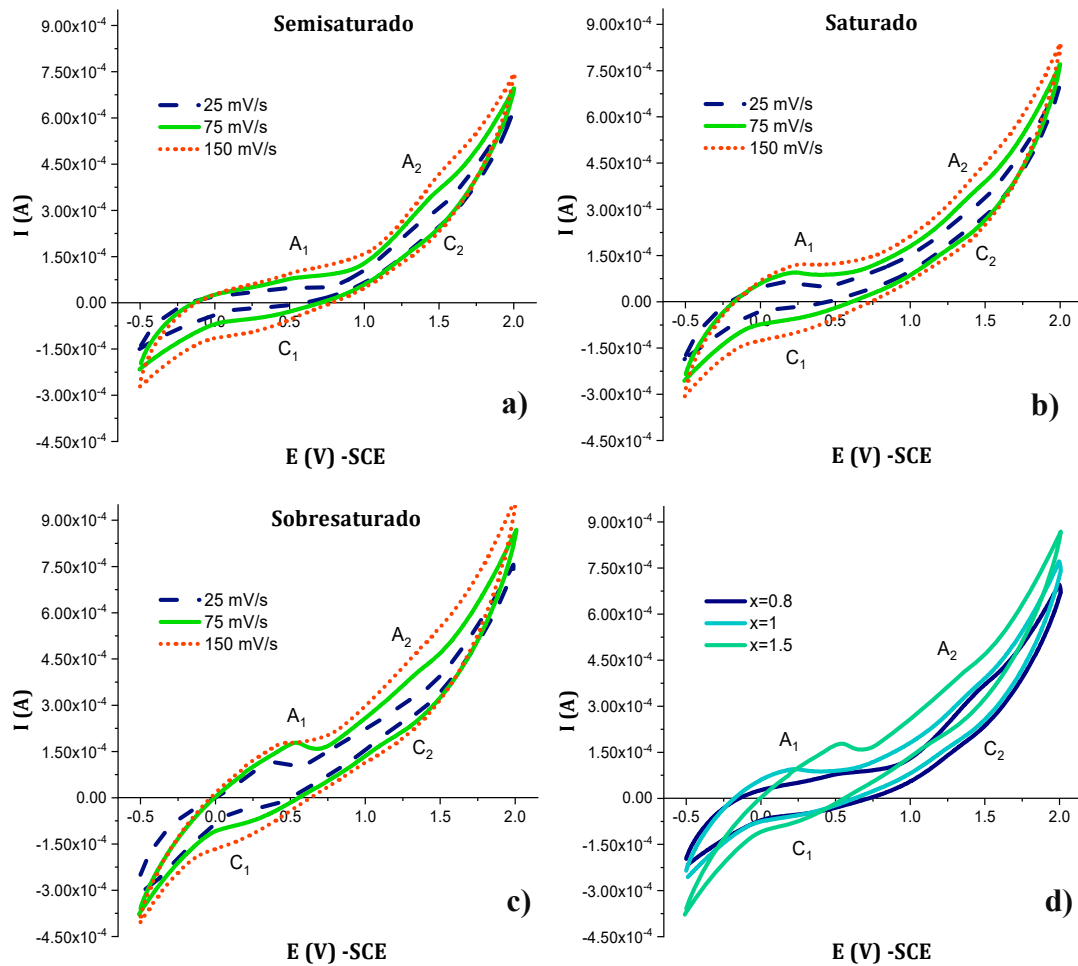


Figura 35. Voltamperogramas de los electrodos a) semisaturado, b) saturado y c) sobresaturado, obtenidos en 50 mL de solución con 180 mg L^{-1} de CN^- , $\kappa = 4.50 \text{ mS cm}^{-1}$ y pH de 12.05; y d) comportamiento de los tres sistemas a una velocidad de barrido de 75 mV s^{-1} .

En cuanto a los contra procesos C_1 y C_2 , los potenciales a los cuales se desarrollan parecen tener una tendencia más clara con respecto al Cu; a mayor contenido de Cu, tanto C_1 como C_2 se desplazan a potenciales menos positivos. Este comportamiento se resume en la Tabla 4 donde se anexó el potencial de pico de los procesos redox observados en los voltamperogramas a una velocidad de barrido de 75 mV s^{-1} .

Tabla 4. Potencial de pico de los procesos redox.

Identificación	E (V) -SCE			
	A ₁	C ₁	A ₂	C ₂
Ti/Cu _{0.8} Co _{2.2} O ₄	0.53	0.36	1.43	1.51
Ti/CuCo ₂ O ₄	0.23	0.31	1.33	1.41
Ti/CuCu _{0.5} Co _{1.5} O ₄	0.53	0.27	1.35	1.39

Como se muestra en la Figura 35 d), el electrodo con las mejores propiedades es el sobresaturado, sin embargo, para las pruebas de macroelectrólisis fue manufacturado el electrodo saturado, debido a que durante el desarrollo de las pruebas electroquímicas usando el electrodo sobresaturado, se observó la formación de pequeñas burbujas sobre su superficie y que, de acuerdo con el transcurso del tiempo la presencia de estas se incrementaba, generando el desprendimiento de las partículas de óxido del electrodo.

La determinación de los potenciales de trabajo para el desarrollo de las pruebas de macroelectrólisis se precisó mediante la obtención de las curvas $I(A)$ vs $t(s)$, Figura 36 a), y la posterior construcción de las curvas de corriente muestreada, Figura 36 b).

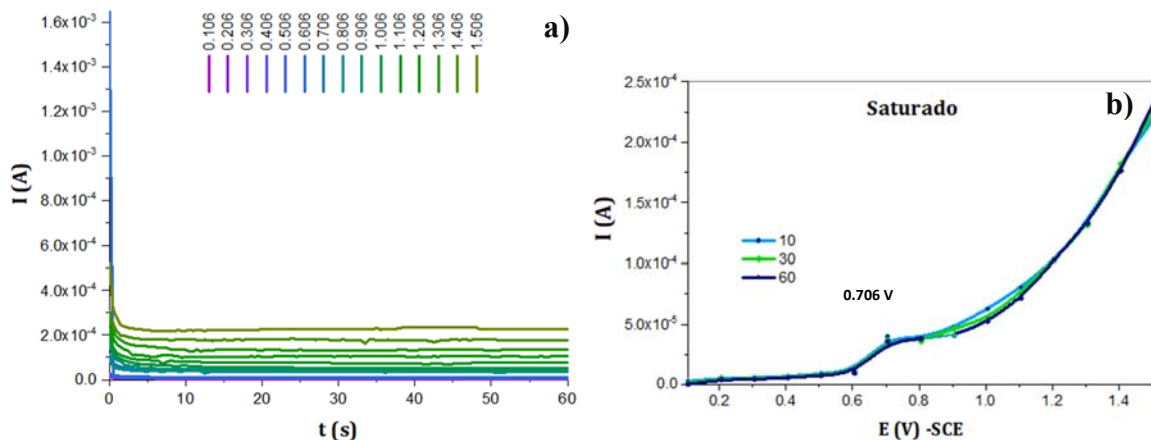


Figura 36. a) Cronoamperograma del electrodo saturado, obtenido en 50 mL de solución con 180 mg L^{-1} de CN^- , $\kappa = 4.51 \text{ mS cm}^{-1}$ y pH de 12.03; b) curva de corriente muestreada construida.

En las curvas de corriente muestreada construidas, se aprecia la formación de un solo proceso electroquímico, sin embargo, este se presenta en un valor de potencial de 0.706 V que no se aprecia en las gráficas de voltamperometría, asimismo, los procesos apreciables en los voltamperogramas no se observaron en las curvas de $I(A)$ vs $E(V)$ construidas. Con base en estas observaciones, las pruebas de macroelectrólisis se efectuaron a potenciales de trabajo de 0.506, 0.706 y 0.906 V. El segundo debido a que se presenta en las curvas construidas, y los dos restantes, a -200 mV y $+200$ mV, para recabar más información sobre el proceso detectado (0.706 V).

Así, se utilizó nuevamente la solución sintética de cianuro (con 180 mg L^{-1} de CN^- , pH 12, $\kappa \approx 4.50 \text{ mS cm}^{-1}$ y temperatura ambiente), la cual circuló a un $Q = 40 \text{ mL min}^{-1}$ a través del reactor. De la misma forma que en las pruebas anteriores, el sistema electroquímico se estableció en modo potencioestático, y durante 180 min se establecieron los potenciales anódicos para las pruebas de electrolisis utilizando el electrodo saturado elaborado a partir de sales de cloruros (Cu^{1+}). Como se muestra en la Figura 37, en la prueba desarrollada bajo un potencial de 0.506 V, la degradación de CN^- siguió una tendencia proporcionada entre el porcentaje de CN^- removido y el tiempo de remoción; finalmente, transcurridos los 180 min se consiguió una remoción de 24.62%.

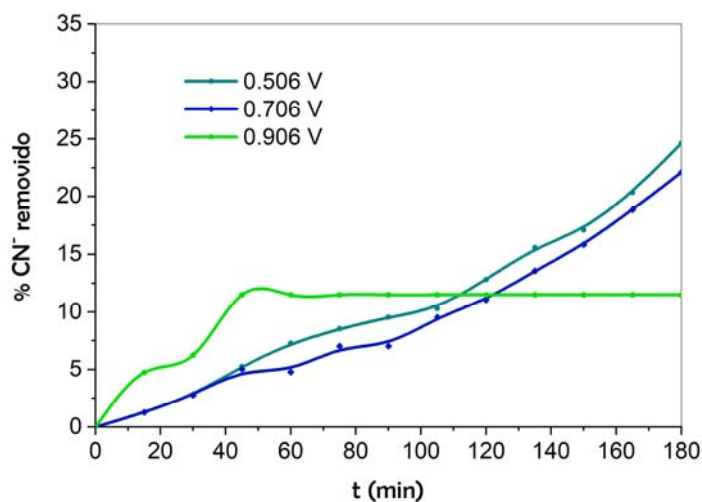


Figura 37. Remoción de CN^- utilizando el DSA, saturado (elaborado con sales de cloruro $-\text{Cu}^{1+}$), en 300 mL de la solución con 180 mg L^{-1} de CN^- , $Q = 40 \text{ mL min}^{-1}$, $E = 0.506, 0.706$ y 0.906 V/SCE a un $t = 180 \text{ min}$.

La siguiente prueba de electrólisis se efectuó a 0.706 V, potencial al cual se desarrolla el único proceso encontrado en las curvas de corriente muestreada. Como se muestra en la misma Figura 37, la degradación del contaminante en el reactor electroquímico presenta una tendencia de eliminación muy semejante a la observada en la prueba a 0.506 V, sin embargo ligeramente desplazada a porcentajes de remoción menores; en esta se logró la remoción del 22.11% de cianuro en solución, no obstante, durante la prueba se observó la formación y evolución de pequeñas burbujas sobre el cátodo y el ánodo (Figura 38, a), la cual incrementó con el transcurso del tiempo, y al finalizar la prueba, el cátodo presentó la adhesión de una capa de partículas muy finas de color marrón (Figura 38, b).

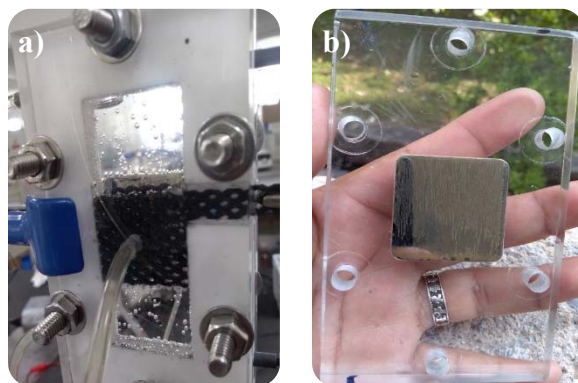


Figura 38. Estado del reactor a 90 min de prueba a), estado del cátodo al finalizar la prueba b).

Finalmente utilizando el electrodo saturado elaborado con base en sales de cloruros (Cu^{1+}), se hizo la electrólisis a 0.906 V (Figura 37), efectuada con dos propósitos, el primero evaluar el desempeño del anodo a un potencial superior al potencial donde se visualizó el proceso en las curvas $I(\text{A})$ vs $E(\text{V})$, así como analizar el proceso de degradación del contaminante a un potencial más cercano a 1.33 V en el que se presentó el proceso A_2 en los voltamperogramas de dicho electrodo.

Así, se mantuvo el potencial del DSA en 0.906 V, sin embargo transcurridos los 30 min iniciales, se observó evolución de oxígeno, cuya formación incrementaba con el tiempo; luego a los 45 min, la prueba fue detenida debido a la formación de un precipitado color

marrón sobre la plancha de acero utilizada como cátodo, como se aprecia en la Figura 39 a) y b). Durante estos 45 min se logró una remoción de 11.5% del cianuro.

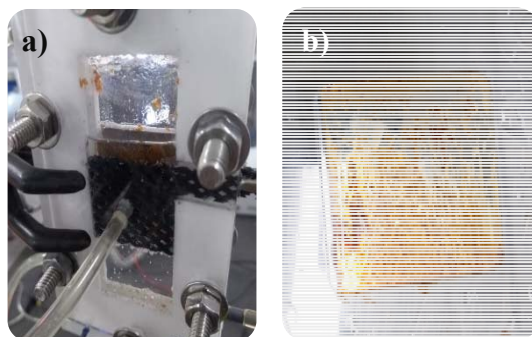


Figura 39. a) Desagüe de la solución del reactor y b) estado final de cátodo.

De acuerdo con lo anterior, la máxima remoción de CN^- lograda utilizando este DSA se alcanzó bajo un potencial anódico de 0.506 V; de esta forma se estableció realizar una nueva prueba, empero, en esta ocasión se dio una velocidad de flujo $Q = 70 \text{ mL min}^{-1}$ a la solución. La prueba se efectuó durante 180 min, y permitió la remoción de 32.66% del cianuro de la solución, como se muestra en la Figura 40. Durante la prueba se observó evolución de oxígeno de forma muy evidente durante los primeros minutos; sin embargo, su formación disminuyó con el transcurso del tiempo. Asimismo, no se observó la generación del precipitado presentado sobre el cátodo en pruebas anteriores, y al desmontar la celda durante la limpieza de los electrodos, el cátodo no presentaba signos de la presencia de dicho precipitado. Cabe mencionar que se había considerado duplicar la velocidad de flujo de la solución, es decir, trabajar a una velocidad de 80 mL min^{-1} , sin embargo el sistema de mangueras aunado a la capacidad de la bomba utilizada solo permitió la velocidad máxima de 70 mL min^{-1} ; no obstante, es apreciable que el proceso responde favorablemente al incremento en la velocidad de flujo de la solución.

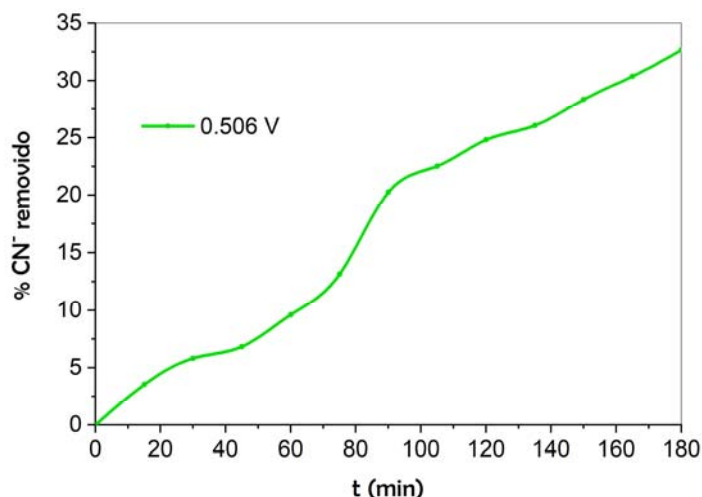


Figura 40. Remoción de CN^- utilizando el DSA, $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ (elaborado con sales de cloruros - Cu^{1+}), en 300 mL de la solución con 180 mg L^{-1} de CN^- , $Q=70 \text{ mL min}^{-1}$, $E=0.506 \text{ V/SCE}$ y $t=180 \text{ min}$.

El desarrollo de estas pruebas permitió evaluar el comportamiento del Cu^{1+} en la degradación de CN^- , que para este tipo de sistemas no se ha reportado el uso de reactivos que presenten el Cu en estado monovalente para la elaboración de los ánodos. Es notable que las pruebas desarrolladas a 0.506 y 0.706 V muestran una tendencia muy semejante en la remoción del contaminante, sin embargo, de acuerdo con las curvas de corriente muestreada se esperaba obtener una mayor remoción trabajando a un potencial del DSA de 0.706 V. Asimismo, se encontró favorable el incremento en la velocidad de flujo de la solución en la degradación del CN^- , en este caso, el cambio en las condiciones hidrodinámicas del sistema tiene influencia en la eficiencia del proceso, es decir, el sistema es optimizado bajo el transporte de tipo convectivo de la especie electroactiva a la superficie del electrodo o zona de reacción.

También, de acuerdo con lo observado, aun variando la velocidad de flujo de la solución, los porcentajes de remoción llegan a valores muy semejantes, permitiendo dilucidar la “saturación” sobre la superficie del DSA en el mecanismo de degradación, y que debido al modo de trabajo empleado, es decir, al implementar el sistema de forma potenciostática sin modificar el potencial del DSA, se alcanzan condiciones superficiales que no permitirían un mayor porcentaje de remoción hasta que se aplique un sobrepotencial mayor que permita vencer esta barrera energética.

- **Utilizando sales de cloruros donde el ion Cu se encuentra en estado de oxidación +2**

Tomando en cuenta la frágil adherencia de la capa de óxidos en los electrodos anteriores, para su siguiente elaboración se consideró un pretratamiento del sustrato de Ti con acetona y ácido oxálico, y se utilizaron las sales de cloruros (CuCl_2 y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en la preparación de las tinturas. En la Figura 41 a), b) y c), se presentan los voltamperogramas obtenidos de estos electrodos.

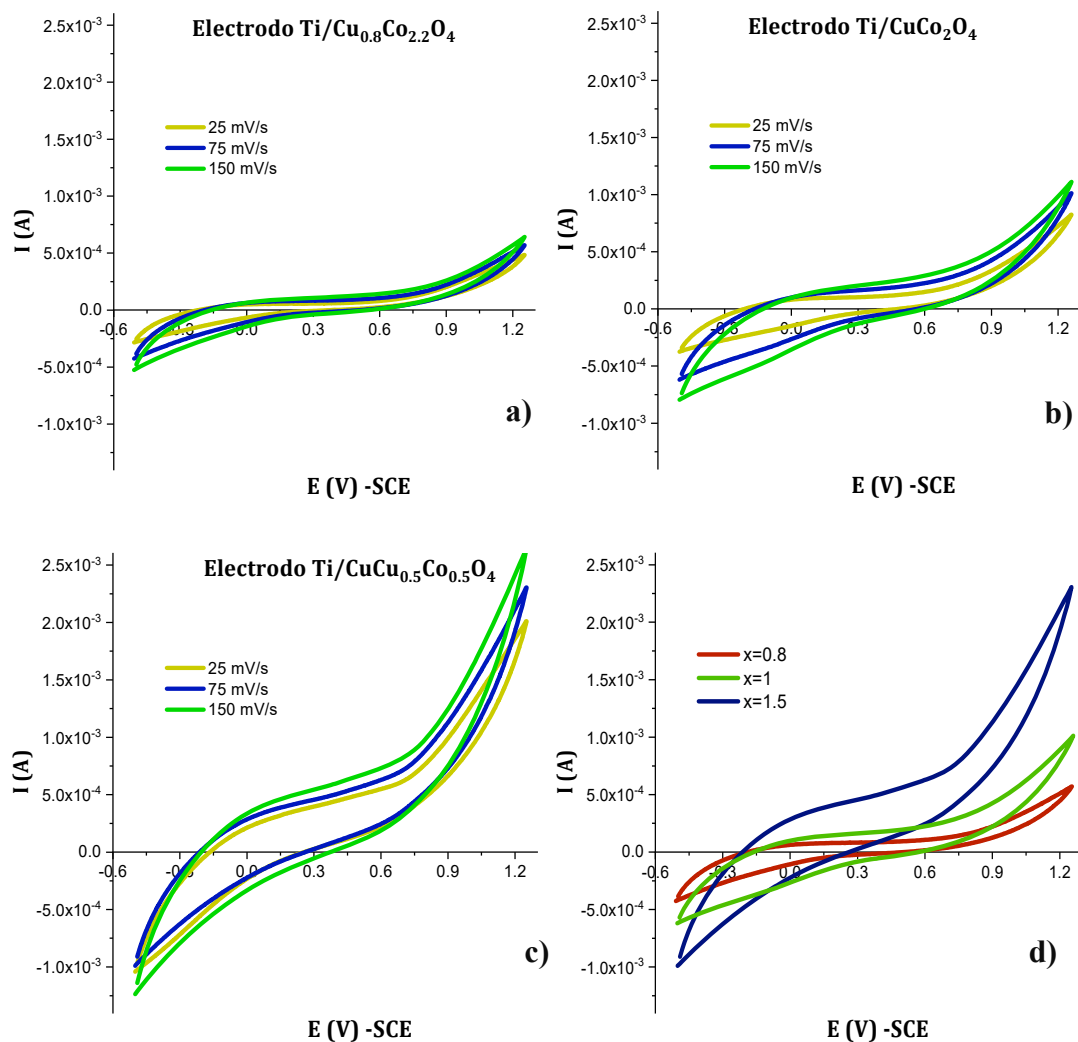


Figura 41. Voltamperogramas de los electrodos a) $\text{Ti}/\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$, b) $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ y c) $\text{CuCu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$, obtenidos en 50 mL de solución con 180 mg L^{-1} de CN^- , $\kappa=4.52 \text{ mS cm}^{-1}$ y pH de 12.05; y d) comportamiento de los tres sistemas a una velocidad de barrido de 75 mV s^{-1} .

Como se aprecia en estos gráficos, no se presentan procesos redox, sin embargo el comportamiento mostrado es semejante al obtenido utilizando los electrodos donde el sustrato fue atacado químicamente con HCl y HNO₃, y cuya preparación de las tinturas se hizo con sales de cloruros CuCl y CoCl₂·6H₂O; incluso la respuesta en corriente mostrada es semejante a la obtenida entre estos.

Los voltamperogramas de las estequiometrías evaluadas muestran como factor positivo el incremento de la velocidad de barrido, no obstante, también se observa que este incremento ocasiona que la evolución de oxígeno sea promovida a potenciales menos positivos. A partir de la figura 41 d), el electrodo Ti/CuCu_{0.5}Co_{1.5}O₄ se presenta nuevamente como el más sobresaliente, sin embargo, con el objeto de propiciar más información acerca de estos, y seleccionar el electrodo apto para su evaluación en la degradación de CN⁻, se obtuvieron los cronoamperogramas de los electrodos Ti/Cu_{0.8}Co_{2.2}O₄ (no mostrado), Ti/CuCo₂O₄ y Ti/CuCu_{0.5}Co_{1.5}O₄, a partir de los cuales se construyeron las curvas de corriente muestreada, como se muestra en la figura 42.

Utilizando el electrodo Ti/CuCo₂O₄, en las curvas de corriente muestreada no se presentaron procesos de oxidación definidos, pero son apreciables dos cambios de pendiente. El primer cambio sucede a 0.549 y el segundo a 0.849 V (Figura 42 a), los cuales se presentan en potenciales semejantes a los trabajados en las pruebas de electrólisis con el electrodo de la misma estequiometría y elaborado con la sal CuCl (Cu¹⁺). Para el electrodo sobresaturado, Figura 42 b), se presentaron cuatro procesos; a 0.762, 0.862, 1.062 y 1.462 V, respectivamente. Con respecto al electrodo Ti/CuCu_{0.5}Co_{1.5}O₄, no se consideró en las pruebas de macroelectrólisis.

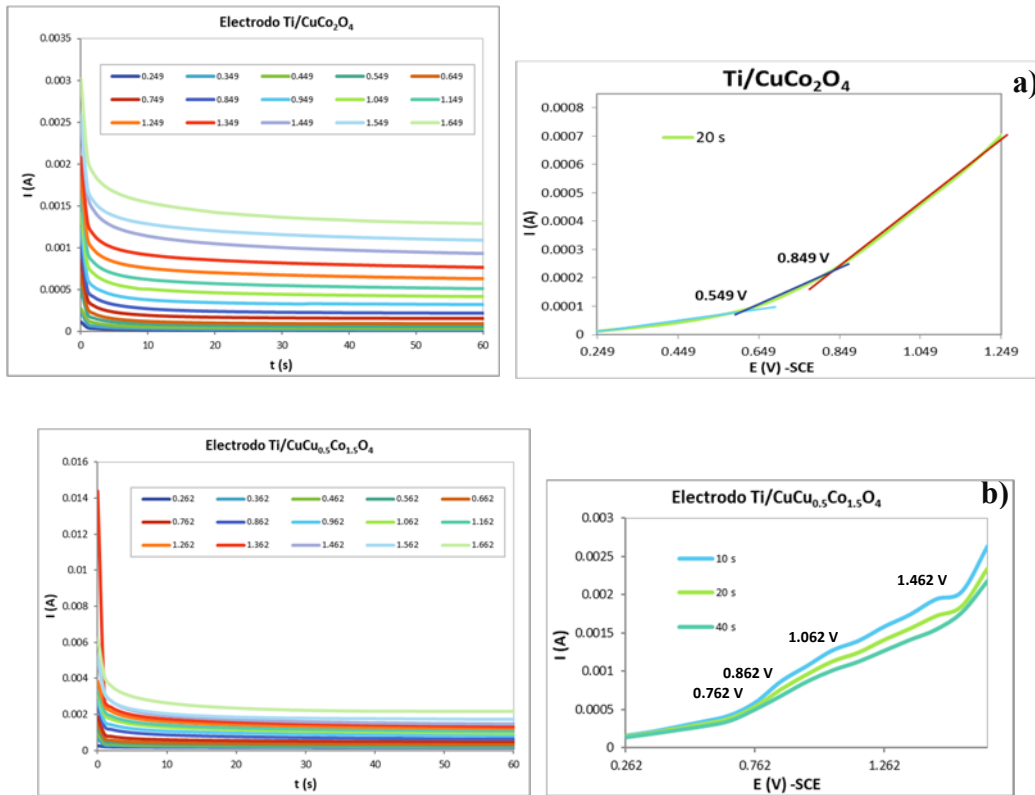


Figura 42. Cronoamperogramas de los electrodos $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ y curvas de corriente muestreada respectivas; a) $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ y b) $\text{Ti/CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$.

Para comprobar que a través de la voltamperometría no es posible observar los procesos detectados a través de la cronoamperometría, la sección de corriente de las curvas voltamperométricas de la Figura 41 b) se analizó en escala logarítmica. Esto permite algunas veces observar mejor los cambios en la corriente. La Figura 43 muestra el electrodo $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ a 25 mV s^{-1} , donde se aprecia que solo se detectan dos cambios de pendiente, para las cuales sólo el primer cambio coincide con el potencial leído en la curva a corriente muestreada de la cronoamperometría, y el segundo cambio aparece pero a un potencial menor. Con esta gráfica no fue posible detectar de forma más clara los procesos de oxidación.

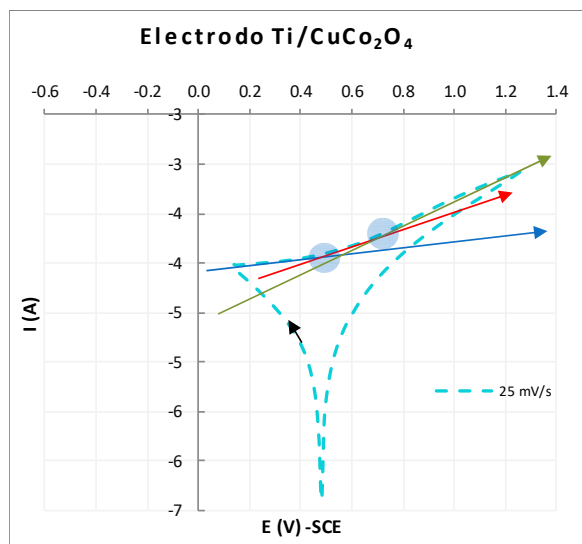


Figura 43. Curva en forma logarítmica de la Figura 41 b), electrodo Ti/CuCo₂O₄ a 25 mV s⁻¹.

Si bien, el electrodo sobresaturado Ti/CuCu_{0.5}Co_{1.5}O₄ presentó los mejores valores en corriente, tanto en las curvas voltamperométricas como en las curvas I(A) vs E(V) construidas, solo se probó en macroelectrólisis el Ti/CuCo₂O₄ para efecto de comparación con los resultados obtenidos con el electrodo elaborado con Cu¹⁺ de la misma estequiometría. Nuevamente en la ejecución de las pruebas de electrólisis, bajo el sistema potencioestático, se mantuvieron constantes 0.549 y 0.849 V como potenciales del DSA durante 180 min, a una velocidad de flujo de la solución de $Q= 40 \text{ mL min}^{-1}$ (Figura 44).

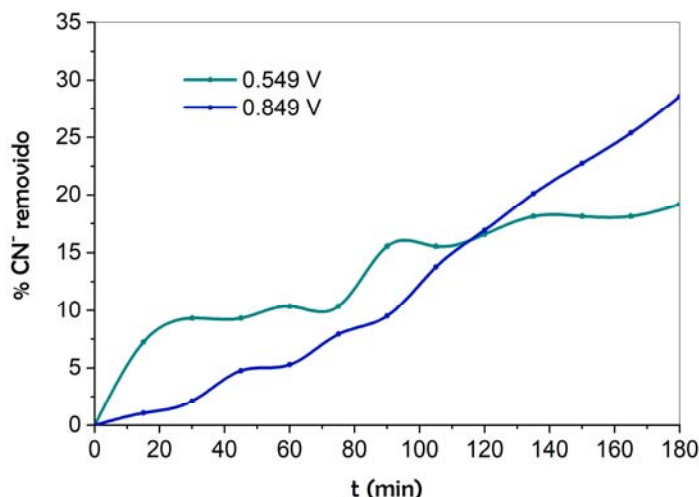


Figura 44. Remoción de CN^- con el DSA, $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ (elaborado con sales de cloruros Cu^{2+}), en 300 mL de la solución con 180 mg L^{-1} de CN^- , $Q= 40 \text{ mL min}^{-1}$, $E= 0.549$ y 0.849 V y $t= 180 \text{ min}$.

La ejecución de estas pruebas permitió la remoción de 19.17 y 28.57% del cianuro de la solución inicial respectivamente. Durante el desarrollo de estas pruebas no se presentaron detalles que propiciaran la interrupción del experimento. Además, en la prueba a 0.549 V no se detectaron burbujas sobre el DSA, mientras que a 0.849 V se apreció que la evolución de oxígeno tuvo correspondencia con el tiempo, sin embargo, fue mínima la formación.

De acuerdo con el mayor porcentaje de remoción bajo un potencial de 0.849 V, se implementaron tres pruebas más, variando la velocidad de flujo de la solución a 20, 55 y 70 mL min^{-1} , para establecer una correlación con las observaciones encontradas utilizando el electrodo, pero de Cu monovalente.

Utilizando el electrodo $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ (Cu^{2+}), en la prueba a un flujo de 20 mL min^{-1} la remoción alcanzada fue de 17.46%, mientras que a un flujo de 55 y 70 mL min^{-1} se logró una remoción de 29.74%, como se muestra en la Figura 45, haciendo evidente nuevamente los efectos hidrodinámicos en la eficiencia del proceso. Resultado de estas pruebas, además, la solución final adquirió un color blanco opalescente, que no fue observado en las pruebas antes exhibidas.

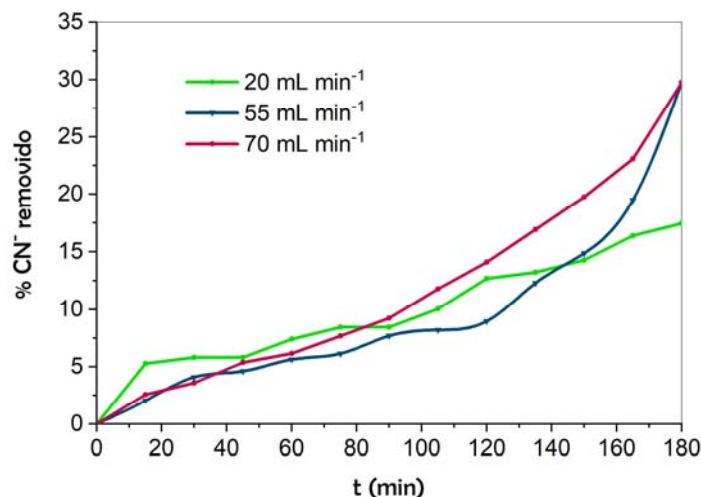


Figura 45. Remoción de CN^- con el DSA, $\text{Ti}/\text{CuCO}_2\text{O}_4$ (elaborado con sales de cloruros Cu^{2+}), en 300 mL de la solución con 180 mg L^{-1} de CN^- , $Q=20$ y 70 mL min^{-1} , $E=0.849 \text{ V}$ y $t=180 \text{ min}$.

Con el uso de este último electrodo, las pruebas en el reactor se mostraron más consistentes, ya que no se tuvieron percances para interrumpir su desarrollo, no se observó tampoco una evolución de oxígeno que imposibilitara el proceso, asimismo los porcentajes de remoción se aproximaron más entre sí, además de que fueron más altos en casi todas las pruebas, que los observados con los electrodos a base de sales de nitratos y de cloruros (Cu^{1+}).

Respecto al estado del electrodo, éste no se mostró deteriorado al finalizar las pruebas; ya que, cabe mencionar, se efectuó una última prueba donde se trataron 500 mL de la solución (180 mg L^{-1} de CN^- , pH 12, $\kappa \approx 4.50 \text{ mS cm}^{-1}$ y temperatura ambiente) a un potencial anódico de 0.849 V y $Q=55 \text{ mL min}^{-1}$, durante 8 h, donde la remoción final fue de 29.77%. Esta tendencia de remoción es muy semejante a la observada en las pruebas de 180 min, permitiendo nuevamente vislumbrar la “saturación” de la superficie del electrodo o zona de reacción de forma tal que, el sobrepotencial aplicado no permite superar estas condiciones energéticas de acuerdo con el modo de trabajo empleado (potenciostático).

La Tabla 5 muestra la información de las pruebas realizadas con los tres electrodos elaborados mediante el método Pechini. Con el electrodo a base de sales de nitratos se efectuaron menos pruebas y se reportan los resultados más destacados, debido a que el electrodo DSA se mostró inestable durante el desarrollo de estas, sin embargo, esta

inestabilidad se ha atribuido a los potenciales de trabajo aplicados, empero estos potenciales se encuentran en la zona de las curvas voltamperométricas adecuada al proceso de oxidación del cianuro, tanto para los electrodos calcinados en 1 h, como en los calcinados durante 3 h.

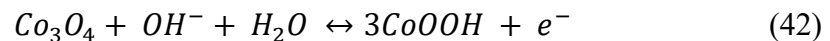
En cuanto al electrodo elaborado con sales de cloruros (Cu^{1+}), no obstante que se obtuvo la máxima remoción del CN^- , también se mostró inestable; pero en esta ocasión dicha inestabilidad puede atribuirse a la disolución del Cu presente en la capa de óxidos, ya que, en las pruebas donde se formó el precipitado en el cátodo, primero se apreció un ligero cambio de coloración de la solución (de incolora a ligeramente amarilla).

Tabla 5. Condiciones de trabajo empleadas y porcentaje de remoción alcanzado en las pruebas de macroelectrólisis utilizando los electrodos $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ en la solución con 180 mg L^{-1} de CN^- .

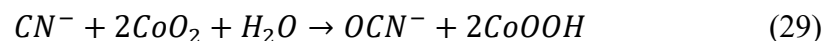
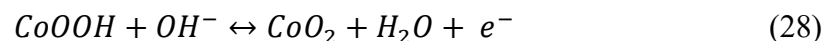
Sal utilizada en la obtención del electrodo $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$	E_{DSA} (V/SCE)	E_{celda} (V)	I (A)	t (min)	Q (mL min^{-1})	Remoción (%)
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.00	2.2	$3\text{-}2.7 \times 10^{-3}$	130	40	24.56
	1.40	2.6	No registrada	180	40	16.67
	1.70	2.9	No registrada	180	40	18.18
CuCl - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.506	1.8	$0.09\text{-}2.8 \times 10^{-3}$	180	40	24.62
	0.706	2.1	$0.19\text{-}5.1 \times 10^{-3}$	180	40	22.11
	0.906	2.8	1.009-0.014	45	40	11.50
	0.506	1.7	$0.029\text{-}1.8 \times 10^{-3}$	180	70	32.66
CuCl_2 - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.549	1.7	$0.014\text{-}1.3 \times 10^{-3}$	180	40	19.17
	0.849	2.3	$0.058\text{-}6.7 \times 10^{-3}$	180	40	28.57
	0.849	2.2	$0.045\text{-}4 \times 10^{-3}$	180	20	17.46
	0.849	2.17	$0.022\text{-}5 \times 10^{-3}$	180	55	29.74
	0.849	2.19	$0.046\text{-}6 \times 10^{-3}$	180	70	29.74
	0.849	2.12	$0.016\text{-}3.5 \times 10^{-3}$	8 (h)	55	29.77

El electrodo elaborado a base de sales de cloruros (Cu^{2+}) se mostró más estable; con el uso de este electrodo se efectuaron un mayor número de pruebas, sin evidente deterioro, las cuales además permitieron una mayor remoción a un potencial (0.849 V) semejante al evaluado con el electrodo de la misma estequiometría, pero en presencia de Cu^{1+} (0.906 V) con el cual sólo se logró trabajar 45 min antes de la formación del precipitado en el cátodo.

Las observaciones presentadas en esta sección dan pauta para proponer el mecanismo que sigue el proceso de degradación del cianuro. En este trabajo, el proceso se basa en los cambios energéticos que sufre la interface durante la transición de los estados de oxidación de la especie Co. Inicialmente el Co(II) presente en el recubrimiento como Co_3O_4 ($\text{Cu}^{2+}[\text{Co}^{3+}]_2\text{O}_4^{2-}$), bajo la aplicación del sobrepotencial, sufre la transición A_1/C_1 , identificada en este trabajo (Figura 35) utilizando los electrodos elaborados con CuCl (Cu en estado monovalente), de acuerdo con la ecuación 42:



Simultáneamente la especie Co(III) se oxida a Co(IV), generando CoO_2 como se presenta en la ecuación 28; la presencia del CoO_2 , a su vez, permite que el CN^- adsorbido en la superficie de los electrodos debido a su interacción con las especies Cu, sea oxidado a OCN^- ; en tanto el CoO_2 es reducido nuevamente a CoOOH .



En este estudio, se puede establecer que el Cu presente en la superficie de los electrodos facultó la adsorción del CN^- , permitiendo su degradación; sin embargo debido al modo de trabajo potencioestático, la degradación pudo ser limitada por la adsorción del CN^- en la

superficie de los electrodos (cuando se alcanzó un estado de equilibrio al no ser modificado el potencial) o por la presencia de algún producto del proceso de degradación, permitiendo únicamente una remoción máxima de 32.6% de CN^- , ya que la OER no mostró tener una implicación apreciable durante el desarrollo de las pruebas. Asimismo, la densidad de corriente en cada proceso (Figura 31) favoreció la formación de evolución de hidrógeno en algunas pruebas, de acuerdo con los resultados obtenidos utilizando los electrodos elaborados con sales de nitratos, mostrándose como reacción interferente en el proceso y permitiendo la formación del precipitado reportado.

El electrodo con el que se obtuvo la remoción máxima de CN^- fue elaborado con sales de cloruros de cobre y cobalto, donde el Cu se incorporó en estado de oxidación monovalente. Esta remoción máxima lograda puede ser atribuida a una posible mayor adsorción de especies CN^- en la superficie del electrodo durante el proceso electroquímico, ya que al incorporarse el cobre en estado de oxidación 1+, en la superficie del electrodo este elemento podría estar presente directamente como óxidos de Cu (Cu_2O y CuO), otorgando distintas propiedades electrocatalíticas a los electrodos elaborados con dicha sal, en relación a las mostradas por los electrodos $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ elaborados con CuCl_2 .

3.3 Análisis superficial de los electrodos

En esta sección se presenta el análisis superficial por medio de las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y la evaluación de áreas, de los electrodos Cu-Co que mostraron características más favorables en la degradación del CN^- . En este caso, se analizaron los tres electrodos elaborados a partir de CuCl (Cu^{1+} -estado monovalente), cuyo contenido de Cu se estimó de acuerdo con obtener tinturas semisaturadas, saturadas y sobresaturadas con dicho elemento, en la obtención de los óxidos; asimismo, se analizaron los tres electrodos obtenidos a partir de CuCl_2 (Cu^{2+} -estado divalente), en cuyo caso se manejó la misma premisa de semisaturar ($\text{Ti/Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$), saturar ($\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$) y sobresaturar ($\text{Ti/CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$) con Cu; los cuales mostraron mejores características en relación con los electrodos elaborados a base de sales de nitratos

(sección 3.2), con la finalidad de establecer correlaciones entre las propiedades superficiales con el comportamiento mostrado en la degradación del contaminante.

3.3.1 Caracterización de los electrocatalizadores mediante Difracción de Rayos X

El análisis de los patrones de DRX de espinelas Cu-Co es complejo, ya que este tipo de fases muestran líneas de difracción casi idénticas a las observadas en el patrón de DRX de la fase Co_3O_4 , debido a que el Cu se incorpora en la red cristalina formando una solución sólida.

- **Caracterización DRX de los electrodos donde el ion Cu se encuentra en estado de oxidación +1**

El patrón de difracción de rayos-X de los electrodos semisaturado, saturado y sobresaturado con Cu elaborados con la sal CuCl (Cu^{1+}) se presenta en la Figura 46.

El difractograma obtenido para el electrodo semisaturado con Cu, presenta líneas de reflexión con las siguientes posiciones: (111)-19.048°, (220)-31.295°, (311)-36.918°, (222)-38.615°, (400)-44.851°, (422)-55.626°, (511)-59.388°, (440)-65.236° y (533)-77.422°, las cuales corresponden a fases Cu-Co, confirmando la descomposición completa de los precursores. De acuerdo con el método de comparación directa, las fases que pueden ser indexadas al patrón de DRX, son los óxidos $(\text{Cu}_{0.30}\text{Co}_{0.70})\text{Co}_2\text{O}_4$ (PDF 00-025-0270), Co_3O_4 (PDF 01-073-1701) y $\text{Cu}_{0.15}\text{Co}_{2.85}\text{O}_4$ (PDF 01-078-2172). En este patrón no se encontraron picos de otras especies como el Ti, lo cual es indicativo de un buen recubrimiento. El parámetro de red y el tamaño de cristal promedio se calcularon en 8.076 y 350.2 Å respectivamente.

Con el electrodo saturado con Cu, se presentaron los picos en posiciones semejantes a las encontradas para el electrodo semisaturado, pero con un ligero desplazamiento de algunas de estas líneas [(111)-19.048°, (220)-31.316°, (311)-36.918°, (400)-44.933°, (422)-55.442°, (511)-59.388°, (440)-65.277° y (533)-77.360°] y como ya se mencionó estas reflexiones son alusivas de las fases Cu-Co; asimismo, se presentaron nuevas reflexiones en las posiciones

$(\bar{1}11)$ -35.568°, (222)-38.574° y $(\bar{2}02)$ -48.204° que son características de la fase CuO, indicando la posible segregación de dicha fase. A partir de estas reflexiones, las fases indexadas son $(\text{Cu}_{0.30}\text{Co}_{0.70})\text{Co}_2\text{O}_4$ (PDF 00-025-0270), Co_3O_4 (PDF 00-042-1467) y CuO (01-080-1916). El valor de parámetro de red calculado fue de 8.078 Å, mostrando un ligero incremento en relación con obtenido para el electrodo semisaturado (8.076 Å), mientras que el tamaño de cristal promedio disminuyó a 304.1 Å, en comparación con el del electrodo semisaturado.

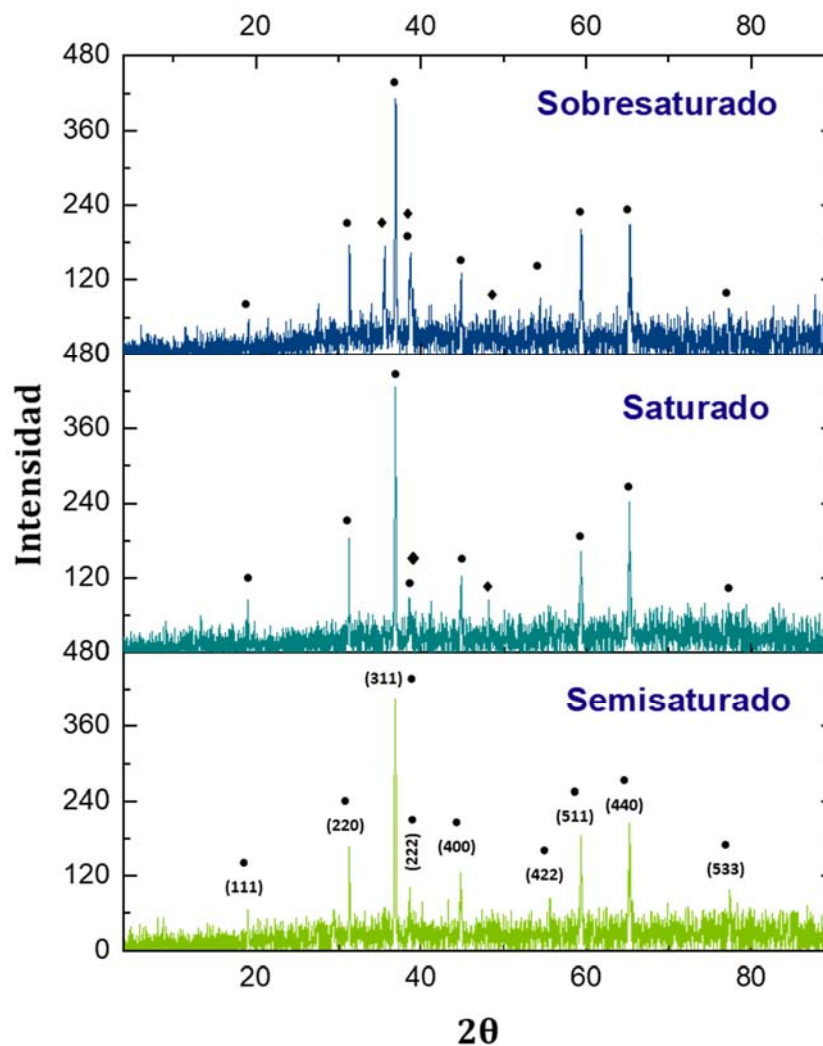


Figura 46. Patrón de difracción de los electrodos Cu-Co elaborados con la sal CuCl; (●) Fases Cu-Co y (◆) Fase CuO.

Finalmente, con el electrodo sobresaturado con Cu, en el difractograma se presentaron las siguientes reflexiones: (111)-19.109°, (220)-31.357°, (311)-36.939°, (222)-38.778°, (400)-44.933°, (422)-55.667°, (511)-59.429°, (440)-65.318° y (533)-77.299°; así, también se aprecian reflexiones en 35.63°, 38.778° y 38.901° correspondientes a los picos ($\bar{1}11$), (222) y (200), característicos de la fase CuO. Las fases que pueden ser indexadas son: $(\text{Cu}_{0.30}\text{Co}_{0.70})\text{Co}_2\text{O}_4$ (PDF 00-025-0270), Co_3O_4 (PDF 01-074-1657), CuO (PDF 00-001-1117) y $\text{Cu}_{0.76}\text{Co}_{2.24}\text{O}_4$ (PDF 01-076-1886). En cuanto al parámetro de red (α_0) en esta ocasión el valor calculado fue de 8.062 Å, y el tamaño de cristal promedio, mostrado en la Tabla 6, fue de 294.9 Å.

Tabla 6. Tamaño promedio de cristal y parámetro de red de los electrodos a base de la sal CuCl.

Identificación	τ_{hkl} (Å)	α_0 (Å)
Semisaturado	350.2	8.076
Saturado	304.1	8.078
Sobresaturado	294.9	8.062

- **Caracterización DRX de los electrodos donde el ion Cu se encuentra en estado de oxidación +2**

Los difractogramas de los electrodos $\text{Ti}/\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, donde el cobre se incorporó en estado de oxidación divalente se presentan en la Figura 47. Estos difractogramas en referencia a los mostrados en la Figura 46, se muestran más limpios, es decir, mejor definidos sin la presencia de picos que no son asociados a las fases evaluadas.

Para el electrodo $\text{Ti}/\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$ se presentan reflexiones con posiciones en (111)-19.089°, (220)-31.336°, (311)-36.857°, (222)-38.553°, (400)-44.810°, (511)-59.368°, (440)-65.195° y (533)-77.217°, las cuales son designadas a las fases Cu-Co, además de la reflexión (101) en 40.210° que corresponde al pico principal del Ti, indicando un recubrimiento deficiente. A partir del método de comparación directa, a dicho patrón pueden indexarse las fases $\text{Cu}_{0.72}\text{Co}_{2.28}\text{O}_4$ (PDF 01-077-0241), $\text{Cu}_{0.15}\text{Co}_{2.84}\text{O}_4$ (PDF 01-078-2172) y Ti (PDF 03-065-

3362). En cuanto al parámetro de red, se obtuvo un valor de 8.079 Å para la celda, mientras que, de la ecuación de Scherrer se obtuvo un tamaño de cristal de 208.7 Å.

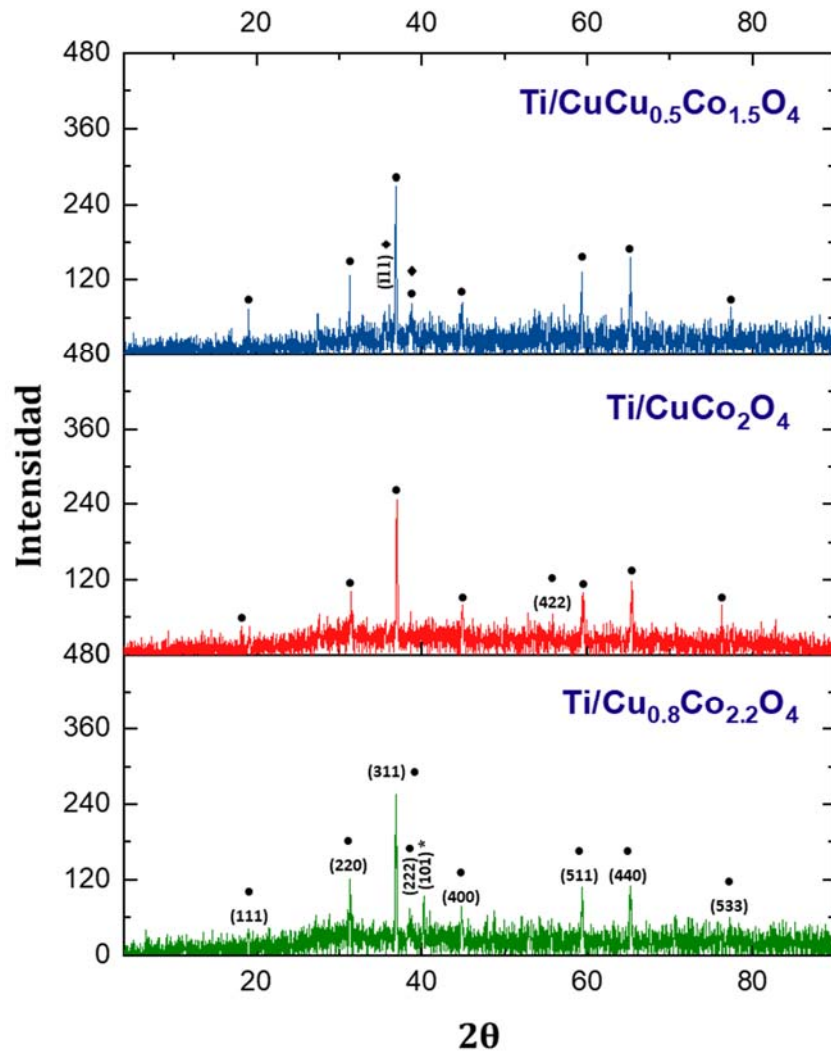


Figura 47. Patrón de difracción de los electrodos $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ elaborados con CuCl_2 ; (●) Fases de espinelas Cu-Co, (◆) Fase CuO y (*) Titanio.

El electrodo con espinela saturada $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$, presentó líneas con posiciones alusivas sólo a las fases Cu-Co: (111)-19.130°, (220)-31.418°, (311)-36.959°, (400)-44.974°, (422)-55.789°, (511)-59.511°, (440)-65.358° y (533)-77.626°; asimismo, dicho patrón coincidió únicamente con las fases Co_3O_4 (PDF 01-074-1657) y $(\text{Cu}_{0.30}\text{Co}_{0.70})\text{Co}_2\text{O}_4$ (PDF 00-025-

0270). El parámetro de red obtenido fue de 8.058 Å, aunque se esperaba un incremento de dicho parámetro en relación con el valor obtenido para el electrodo Ti/Cu_{0.8}Co_{2.2}O₄, debido al mayor contenido de Cu en la espinela por efecto de la sustitución de cationes. El tamaño de cristal promedio obtenido fue de 189.8 Å.

Por otra parte, el electrodo Ti/CuCu_{0.5}Co_{1.5}O₄ exhibió reflexiones de las fases Cu-Co en: (111)-19.028°, (220)-31.295°, (311)-36.877°, (400)-44.912°, (511)-59.388°, (440)-65.215° y (533)-77.401°; empero, también de la fase CuO en: ($\bar{1}11$)-36.120° y (222)-38.708°, lo cual presenta coherencia de acuerdo con un mayor contenido de Cu en la capa de óxidos. Las fases más apropiadas para dicho patrón son Co₃O₄ (PDF 01-073-1701), (Cu_{0.30}Co_{0.70})Co₂O₄ (PDF 00-025-0270), Cu_{0.15}Co_{2.84}O₄ (PDF 01-078-2172) y CuO (PDF 00-003-0884). El parámetro de red (8.073 Å) incrementó en relación con el obtenido para el electrodo Ti/CuCo₂O₄, pero fue menor al del electrodo Ti/Cu_{0.8}Co_{2.2}O₄; mientras que el incremento en el contenido de Cu en la espinela parece tener un efecto inverso en el tamaño del cristal de los óxidos, como se puede apreciar de una manera más clara en la Tabla 7.

Tabla 7. Tamaño promedio de cristal y parámetro de red de los electrodos a base de la sal CuCl₂.

Identificación	τ_{hkl} (Å)	α (Å)
Ti/Co ₃ O ₄	451.1	8.074
Ti/Cu _{0.8} Co _{2.2} O ₄	208.7	8.079
Ti/CuCo ₂ O ₄	189.8	8.058
Ti/CuCu _{0.5} Co _{1.5} O ₄	161.7	8.073

Asimismo se fabricó el electrodo Ti/Co₃O₄, sin la presencia de Cu, cuyo patrón de difracción se muestra en la Figura 48. En este se pueden apreciar las siguientes reflexiones (220)-31.345°, (311)-36.8191°, (222)-38.629°, (400)-44.866°, (511)-59.386° y (440)-65.292°. La fase afín a dichas posiciones de reflexión es la de espinela Co₃O₄ (PDF 01-074-1657). El parámetro de red calculado fue de 8.074 Å, mientras que el tamaño de cristal promedio se determinó en 451.1 Å, mayor que los obtenidos para los electrodos con Cu en su estructura y que permite confirmar el efecto de este elemento en la formación de los óxidos.

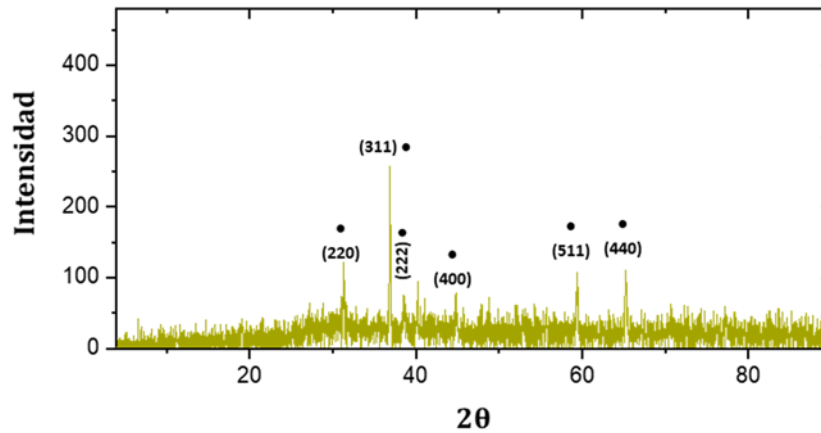


Figura 48. Patrón de difracción del electrodo Ti/Co₃O₄.

En relación con las características mostradas por el patrón de difracción de ambos electrodos con semisaturación de Cu se encontró que, excluyendo la presencia de las reflexiones con posiciones en (422) cuando se presenta Cu¹⁺ y (101) con Cu²⁺, los picos reflejados que corresponden a fases Cu-Co se presentan en posiciones ligeramente desplazadas a la derecha con el electrodo elaborado con cobre divalente, en relación con el electrodo elaborado a partir de cobre monovalente. Probablemente esto genera que las fases de los compuestos formados no coincidan exactamente, como producto de este desplazamiento. En cuanto al parámetro de red, los valores obtenidos son semejantes (8.076 y 8.079 Å), mientras que el tamaño de cristal disminuyó considerablemente para el electrodo Ti/Cu_{0.8}Co_{2.2}O₄ (Cu²⁺), en relación con el electrodo elaborado con CuCl (Cu¹⁺); no obstante, la actividad catalítica se mostró semejante.

Por otro lado, con los electrodos saturados de Cu ambos difractogramas presentaron las mismas reflexiones correspondientes a fases Cu-Co, sin embargo con el electrodo donde el Cu presenta valencia 1+, además, se localizaron picos correspondientes a la fase CuO, la cual pudo generar una mayor actividad catalítica como se reporta en la literatura, sin embargo, el electrodo con Cu²⁺ mostró mejor respuesta si se analiza la respuesta en corriente en los voltamperogramas obtenidos. El valor del parámetro de red disminuyó para Cu²⁺, presentando incluso el menor valor calculado, mientras que el valor del tamaño de cristal

siguió la tendencia a disminuir tanto para este electrodo como para el electrodo elaborado con CuCl.

Finalmente, las posiciones de los picos para el electrodo sobresaturado (elaborado con CuCl) se encontraron desplazadas a la derecha, es decir, en valores de reflexión mayores en relación con los encontrados para el electrodo Ti/CuCu_{0.5}Co_{1.5}O₄, asimismo el tamaño de cristal promedio fue mayor, mientras que los valores del parámetro de red se comportaron inversamente; también, ambos difractogramas mostraron reflexiones correspondientes a picos del CuO, dando un carácter más catalítico, que sí fue evidenciado en las curvas voltamperométricas. De las fases encontradas que pueden ser indexadas a dichos patrones de difracción coincidieron: Co₃O₄, CuO y Cu_{0.92}Co_{2.08}O₄, corroborando la formación de la espinela y la presencia de mayor contenido en Cu.

Las diferencias en el parámetro de red reportadas en este trabajo son atribuidas a las características de evaluación de las muestras, ya que se consideraron condiciones normales de análisis DRX (Sección 2.4.1); sin embargo, debido a la semejanza en las características estructurales de las fases Cu-Co, es necesario efectuar el análisis en un tiempo de barrido mayor, de tal forma que permita obtener valores de reflexión más precisos.

3.3.2 Caracterización de los electrocatalizadores mediante MEB

Inicialmente, para establecer las características superficiales generadas a partir de los procedimientos de pretratamiento del sustrato empleados en este trabajo, y evidenciar posibles efectos en el desempeño de los electrocatalizadores, se obtuvieron micrografías mediante MEB, de las mallas de Ti pretratadas tanto con acetona y C₂H₂O₄, así como con HCl y HNO₃.

En la Figura 49 a), se presenta la micrografía de la malla de Ti sin ataque ácido, la cual sólo fue lavada en acetona durante 5 min para eliminar residuos de grasa o aceite. En la imagen se aprecia mayormente una superficie lisa, con grietas y líneas de deformación que pueden atribuirse al proceso de formado que sufrió el perfil durante la producción de la malla.

El ataque químico con ácido oxálico, Figura 49 b), muestra visualmente una superficie de mayor rugosidad que la observada inicialmente, con microporosidad más homogénea y discreta en relación con la observada en la Figura 49 c); asimismo presenta algunas grietas, las cuales de acuerdo con la Figura 49 a), se presentan antes del ataque, es decir, son propias del material.

La malla atacada con HCl y HNO₃, Figura 49 c), exhibe un estado de mayor porosidad; en este caso, el ataque químico fue más agresivo con el material, propiciando una superficie con notables diferencias en relieve, pues, es apreciable que los poros parecen estar distribuidos a diferente profundidad superficial, la cual pudo ser generada por el ataque químico de las zonas donde se localizaban las grietas observadas antes del ataque. Además, los poros tienen apariencia de picaduras, resultado de la reacción exotérmica del ácido oxálico a 97°C en la superficie del metal, que se manifestaba por la generación de una gran cantidad de burbujas.

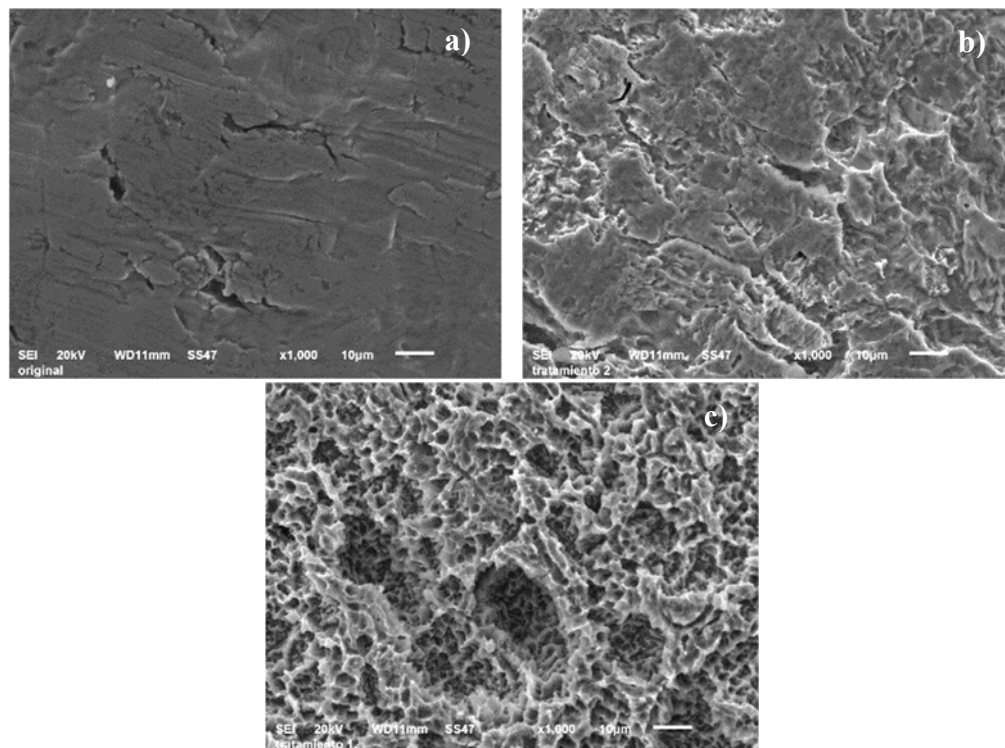


Figura 49. Mallas de Ti, a) sin pretratamiento, b) atacada químicamente con acetona y ácido oxálico (C₂H₂O₄), y c) atacada químicamente con HCl y HNO₃.

Debido a que uno de los objetivos del pretratamiento del sustrato es propiciar una superficie adecuada para la adherencia de los óxidos, se podría esperar que una superficie como la observada en la Figura 49 c), sea más adecuada que la rugosa mostrada en la Figura 49 b); sin embargo, de acuerdo con las características observadas de los electrodos que fueron preparados inicialmente (sección 3.1) y cuyo ataque se realizó con el HCl y HNO₃, esta porosidad tortuosa podrían ser el principal motivo por el cual el precursor no secó correctamente. También, al tener una superficie con estas características el depósito del recubrimiento puede mostrarse irregular, ya que algunas zonas del sustrato permitirán la impregnación de una mayor proporción de tinte; asimismo, durante el tratamiento térmico al incrementar el tiempo de calcinación de los óxidos, los elementos metálicos (Cu y Co), de acuerdo con sus características atómicas, pueden difundir dentro de la estructura de espinela de un sitio a otro; esta difusión permitiría la generación de fases con diferentes características y propiedades.

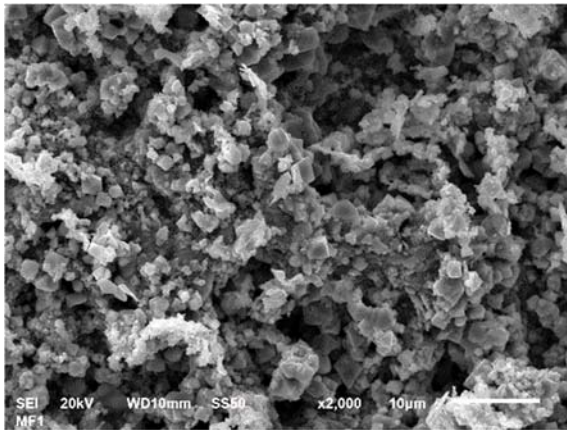
En la Figura 50, por otra parte, se presentan micrografías a 2000x alusivas a la morfología de los electrodos elaborados con sales de cloruros: CuCl (a, b y c) y CuCl₂ (d, e y f). Estas imágenes fueron obtenidas mediante MEB bajo el uso de las señales de electrones secundarios (SE) y cabe mencionar que el análisis de los electrodos se efectuó tras su fabricación, es decir, sin haber sido sometidos a alguna otra prueba.

Inicialmente, se observa que los electrodos elaborados con ambas sales presentan gran similitud en las características morfológicas de la capa de óxidos depositada. La Figura 50 a) muestra las características de la capa de óxidos del electrodo semisaturado con Cu monovalente, la cual se distingue por la presencia de cristales bien definidos con forma octaédrica y de variados tamaños, distribuidos sobre el área evaluada. La micrografía del electrodo con la misma proporción de Cu (Ti/Cu_{0.8}Co_{2.2}O₄) elaborado con Cu²⁺ (Figura 50 d), muestra de igual forma la presencia de cristalitos, sin embargo, se puede apreciar que el tamaño de estos cristales es mayor y su distribución y tamaño es más uniforme que la de los electrodos obtenidos con Cu¹⁺; asimismo, al parecer la superficie es mayormente plana, ya que si se observa la obtenida con Cu¹⁺, los cristales parecen estar a diferente profundidad.

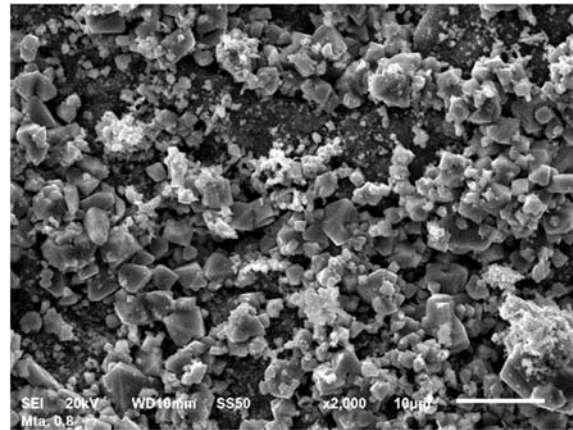
La superficie de los electrodos saturados con Cu, Figura 50 b) y e), presenta características semejantes a la observada para los electrodos semisaturados. El electrodo elaborado a partir

de Cu^{1+} , Figura 50 b), presenta nuevamente cristales de tamaños muy variados, pero sus dimensiones son mucho más pequeñas, formando aglomerados entre los que se pierde ligeramente la forma octaédrica del cristal. Mientras que los cristales en la superficie del electrodo $\text{Ti}/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ con Cu^{2+} , Figura 50 e), se despliegan más definidos, de un tamaño promedio mayor; pero también muestran aspecto de aglomerados, efecto que podría ser atribuido al mayor contenido de Cu.

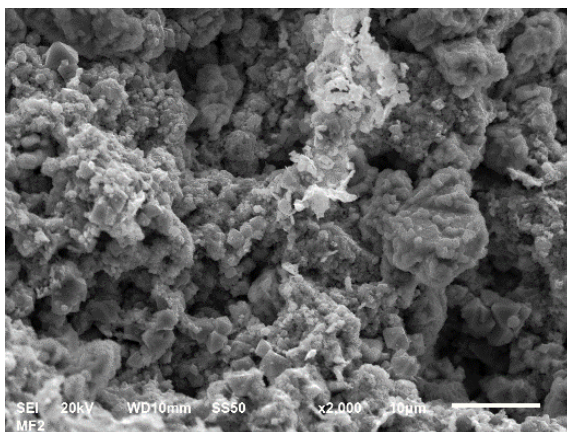
Con referencia a los electrodos sobresaturados (elaborados con CuCl y el CuCl_2), el incremento del Cu se hace más evidente en la morfología. En la Figura 50 c), donde se presenta el electrodo obtenido con Cu monovalente, se podría creer que el tamaño de los cristales incrementó en comparación con el tamaño de los observados en la Figura 50 a) y b), sin embargo estos son más pequeños, de manera que forman aglomerados que asemejan cristales de mayor tamaño distorsionando la forma octaédrica inicial. El electrodo de estequiometría $\text{Ti}/\text{CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ fabricado con Cu^{2+} sigue la misma tendencia, es decir, los cristales pequeños se aglomeran formando cristales de mayor tamaño, sin embargo, tanto la forma como el tamaño final de los cristales es más uniforme.



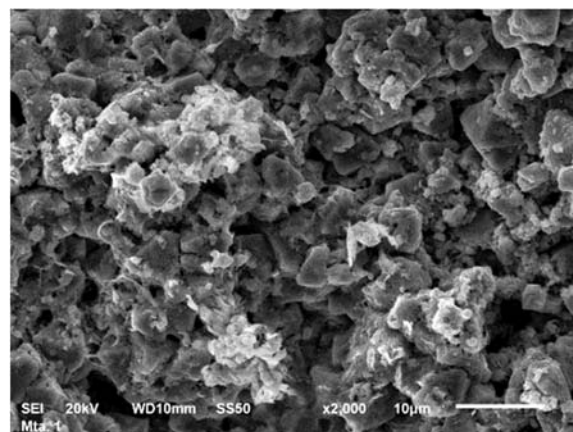
a) Semisaturado (CuCl)



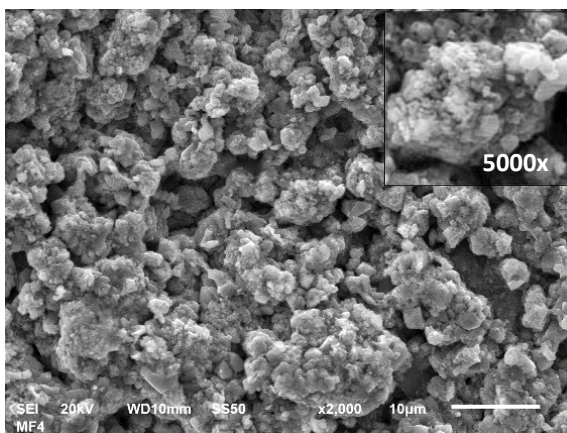
d) Ti/Cu_{0.8}Co_{2.2}O₄ (CuCl₂)



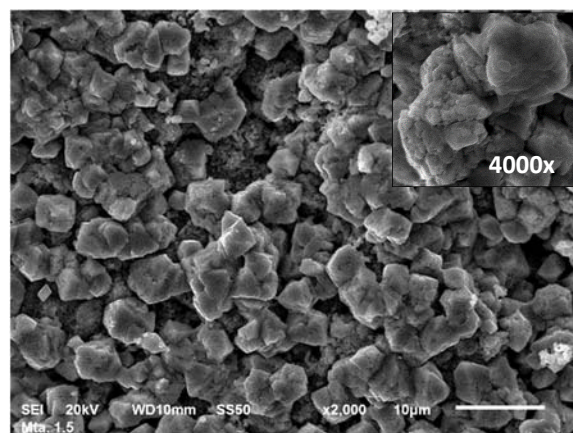
b) Saturado (CuCl)



e) Ti/CuCo₂O₄ (CuCl₂)



c) Sobresaturado (CuCl)



f) Ti/CuCu_{0.5}Co_{1.5}O₄ (CuCl₂)

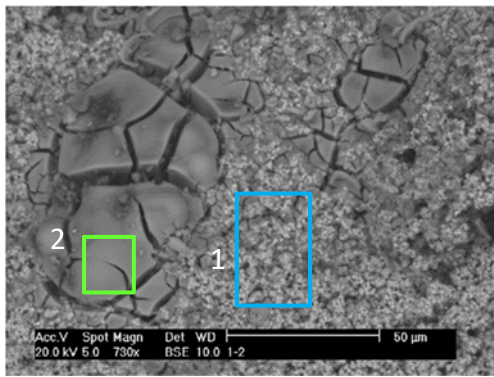
Figura 50. Micrografías de los electrodos elaborados con CuCl: a) semisaturado, b) saturado, c) sobresaturado; y con CuCl₂: d) x=0.8, e) x=1 y f) x=1.5.

De acuerdo con lo anterior, el método Pechini desarrollado en este trabajo permitió la obtención de características morfológicas semejantes en los electrodos fabricados; la variación en el tamaño de los cristales puede ser atribuida a dos factores: el primero son las características superficiales del sustrato, generadas por el ataque químico; de acuerdo con la Figura 49 c), la superficie porosa (generada del ataque químico con HCl y HNO₃) produjo recubrimientos irregulares con gran variación en el tamaño de los cristales y una distribución heterogénea de estos, mientras que la superficie rugosa mostrada en la Figura 49 b), propicio cristales de forma bien definida de dimensiones mayores y semejantes entre sí, por lo que se infiere que el tratamiento con acetona y ácido oxálico es el más adecuado.

El segundo factor considerado es el efecto del Cu en la estructura; con la sal CuCl₂, la presencia del Cu en estado Cu²⁺ supone la uniformidad en la forma de los cristales y el incremento de este elemento permite el aumento del tamaño de dichos cristales, debido a la incorporación de los cationes Cu²⁺ en la estructura del Co₃O₄. Sin embargo, para el electrodo elaborado con CuCl (Cu¹⁺), el contenido de Cu parece tener un efecto inverso, ya que el tamaño de los cristales disminuye considerablemente.

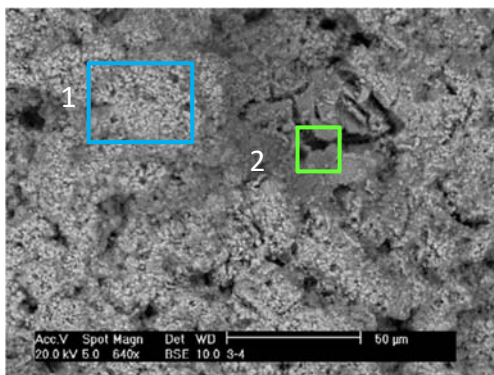
En relación con lo anterior, durante la evaluación superficial de los electrodos semisaturado y sobresaturado elaborados con Cu monovalente, se localizaron zonas con una morfología similar a la reportada en la literatura y referida como típica de los DSA, una morfología de tipo grietas de barro sobre la que se encuentran dispuestos los cristales octaédricos como se puede observar en la Figura 51 a) y b). A partir del análisis de composición química, mediante EDS (tablas anexas en la Figura 51), de las zonas de interés de la capa de óxidos identificadas como 1 y 2 en la Figura 51 a) y b), se encontró para ambos electrodos que la zona con presencia de cristales octaédricos (1) está compuesta principalmente por Co, mientras que la zona que presenta la morfología tipo hojuelas (2) se caracteriza por un mayor contenido de Cu.

Estas observaciones permiten establecer que los electrodos elaborados con Cu²⁺ serían los que presentan una superficie más homogénea.



a) Semisaturado

Elemento	Concentración atómica (%)	
	1	2
O	10.37	22.47
Cl	4.57	18.80
Ti	13.49	38.98
Co	64.97	6.87
Cu	6.60	12.89



b) Sobresaturado

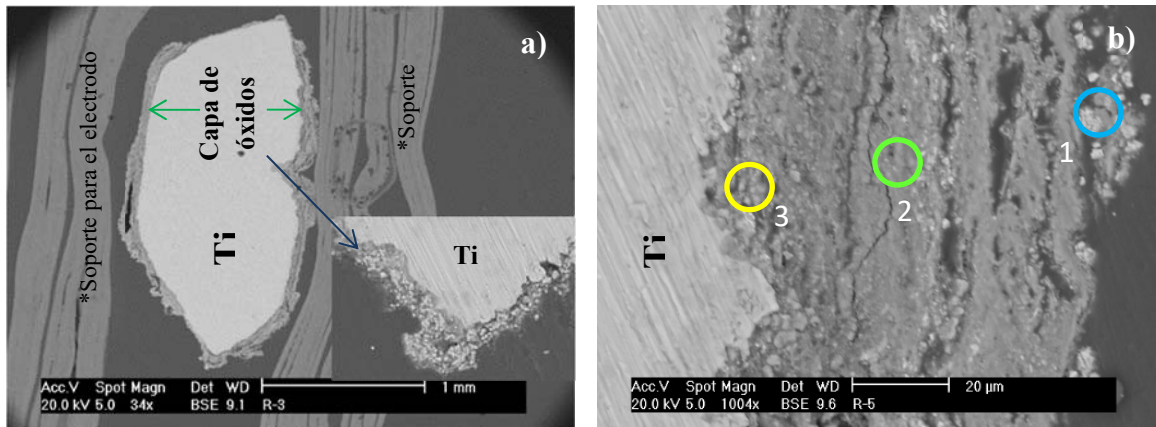
Elemento	Concentración atómica (%)	
	1	2
O	10.63	24.42
Cl	0.67	1
Ti	5.61	33.55
Co	78.45	31.30
Cu	4.64	9.73

Figura 51. Análisis de composición química de los electrodos semisaturado a) y sobresaturado b) con Cu, a partir de la sal CuCl.

Asimismo, se efectuó un análisis de la capa de óxidos del electrodo saturado elaborado con Cu monovalente, pero en esta ocasión la evaluación se realizó en una sección (corte transversal) que permitiera analizar el grosor de la capa de óxidos depositada. En la Figura 52 a), se aprecia un área de la sección seleccionada, a partir de la cual se puede apreciar que la capa de óxidos se encuentra depositada de forma irregular sobre el sustrato, ya que se aprecian algunas zonas con mayor grosor, mientras que otras por el contrario se encuentran empobrecidas. El grosor determinado para las zonas con un deficiente recubrimiento fue de 8.5 μm , mientras que el promedio del grosor que predomina fue de 80 μm .

En la Figura 52 b) se muestran las zonas donde se efectuó el análisis de composición química, a diferente profundidad del recubrimiento (tabla anexa en la Figura 52); inicialmente, se

aprecia la presencia de Cl, el cual se adjudica a las sales con que se elaboraron las tinturas. También, en los tres puntos (a diferente profundidad) se reporta la presencia del Ti; asimismo, se puede apreciar que el contenido de Co disminuye a medida que el análisis se efectuó a una mayor profundidad (de 1 a 3), mientras que el contenido de Cu incrementa bajo la misma práctica.



Elemento	Composición atómica (%)		
	1	2	3
O	10.64	14.70	15.51
Cl	0.40	0.90	0.79
Ti	24.55	61.27	51.43
Co	44.97	10.87	1.95
Cu	2.97	8.37	24.04

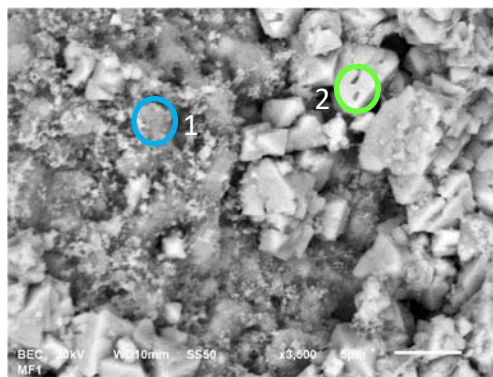
Figura 52. Análisis de la capa de óxidos del electrodo saturado con Cu, elaborado con CuCl.

Esta información (Figuras 51 y 52) permite inferir que los electrodos presentan una morfología tipo grietas de barro, la cual se encuentra cubierta por los cristales octaédricos antes observados; asimismo la presencia de un mayor contenido de Co en la superficie (tablas anexas en las Figuras 51 y 52), supone la difusión del Cu desde las capas superficiales externas hacia las capas interiores del recubrimiento, provocando la disminución del tamaño de los cristales (Figura 50 a, b y c), ya que estos estarían compuestos por Co_3O_4 . En la Figura

52 a) también puede apreciarse que el ataque químico del sustrato generó una superficie irregular, la cual propicia las diferencias en el grosor de la capa de óxidos.

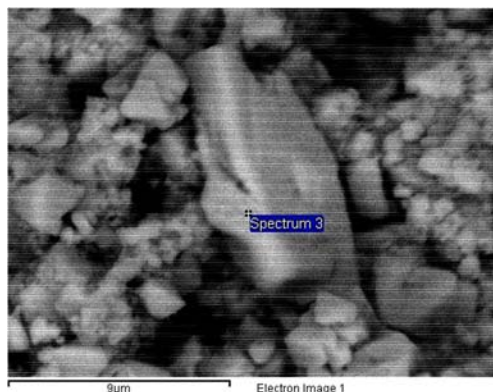
Para establecer correctamente la composición superficial de los electrocatalizadores y correlacionar con las observaciones antes descritas, se realizó un análisis puntual en zonas de interés; este análisis, cabe mencionar, se realizó en diferentes zonas y partículas, y se presentan los resultados más significativos.

La Figura 53 muestra la composición química de algunos cristales localizados en la superficie de los electrodos semisaturados con Cu, fabricados con CuCl (a) y CuCl₂ (b); en la Figura 53 a) puede apreciarse que los cristales están constituidos por Co, empero, la zona evaluada e identificada como 1 mostró una proporción alta en titanio, la cual puede atribuirse al sustrato (al realizar el análisis de la partícula en una zona con recubrimiento deficiente).



a) Semisaturado

Elemento	Concentración atómica (%)	
	1	2
O	43.98	34.30
Ti	48.75	1.74
Co	6.91	63.95
Cu	0.36	*



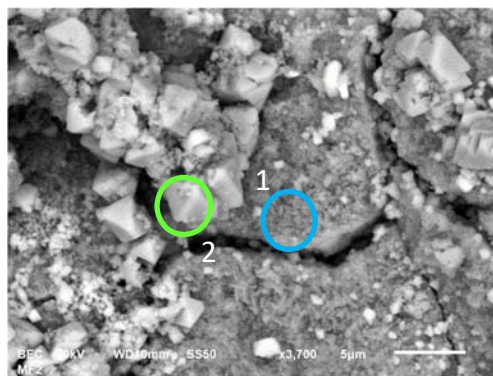
b) Ti/Cu_{0.8}Co_{2.2}O₄ (CuCl₂)

Elemento	Concentración atómica (%)
O	27.89
Ti	1.19
Co	5.61
Cu	65.31

Figura 53. Análisis puntual de los electrodos semisaturados con Cu; a) electrodo elaborado con CuCl y b) electrodo elaborado con CuCl₂.

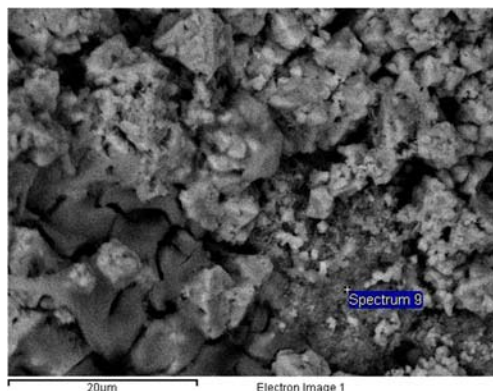
En la superficie del electrodo elaborado con Cu²⁺, Figura 53 b), se localizaron cristales de mayor tamaño y de forma distinta a la octaédrica observada, de aspecto prismático irregular, cuyo contenido de Cu es del 65% de la composición total, presentando además bajo contenido de Co, lo que permitiría considerar la segregación del Cu.

En la Figura 54, con los electrodos saturados, no obstante que se realizó el análisis de otros cristales, no se detectó Cu en la capa de óxidos; asimismo, para ambos electrodos (a y b), la presencia alta de Ti fue indicativo de un recubrimiento deficiente.



a) Saturado (CuCl)

Elemento	Concentración atómica (%)	
	1	2
O	9.88	34.45
Ti	77.89	3.05
Co	12.22	62.51

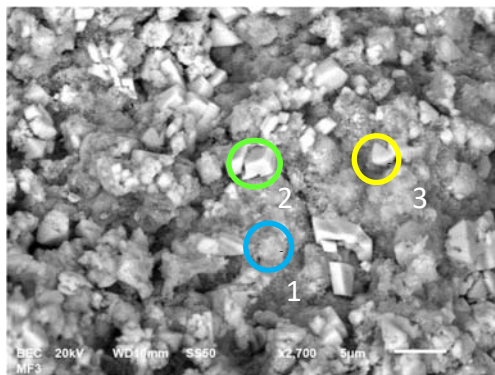


b) Ti/CuCo₂O₄ (CuCl₂)

Elemento	Concentración atómica (%)
O	16.57
Cl	1.23
Ti	64.03
Co	18.17

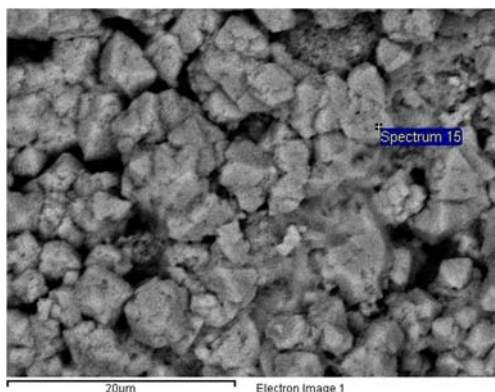
Figura 54. Análisis puntual de los electrodos saturados con Cu; a) electrodo elaborado con CuCl y b) electrodo elaborado con CuCl₂.

Finalmente, en correlación con el mayor contenido de Cu, el análisis de los electrodos sobresaturados arrojó altos contenidos de dicho elemento. En la Figura 55 a), para el electrodo obtenido de CuCl se analizaron tres cristales; el primero mostraba una forma irregular y se componía de cobalto principalmente, omitiendo al Ti, pero también se manifestó la presencia de Cu. El siguiente cristal analizado se compone de Cu hasta en un 59% aproximadamente, no obstante, la forma de este cristal tiene un aspecto cuadrado y más brillante, y como éste, se pueden observar otros cristales distribuidos sobre el área de análisis. La tercera partícula de forma octaédrica se constituye de Co, como ya se había manifestado. En la Figura 55 b), aunque los cristales tienen forma octaédrica, estos mostraron la presencia de Cu, indicando su incorporación a la estructura de espinela de los óxidos Co_3O_4 .



Elemento	Concentración atómica (%)		
	1	2	3
O	33.96	31.53	37.53
Ti	30.83	1.84	2.21
Co	29.15	7.74	57.65
Cu	6.06	58.89	2.60

a) Sobresaturado (CuCl)



Elemento	Concentración atómica (%)
O	40.39
Cl	0.62
Ti	36.97
Co	16.39
Cu	5.63

b) $\text{Ti/CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ (CuCl₂)

Figura 55. Análisis puntual de los electrodos saturados con Cu; a) electrodo elaborado con CuCl y b) electrodo elaborado con CuCl₂.

En la Figura 56 se anexa el mapeo químico de un área superficial seleccionada de los electrodos Cu-Co; este análisis, derivado del uso de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) se realizó con la finalidad de examinar la distribución de los elementos abarcando un área mayor de la capa de óxidos.

Las imágenes de los electrodos obtenidos a partir de Cu monovalente (Figura 56 a, b y c), muestran una capa de óxidos con una distribución de elementos heterogénea; en estas imágenes se puede apreciar como el Cu se encuentra depositado sólo en algunas zonas, característica propia de un fenómeno de segregación. Asimismo, las áreas donde se presenta este elemento tienen semejanza con las localizadas durante la evaluación morfológica y que se caracterizan por una apariencia de grietas de barro. En cuanto al Co, este elemento se encuentra en toda la matriz que cubre el sustrato como se esperaba, sin embargo la presencia de Ti indica la necesidad de generar un grosor mayor de óxidos.

La capa de óxidos de los electrodos elaborados con CuCl_2 (Figura 56 d, e y f), en el caso del electrodo $\text{Ti/Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$, muestra partículas con alto contenido de Cu, las cuales no presentan forma octaédrica, su aspecto tiende más a formas redondeadas y su distribución es más homogénea en el área evaluada; asimismo se exhiben cristales constituidos principalmente por Co, sin embargo, como un factor de relevancia se presenta la presencia alta de Ti, también expuesta en la superficie de los electrodos $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ (e) y $\text{Ti/CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ (f), sin embargo a medida que incrementa el contenido de Cu, estas áreas son reducidas. Con el electrodo $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$, Figura 56 e), el Cu no se aprecia, permitiendo suponer la correcta incorporación del elemento en la estructura de espinela. Con el electrodo $\text{Ti/CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$, Figura 56 f), ocurre algo semejante, ya que sólo áreas pequeñas y dispersas presentan alto contenido de Cu, generadas a partir de la sobresaturación con este elemento.

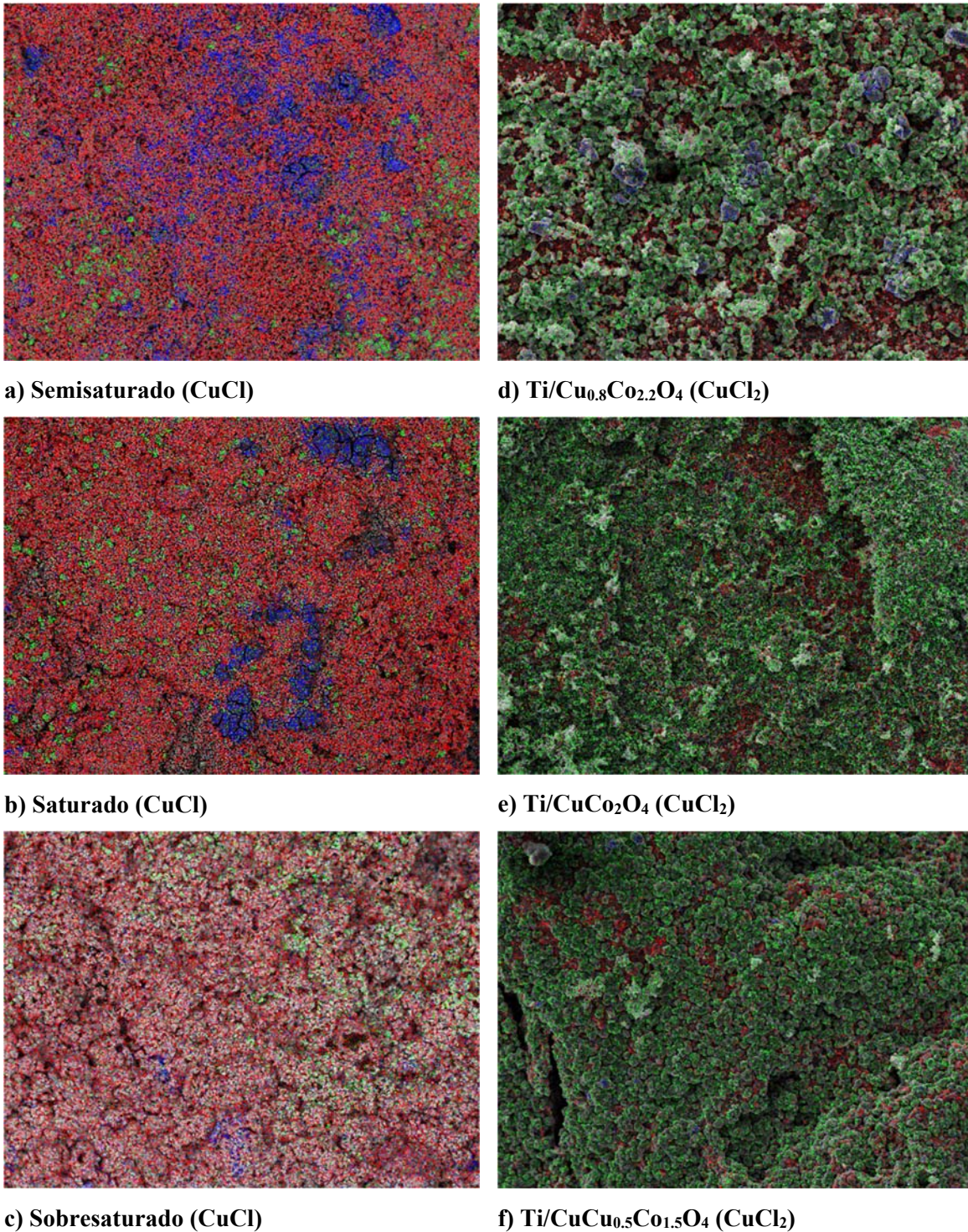


Figura 56. Mapeo químico superficial de los electrodos elaborados con CuCl [■Co, ■Cu y ■Ti]: a) semisaturado, b) saturado y c) sobresaturado; y CuCl₂ [■Co, ■Cu y ■Co]: d) x=0.8, e) x=1 y f) x=1.5.

De los resultados aportados a partir de microscopia electrónica de barrido, el uso de la sal CuCl en la fabricación de los electrodos, donde el Cu se encuentra en estado de oxidación monovalente, permite la obtención de recubrimientos compuestos principalmente por Co_3O_4 , entre los que se localizan zonas saturadas de Cu (Figura 56 a, b y c), y en las que de acuerdo con el método Pechini desarrollado, este elemento podría encontrarse en unión química con oxígeno, bajo especies como Cu_2O y CuO . Asimismo, esta característica permite corroborar la disolución del Cu , la cual fue observada durante las pruebas electroquímicas de degradación de cianuro, debido a que el elemento se encuentra más expuesto y bajo un estado inestable (óxido de Cu), como ha sido reportado. Además, de acuerdo con lo reportado mediante DRX, bajo la aplicación de la técnica de MEB también se encontró que el tamaño de cristal disminuye a medida que se incrementa el contenido de cobre en la estructura, generando la formación de los aglomerados; mientras que la disminución en el parámetro de red para el electrodo sobresaturado es consecuencia de la segregación del Cu .

En cuanto al empleo de los electrodos elaborados con CuCl_2 , los resultados obtenidos a partir de DRX y MEB, permiten inferir la generación de superficies propicias para el desarrollo de procesos electroquímicos como la degradación de CN^- . A partir de DRX, se aprecia la generación de cristales más pequeños que los obtenidos con CuCl , asimismo, puede suponerse una superficie plana, de acuerdo con el estado de los difractogramas obtenidos. Mediante MEB se observó la obtención de cristales de formas más definidas, distribuidos uniformemente sobre la superficie, así como la distribución homogénea de los elementos de interés, empero, es notable la influencia del pretratamiento del sustrato sobre los resultados; estas características permitieron una mayor estabilidad de los electrodos DSA durante su empleo en las pruebas electroquímicas, lo cual se relaciona con un mayor tiempo operacional.

3.3.3 Área de los electrodos

Para la construcción de electrodos DSA eficientes para los procesos de degradación de cianuro, es necesario correlacionar las características de la estructura superficial, composición química y la actividad catalítica de los materiales.

Como seguimiento del depósito de los óxidos, se valoró la proporción en peso de la capa de óxidos generada para cada electrodo. En la Tabla 8 se muestra el peso de la malla de Ti después del pretratamiento o ataque ácido (Peso 1) y el peso de la malla con la capa de óxidos depositada (Peso 2), a partir de estos datos se presenta el porcentaje en peso de los óxidos ($\%P_{\text{depósito}}$), la cual fue obtenida mediante la ecuación 43.

$$\%P_{\text{depósito}} = \frac{P_2 - P_1}{P_1} * 100 \quad (43)$$

Tabla 8. Registro de pesos de los óxidos depositados.

Identificación	Sal utilizada en su elaboración	Peso 1 (g)	Peso 2 (g)	$\%P_{\text{depósito}}$	g cm^{-2}
Semisaturado	CuCl	0.4045	0.4306	6.45	1.50
Saturado		0.4091	0.4438	8.48	1.97
Sobresaturado		0.4061	0.4728	16.42	3.82
$\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$	CuCl ₂	0.4184	0.4330	3.49	0.81
CuCo_2O_4		0.4124	0.4433	7.49	1.74
$\text{CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$		0.4046	0.4415	9.12	2.12

El depósito de óxidos en los electrodos Ti/ $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ elaborados con CuCl₂ fue menor que el obtenido para los electrodos elaborados con CuCl. Con base en los resultados de la Tabla 8, los electrodos saturados con Cu presentan un $\%P_{\text{depósito}}$ semejante, mientras que los electrodos semisaturados y sobresaturados exhibieron una diferencia considerable. Este comportamiento puede ser analizado más claramente con el seguimiento de los g cm^{-2} depositados para cada electrodo, y tal discrepancia puede atribuirse a la concentración de los metálicos seleccionada, ya que el precursor polimérico presenta una saturación de metálicos correspondiente a la estequiometría establecida y los reactivos utilizados (donde se involucra el estado de las especies de interés).

En este caso, el electrodo Ti/ $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$ obtenido a partir de CuCl₂ mostró la cantidad menor de g cm^{-2} y por lo tanto el recubrimiento más deficiente, mientras que el electrodo

sobresaturado con Cu elaborado con la sal CuCl (Cu^{1+}) presentó el recubrimiento más abundante, obteniéndose hasta 3.82 g cm^{-2} depositados. El $\%P_{\text{depósito}}$ es un factor determinante, ya que se relaciona directamente con la actividad catalítica de los electrodos, como puede apreciarse en la respuesta voltamperométrica obtenida con los electrodos evaluados.

Área geométrica de electrodo

El uso de electrodos tridimensionales propicia el uso de reactores compactos con una fracción alta de degradación de contaminantes, debido al aumento del área electrónica activa generando que la cinética del proceso sea controlada por el transporte de materia convectivo-difusivo.


En este trabajo se utilizaron mallas como sustratos en la elaboración de los electrodos, a partir de los datos de la Tabla 9 y la ecuación 37, primeramente se calculó la superficie real del electrodo A; sin embargo, en este cálculo no son considerados los efectos de borde de tal material, por ello se estableció la contribución de estos mediante la ecuación 38, por la cual se determinó un factor de 2.3863.

Tabla 9. Dimensiones de la malla utilizada como sustrato en la elaboración de los DSA.

Dimensiones de la malla (m)	
Diagonal mayor (D)	5.715×10^{-3}
Diagonal menor (d)	3.937×10^{-3}
Grosor (l)	1.295×10^{-3}
Calibre (e)	1.067×10^{-3}

Finalmente de acuerdo con la ecuación 39, se calculó el área geométrica de los electrodos de trabajo (Tabla 10) empleados en el desarrollo de las pruebas realizadas en este trabajo.

Tabla 10. Área geométrica del sustrato utilizado en la elaboración de los DSA.

Cálculo del área geométrica de los electrodos			A	$A_e = A \times 2.3863$	A_e
Identificación del electrodo	L (m)	h (m)	m ²	m ²	cm ²
Microelectrodos: Para CuCl, semisaturado, saturado y sobresaturado; para CuCl ₂ : Ti/Cu _{0.8} Co _{2.2} O ₄ , Ti/CuCo ₂ O ₄ y Ti/CuCu _{0.5} Co _{1.5} O ₄	0.015	0.012	1.8×10^{-4}	4.3×10^{-4}	4.29
Electrodo para macroelectrólisis: Saturado y Ti/CuCo ₂ O ₄	0.032	0.03	9.6×10^{-4}	2.29×10^{-3}	22.91

Puede apreciarse de la Tabla 10, que los microelectrodos con los que se trabajó en las pruebas electroquímicas en la celda de tres electrodos cuentan con un área geométrica de 4.29 cm², mientras que los electrodos utilizados en las pruebas de macroelectrólisis debido a que se consideró el apilamiento de dos mallas (ecuación 40) presentaron un área total de 45.82 cm².

Área real activa

El área real activa de los electrodos Cu-Co elaborados fue estimada mediante voltamperometría cíclica. El procedimiento se basa en la obtención de voltamperogramas en una región de potencial donde el comportamiento sea puramente capacitivo, para determinar la dependencia lineal entre la corriente generada y la velocidad de barrido.

En la Figura 57 se muestran los voltamperogramas de los electrodos elaborados usando la sal CuCl; el rango de potencial de los voltamperogramas fue establecido de acuerdo con el OCP

de cada electrodo, con el objetivo de presentar sólo corriente capacitiva. Los voltamperogramas fueron obtenidos en la solución con 180 mg L^{-1} de CN^- a velocidades de barrido adecuadas a cada sistema. De la misma forma, se obtuvieron los voltamperogramas de los electrodos $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ elaborados usando CuCl_2 , mostrados en la Figura 58.

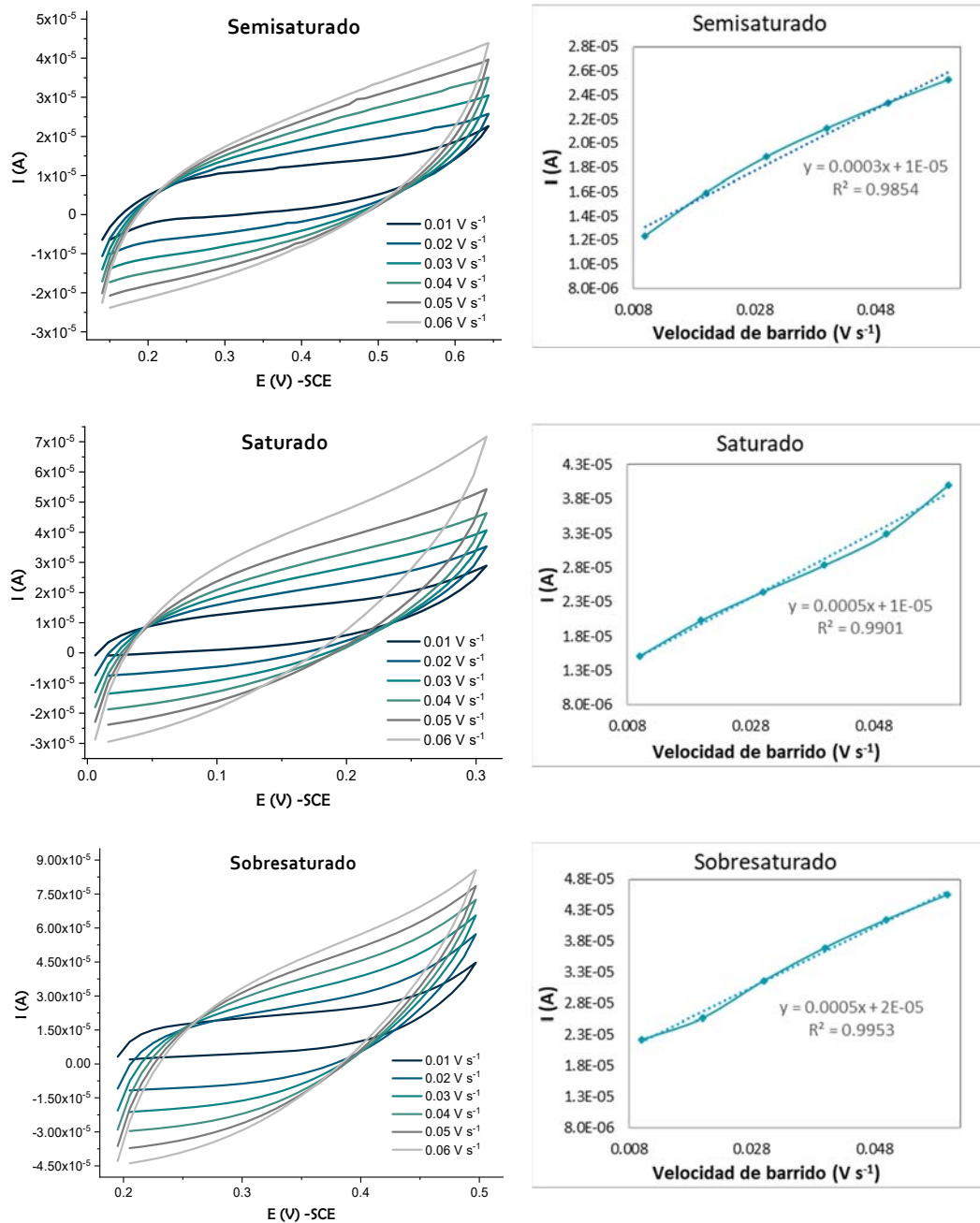
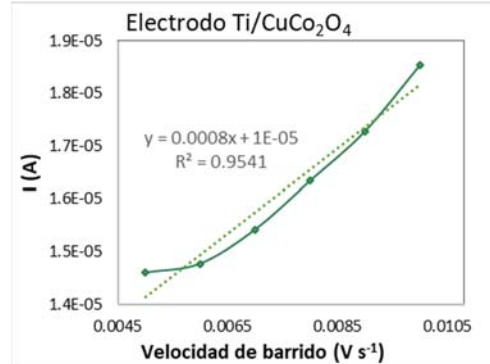
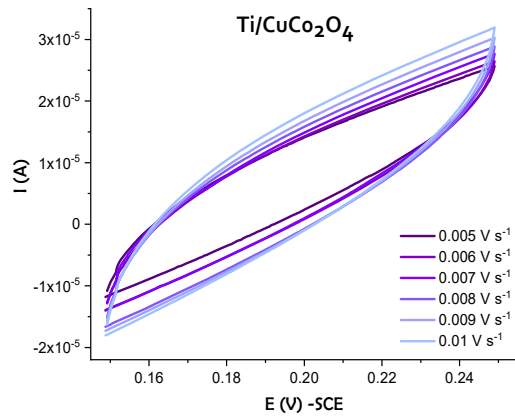
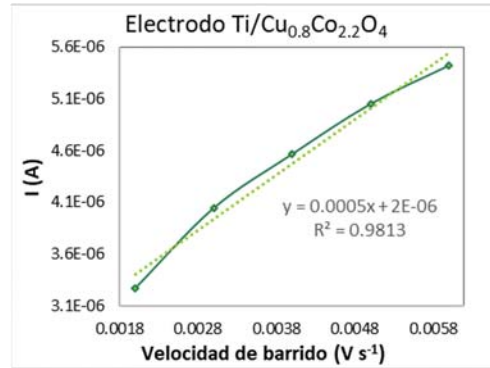
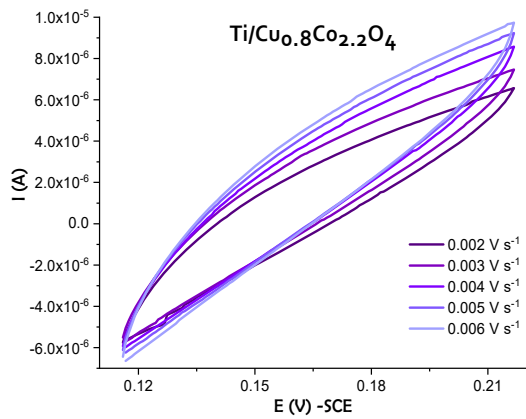


Figura 57. Voltamperogramas de los electrodos elaborados con CuCl .

Enseguida se seleccionó un potencial de lectura fijo a partir del cual se determinó la corriente para cada velocidad de barrido manejada (ν), y se graficó esta respuesta en corriente vs la velocidad de barrido, con la finalidad de obtener la dependencia lineal entre estos componentes, ya que la pendiente de la curva obtenida corresponde al valor de la capacitancia general del electrodo. Las gráficas I (A) vs ν ($V s^{-1}$) se presentan en las Figuras 57 y 58, a la derecha del voltamperograma correspondiente para cada electrodo.



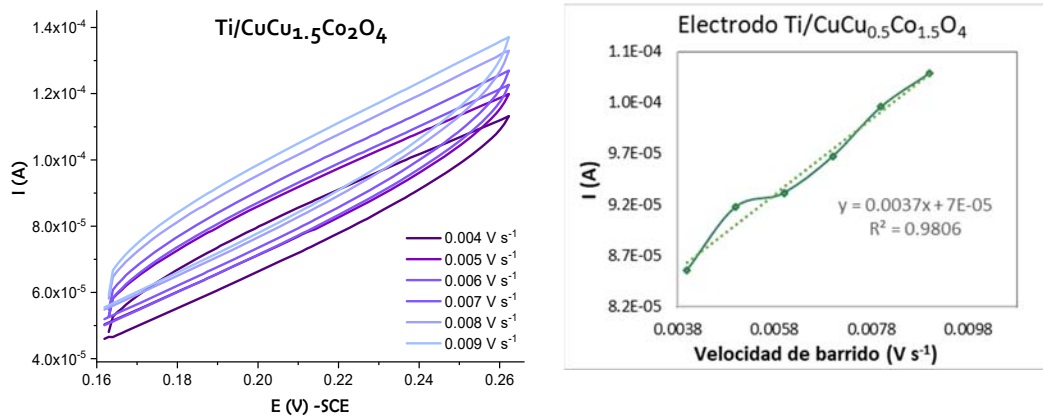


Figura 58. Voltamperogramas de los electrodos $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ elaborados con CuCl_2 .

En la Tabla 11 se muestran los valores de la pendiente para cada electrodo, es decir, la capacitancia del electrodo (C_{dl}); sin embargo el valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica depende tanto del área del electrodo como del material de electrodo, por lo anterior se determina una capacitancia geométrica (C^*) del material del electrodo con respecto al área geométrica (A_e), de acuerdo con la ecuación 44:

$$C^* = C_{dl}/A_e \quad (44)$$

Tabla 11. Valores de capacitancia obtenidos mediante voltamperometría cíclica.

Identificación	Sal utilizada en su elaboración	C_{dl} (F)	C^* (F cm^{-2})	C^* ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
Semisaturado	CuCl	2.55×10^{-4}	5.93×10^{-5}	59.34
Saturado		4.75×10^{-4}	1.11×10^{-4}	110.52
Sobresaturado		4.84×10^{-4}	1.13×10^{-4}	112.68
$\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{2.2}\text{O}_4$	CuCl ₂	5.32×10^{-4}	1.24×10^{-4}	123.81
CuCo_2O_4		8.04×10^{-4}	1.87×10^{-4}	187.25
$\text{CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$		3.703×10^{-3}	8.62×10^{-4}	862.01

Los resultados muestran una mayor área real activa para los electrodos $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ elaborados con la sal CuCl_2 .

De acuerdo con la Tabla 11, el incremento en el contenido de Cu tiene un efecto positivo en el área real activa de los electrodos elaborados con CuCl y CuCl_2 ; aunque también se esperaría que el incremento en el peso de los óxidos depositados ($\%P_{\text{deposición}}$ o g cm^{-2}) mostrará un efecto semejante sobre dicha área, puede apreciarse que el electrodo sobresaturado con cobre monovalente con 3.82 g cm^{-2} depositados presentó un área de $112.68 \mu\text{F cm}^{-2}$, mientras que el electrodo $\text{Ti/CuCu}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ con 2.12 g cm^{-2} exhibió un área real activa 7.6 veces mayor ($862.01 \mu\text{F cm}^{-2}$); estos resultados reafirman la respuesta electroquímica mostrada mediante voltamperometría cíclica (Figuras 35 y 41). Esta discrepancia es relacionada directamente con el estado de oxidación del Cu, ya que al incorporarse en estado monovalente o divalente propicia diferencias superficiales importantes, como se encontró mediante el análisis DRX y de MEB de los electrodos elaborados en este trabajo.

CONCLUSIONES

En este trabajo el método Pechini fue seleccionado para la obtención de electrocatalizadores Cu-Co tipo DSA con la finalidad de evaluarlos en la degradación de cianuro. La aplicación de este método inicialmente se desarrolló de acuerdo con la información reportada en la literatura, sin embargo, debido a la disolución de la capa oxidada se encontró adecuado establecer un mayor tiempo de calcinación, el cual propició la obtención de electrodos con mayor estabilidad. Asimismo, de acuerdo con las características y propiedades apreciadas en la elaboración de los electrodos a diferente temperatura de calcinación (550 y 900°), los mejores resultados fueron mostrados por los electrodos calcinados a 550°C.

El uso de sales de nitratos y de cloruros en la elaboración de los electrodos Cu-Co también fue evaluada, manifestando diferencias significativas durante el uso de los electrodos; de acuerdo con una mejor respuesta electroquímica, el uso de las sales de cloruros en relación con las sales de nitratos se muestra más conveniente para la elaboración de los electrodos.

Los electrodos $\text{Ti/Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ elaborados con las sales de nitratos y cloruros, usando CuCl_2 donde el Cu se incorpora en estado divalente, así como los elaborados utilizando CuCl (Cu en estado monovalente) fueron analizados mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría, con la finalidad de establecer las propiedades electroquímicas propicias para la evaluación de los electrodos mediante pruebas de macroelectrólisis, así como correlacionarlas con las reportadas en la literatura. Los electrodos elaborados con sales de cloruros CuCl y CuCl_2 presentaron una respuesta electroquímica semejante y superior a la mostrada por los electrodos elaborados con nitratos; sin embargo, únicamente en los voltamperogramas de los electrodos elaborados con CuCl (Cu^{1+}), fue posible visualizar los procesos A_1/C_1 y A_2/C_2 alusivos a las transiciones Co(II)/Co(III) y Co(III)/Co(IV) , responsables de las propiedades electroquímicas características de los electrodos Co_3O_4 .

Se utilizaron electrodos tridimensionales $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ (saturado), elaborados tanto con sales de nitratos como de cloruros (donde el Cu se incorpora en estado divalente), así como el electrodo saturado elaborado con CuCl (Cu monovalente), como electrodos de trabajo en el proceso de degradación de CN^- ; las pruebas consistieron en el tratamiento de 300 mL de

solución con concentración de $[\text{CN}^-] = 180 \text{ mg L}^{-1}$ y pH 12, bajo diferentes velocidades de flujo volumétrico, en un reactor filtro prensa.

- ♦ Utilizando el electrodo elaborado con sales de nitratos, la máxima remoción lograda fue de 24.56%, sin embargo durante el desarrollo de las pruebas se presentaron inconvenientes entre los que se encuentra la disolución de la capa de óxidos.
- ♦ Con el electrodo saturado obtenido de CuCl , se obtuvo la máxima remoción lograda, la cual fue de 32.66% a una velocidad de flujo de 70 mL min^{-1} , la cual se atribuye a la presencia del Cu bajo su estado Cu^{1+} en la superficie de los electrodos. Sin embargo también se presentaron inconvenientes durante el desarrollo de las pruebas. De acuerdo con la literatura, una remoción de 32.66% es considerada deficiente, sin embargo, en este trabajo tal remoción es atribuida al modo de energía aplicado.
- ♦ El electrodo $\text{Ti/CuCo}_2\text{O}_4$ elaborado con CuCl_2 mostro una mayor estabilidad durante el desarrollo de las pruebas. La máxima remoción lograda fue de 29.77%, sin embargo en un tiempo de prueba de 8 h.

A partir de las pruebas efectuadas con los tres electrodos, fue posible determinar el mecanismo de reacción en el cual participan las especies Co por las transiciones Co(II)/Co(III) y Co(III)/Co(IV) y el Cu mediante la adsorción del CN^- ; además, fue posible determinar que una mayor velocidad de flujo mejora el proceso de degradación del CN^- bajo el sistema de estudio. Asimismo, se presentó la generación de un fenómeno de pasivación que limitó la degradación del CN^- , notable en los porcentajes de remoción logrados, que es atribuido a la adsorción del CN^- en la superficie de los electrodos debido al modo potencioestático empleado, en el cual el potencial del electrodo DSA se mantiene constante, el cual permitiría que la zona de reacción alcance un estado de equilibrio imposibilitando las reacciones.

De acuerdo con el análisis superficial mediante DRX y MEB efectuado a los electrodos elaborados con CuCl y CuCl_2 , los electrodos elaborados con Cu monovalente presentan una superficie más heterogénea en referencia con la obtenida para los electrodos con CuCl_2 , donde se observó una distribución y tamaño de cristales más homogénea. Así también se aprecia la segregación del Cu en la superficie de los electrodos (Cu^{1+}). Ya que las propiedades

electroquímicas y superficiales de los electrodos son altamente dependientes de la proporción de óxidos depositada, el depósito de las 32 capas se mostró deficiente para algunos electrodos al presentarse señales del Ti (sustrato) en el análisis DRX y MEB. Mediante los resultados del área real activa, el electrodo Ti/CuCu_{0.5}Co_{1.5}O₄ mostró un área superior con un depósito de óxidos de 2.12 g cm⁻², atribuida a la presencia del Cu como Cu²⁺ en la estructura de espinela de los electrodos elaborados con CuCl₂.

TRABAJO A FUTURO

- * Con base en los resultados obtenidos es recomendable la optimización del procedimiento de obtención de los electrodos; entre los aspectos que es esto implica se encuentran la elaboración de los electrodos modificando la concentración de los metálicos. En este caso es recomendable considerar una concentración mayor. Asimismo, implementar el uso de las sales de nitratos pero modificando el tratamiento térmico, ya que la mayoría de las investigaciones reportadas hacen uso de estas sales con resultados destacados.
- * A partir de las pruebas de macro electrolisis, es necesario efectuar una prueba aplicando un potencial de 0.506 V, $Q=70$ mL min⁻¹ y corriente constante. Asimismo contemplar el uso de mallas de acero inoxidable como cátodo, con la finalidad de evaluar los efectos de área de los electrodos en la respuesta electroquímica del sistema.
- * También, como ya se mencionó, es recomendable la transición del modo potencioestático a un modo galvanostático en la aplicación de la energía al sistema evaluado, de acuerdo con permitir la variación del potencial del electrodo DSA y así, modificar las propiedades de la interfase en busca de un mayor dinamismo entre las especies de reacción que permita una mayor remoción del contaminante.
- * Otro campo de evaluación que se encuentra pendiente es la fabricación y evaluación en las pruebas de macroelectrólisis del electrodo Ti/CuCu_{0.5}Co_{1.5}O₄, ya que en este trabajo se observó una respuesta favorable en el sistema de microelectrodo evaluado.
- * En cuanto a las características de la superficie, se recomienda realizar el análisis del grosor de la capa de óxidos de los electrodos elaborados con sales de cloruros donde el

Cu se presenta en estado de oxidación divalente, en miras de concluir el análisis de las características encontradas para estos electrodos en relación con los elaborados con la sal CuCl (con Cu monovalente) .

- * Finalmente, en este trabajo no fue posible la determinación de la vida media de los electrocatalizadores, por lo cual es de suma importancia la implementación de este análisis para poder concluir correctamente la evaluación del desempeño de estos materiales.

REFERENCIAS

- Acheampong, M. A., Meulepas, R. J. W., & Lens, P. N. L. (2010). Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *85*, 590–613. <https://doi.org/10.1002/jctb.2358>
- Adams, M. D. (2005). Chemical Treatment Processes. En *Advances in Gold Ore Processing* (First Edit, Vol. 33, pp. 680–689). <https://doi.org/10.1073/pnas.0703993104>
- Aguilar Rico, Z. G. (2017). *Síntesis y Caracterización de un Ánodo de Óxidos de Ir-Sn-Sb que Favorezca la Oxidación Electrocatalítica de Compuestos Orgánicos Persistentes*. Universidad de Guanajuato, México.
- Akcil, A. (2003). Destruction of cyanide in gold mill effluents: biological versus chemical treatments. *Biotechnology Advances*, *21*, 501–511. [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(03\)00099-5](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(03)00099-5)
- Akcil, A., & Mudder, T. (2003). Microbial destruction of cyanide wastes in gold mining: process review. *Biotechnology Letters*, *25*, 445–450.
- An Huang, C., Wei Yang, S., Ze Chen, C., & Hsu, F. (2017). Electrochemical behavior of IrO₂-Ta₂O₅/Ti anodes prepared with different surface pretreatments of Ti substrate. *Surface and Coatings Technology*, *320*, 270–278. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.005>
- Bakir Ögütveren, Ü., Törü, E., & Koparal, S. (1999). Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment. *Water Research*, *33*(8), 1851–1856. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00362-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00362-5)
- Behzad, H., Ghodsi, F. E., & Karaağaç, H. (2017). High electrochemical performance of Cu_xCo_{3-x}O₄ nanostructured electrodes: the effect of spinel inversion and annealing temperature. *Ionics*, *23*, 2429–2442. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2081-2>
- Berenguer, R., La Rosa-Toro, A., Quijada, C., & Morallón, E. (2017). Electrocatalytic oxidation of cyanide on copper-doped cobalt oxide electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, *207*, 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.078>
- Berenguer, R., Valdés-Solís, T., Fuertes, A. B., Quijada, C., & Morallón, E. (2008).

Cyanide and Phenol Oxidation on Nanostructured Co_3O_4 Electrodes Prepared by Different Methods. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(7), 110–115.
<https://doi.org/10.1149/1.2917210>

- Botz, M. (1999). *Other Perspectives-IV Overview of cyanide treatment methods*. U.S.A.
- Brüger, A., Fafilek, G., Restrepo B., O. J., & Rojas-Mendoza, L. (2018). On the volatilisation and decomposition of cyanide contaminations from gold mining. *Science of the Total Environment*, 627, 1167–1173.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.320>
- Cáceres Arenas, G. (2001). Impacto ambiental de la minería del oro. *Revista Metalúrgica*, 22, 19–28.
- Cesar-Teixeira, L. A., Churampi-Arellano, M. A., Marquez-Sarmiento, C., Yokoyama, L., & Da Fonseca-Araujo, F. V. (2013). Oxidation of cyanide in water by singlet oxygen generated by the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite. *Minerals Engineering*, 50–51, 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.06.007>
- Chapman, T. W. (2011). Treatment of complex systems—advanced oxidation processes. *Water Purification and Management*, 147–169. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-9775-0>
- Cheng, S. C., Gattrell, M., Guena, T., & MacDougall, B. (2002). The electrochemical oxidation of alkaline copper cyanide solutions. *Electrochimica Acta*, 47(20), 3245–3256. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00200-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00200-1)
- Comninellis, C., & Vercesi, G. P. (1991). Problems in DSA[®] coating deposition by thermal decomposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21(2), 136–142.
<https://doi.org/10.1007/BF01464294>
- Daniel S., I., Borborema G., S., Carlos A., J., & Junqueira B. D., A. (2011). Preparation and Characterization of Ti/SnO₂-Sb Electrode by Pechini's Method for Phenol Oxidation. *Materials Research*, 14(3), 408–416. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392011005000054>
- De Oliveira-Sousa, A., Da Silva, M. A. S., MacHado, S. A. S., Avaca, L. A., & De Lima-Neto, P. (2000). Influence of the preparation method on the morphological and

- electrochemical properties of Ti/IrO₂-coated electrodes. *Electrochimica Acta*, 45(27), 4467–4473. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00508-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00508-9)
- DOF - Diario Oficial de la Federación. (s/f). Recuperado el 15 de enero de 2019, de http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5128126&fecha=15/01/2010
- Dziewinski, J., Marczak, S., Nuttall, E., Purdy, G., Smith, W., Taylor, J., & Zhou, C. (1998). Developing and testing electrochemical methods for treating metal salts, cyanides and organic compounds in waste streams. *Waste Management*, 18, 257–263.
- Enciso Pérez., R., Delgadillo Gómez, J. A., Domínguez, O., & Rodríguez, I. (2017). Rediseño de la Configuración de Entrada/Salida de un Reactor de Electrodiálisis Auxiliándose de CFD I E-003-O. En *Memorias del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica* (p. 262). Guanajuato, Guanajuato, México. Recuperado de https://uvmx-my.sharepoint.com/personal/presidencia-smeq_uv_mx/Documents/Datos adjuntos de correo/MEM-SMEQ-2017-GTO.pdf?srlid=63395b9e-5035-5000-5a22-8db7e3d557b2
- Fereshteh, Z., & Salavati-Niasari, M. (2017). Effect of ligand on particle size and morphology of nanostructures synthesized by thermal decomposition of coordination compounds. *Advances in Colloid and Interface Science*, 243, 86–104. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.03.001>
- Forti, J. C., Olivi, P., & de Andrade, A. R. (2001). Characterisation of DSA[®]-type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor. *Electrochimica Acta*, 47, 913–920.
- Fugivara, C. S., Sumodjo, P. T. A., Cardoso, A. A., & Benedetti, A. V. (1996). Electrochemical Decomposition of Cyanides on Tin Dioxide Electrodes in Alkaline Media. *Analyst*, 121, 541–545.
- Gama, L., Ribeiro, M. A., Barros, B. S., Kiminami, R. H. A., Weber, I. T., & Costa, A. C. F. M. (2009). Synthesis and characterization of the NiAl₂O₄, CoAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ spinels by the polymeric precursors method. *Journal of Alloys and Compounds*, 483, 453–455. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.111>
- Gupta, N., Balomajumder, C., & Kumar Agarwal, V. (2013). Adsorptive Treatment of

- Cyanide-Bearing Wastewater: A Prospect for Sugar Industry Waste. *Chemical Engineering Communications*, 200(7), 993–1007.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2012.722145>
- Hosseini, S. A., & Alvarez-Galvan, M. C. (2016). Study of physical–chemical properties and catalytic activities of ZnCr₂O₄ spinel nano oxides obtained from different methods—Modeling the synthesis process by response surface methodology and optimization by genetic algorithm. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 61, 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.12.024>
- Hui, W., Jia-heng, L., Yong-xi, C., Sun, Y., & Qi-hua, Y. (2002). The Mechanism of Sol-Gel Synthesis of Normal Spinel LiMn₂O₄ with Chelation of Citric Acid *. *Journal of Wuhan University of Technology*, 17(4), 4–7.
- Hwang, J. Y., Wang, Y. Y., & Wan, C. C. (1987). Electrolytic oxidation of cuprocyanide electroplating waste waters under different pH conditions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 17(4), 684–694. <https://doi.org/10.1007/BF01007802>
- Jawale, R. H., Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2014). Treatment of cyanide containing wastewater using cavitation based approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1392–1399. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.01.025>
- Jessen, Q.C. (2011). Corrosion in general, en: *Stainless Steel and Corrosion*. Damstahl a/s. <http://www.damstahl.com>
- Kitis, M., Akcil, A., Karakaya, E., & Yigit, N. O. (2005). Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores. *Minerals Engineering*, 18, 353–362. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.06.003>
- Klein, L., Aparicio, M., & Jitianu, A. (2018). *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Cham: Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-32101-1>
- Kuyucak, N., & Akcil, A. (2013). Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes. *Minerals Engineering*, 50–51, 13–29. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.027>
- Lanza, M. R. V., & Bertazzoli, R. (2002). Cyanide oxidation from wastewater in a flow

- electrochemical reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(1), 22–26. <https://doi.org/10.1021/ie010363n>
- León, C. (2018). *Electrodos para tratamiento electroquímico de aguas residuales*. Recuperado de http://www.innovacion.unam.mx/images/soluciones_verdes/pdf/GreenSolutions2014_ElectrodosTratamientoAgua.pdf
- Likun, X., Yonglei, X., & Juntao, W. (2009). A comparative study on IrO₂–Ta₂O₅ coated titanium electrodes prepared with different methods. *Electrochimica Acta*, 54, 1820–1825. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.004>
- Liu, W., Farrington, G. C., Chapur, F., & Dunn, B. (1996). Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn₂O₄ Cathode Materials Prepared by the Pechini Process. *The Electrochemical Society*, 143(3), 879–884. Recuperado de <http://jes.ecsdl.org/content/143/3/879.full.pdf>
- Logsdon, M. J., Hagelstein, K., & Mudder, T. I. (2001). *El Manejo del Cianuro en la Extracción de Oro*.
- Lottermoser, B. G. (2010). Cyanidation Wastes of Gold-Silver Ores. En *Mine Wastes* (Third Edit, pp. 243–262). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-12419-8>
- Marsden, J. O., & Iain House, C. (2009). *The chemistry of gold extraction* (Second Ed.). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.
- Mas, M., Aguirre, F., Amaya, G., Torres, F., & Marchevsky, N. (2009). Procesos de destrucción de complejos cianurados. Recuperado de <https://www.yumpu.com/es/document/read/14313844/procesos-de-destruccion-de-complejos-cianurados->
- Mekuto, L., Ntwampe, S. K. O., & Akcil, A. (2016). An integrated biological approach for treatment of cyanidation wastewater. *Science of the Total Environment*, 571, 711–720. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.040>
- Moussavi, G., Majidi, F., & Farzadkia, M. (2011). The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process. *Desalination*, 280(1–3), 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.052>

- Panić, V., Dekanski, A., Mišković-Stanković, V. B., Milonjić, S., & Nikolić, B. (2005). On the deactivation mechanism of RuO₂-TiO₂/Ti anodes prepared by the sol-gel procedure. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 579, 67-76. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.01.026>
- Pechini, M. (1967). *US30443463A*. United States.
- Pérez, T., López, R. L., Nava, J. L., Lázaro, I., Velasco, G., Cruz, R., & Rodríguez, I. (2017). Electrochemical oxidation of cyanide on 3D Ti-RuO₂ anode using a filter-press electrolyzer. *Chemosphere*, 177, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.136>
- Pilla, A. S., Cobo, E. O., Duarte, M. M. E., & Salinas, D. R. (1997). Evaluation of anode deactivation in chlor-alkali cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 1283-1289.
- Pineda Arellano, C. A., & Silva Martínez, S. (2007). Indirect electrochemical oxidation of cyanide by hydrogen peroxide generated at a carbon cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3163-3169. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.04.011>
- Ribeiro, J., Moats, M. S., & De Andrade, A. R. (2008). Morphological and electrochemical investigation of RuO₂-Ta₂O₅ oxide films prepared by the Pechini-Adams method. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38, 767-775. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9506-6>
- Rida, K., Peña, M. A., Sastre, E., & Martínez-Arias, A. (2012). Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO₃ perovskite prepared by Pechini method. *Journal of Rare Earths*, 30(3), 210-216. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60025-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60025-8)
- Rodríguez S., A. (2016). *Oxidación electroquímica de cianuro por medio de un ánodo dimensionalmente estable en un reactor electroquímico*. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- Rodríguez Torres, I. (1999). *Valorisation de boues d'électrozingage par lixiviation puis complexation et dépôt électrochimique d'alliages zinc-nickel*.
- Santos, T. É. S., Silva, R. S., Carlesi Jara, C., Eguiluz, K. I. B., & Salazar-banda, G. R. (2014). The influence of the synthesis method of Ti/RuO₂ electrodes on their stability

- and catalytic activity for electrochemical oxidation of the pesticide carbaryl. *Materials Chemistry and Physics*, 148(1–2), 39–47.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.007>
- Shi, P., Su, R., Zhu, S., Zhu, M., Li, D., & Xu, S. (2012). Supported cobalt oxide on graphene oxide: Highly efficient catalysts for the removal of Orange II from water. *Journal of Hazardous Materials*, 229–230, 331–339.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.007>
- Stavart, A., & Van Lierde, A. (2001). Electrooxidation of cyanide on cobalt oxide anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(4), 469–474.
<https://doi.org/10.1023/A:1017503330029>
- Szpyrkowicz, L., Kaul, S. N., Molga, E., & DeFaveri, M. (2000). Comparison of the performance of a reactor equipped with a Ti/Pt and an SS anode for simultaneous cyanide removal and copper recovery. *Electrochimica Acta*, 46(2–3), 381–387.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00595-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00595-8)
- Terezo, A. J., & Pereira, E. C. (1999). Preparation and characterization of Ti/RuO₂-Nb₂O₅ electrodes obtained by polymeric precursor method. *Electrochimica Acta*, 44, 4507–4513. Recuperado de https://ac.els-cdn.com/S0013468699001826/1-s2.0-S0013468699001826-main.pdf?_tid=ab3a9e56-298b-4859-8bb2-b41eb37dcb4&acdnat=1548097724_011bcb2775a6f91024542c3f68b24ec3
- Tissot, P., & Fragnière, M. (1994). Anodic oxidation of cyanide on a reticulated three-dimensional electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, 509–512.
- Trasatti, S. (1991). Physical electrochemistry of ceramic oxides. *Electrochimica Acta*, 36(2), 225–241. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85244-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85244-2)
- Use in Mining | International Cyanide Management Code (ICMI) For the Manufacture, Transport and Use of Cyanide In the Production of Gold (ICMI). (s/f). Recuperado el 3 de diciembre de 2018, de <https://www.cyanidecode.org/cyanide-facts/use-mining>
- Valiūnienė, A., Antanavičius, V., Margarian, Ž., Matulaitienė, I., & Valinčius, G. (2013). Electrochemical Oxidation of Cyanide Using Platinized Ti Electrodes. *Materials Science*, 19(4), 385389.

- Valiūnienė, A., Baltrūnas, G., Keršulytė, V., Margarian, Ž., & Valinčius, G. (2013). The degradation of cyanide by anodic electrooxidation using different anode materials. *Process Safety and Environmental Protection*, *91*(4), 269–274.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.06.007>
- Wels, B., & Johnson, D. C. (1990). Electrocatalysis of Anodic Oxygen Transfer Reactions: Oxidation of Cyanide at Electrodeposited Copper Oxide Electrodes in Alkaline Media. *Journal of The Electrochemical Society*, *137*(9), 2785–2791.
<https://doi.org/10.1149/1.2087072>
- Wu, S., & Chen, H. (2003). The effects of heat-treatment temperature on the retention capacities of spinels prepared by the Pechini process. *Journal of Power Sources*, *119*, 134–138. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00142-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00142-3)
- Xu, H., Li, A., Feng, L., Cheng, X., & Ding, S. (2012). Destruction of Cyanide in Aqueous Solution by Electrochemical Oxidation Method. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, *7*, 7516–7525.
- Yonglei, X., Likun, X., Juntao, W., & Xiangbo, L. (2010). Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Electrocatalytic Properties of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ Anodes by Pechini Method. *Rare Metal Materials and Engineering*, *39*(11), 1903–1907.
[https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(10\)60135-X](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(10)60135-X)
- Zanetti, S. M., Araujo, E. B., Leite, E. R., Longo, E., & Varela, J. A. (1999). Structural and electrical properties of SrBi₂Nb₂O₉ thin films prepared by chemical aqueous solution at low temperature. *Materials Letters*, *40*, 33–38. Recuperado de www.elsevier.com/locate/matlet
- Zeradjanin, A. R., La Mantia, F., Masa, J., & Schuhmann, W. (2012). Utilization of the catalyst layer of dimensionally stable anodes-Interplay of morphology and active surface area. *Electrochimica Acta*, *82*, 408–414.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.101>

ANEXOS

Anexo A. Propiedades generales del Titanio.

El uso del titanio como sustrato o soporte en la fabricación de electrodos recubiertos con óxidos activos se generalizó a partir de la invención de los DSA. Siendo el cuarto elemento metálico de mayor abundancia en la corteza terrestre, el titanio se presenta en la naturaleza en combinación química con oxígeno y hierro generalmente; este metal se extrae principalmente del mineral rutilo (TiO_2) y la ilmenita (FeTiO_3).

El titanio puro es un metal dúctil de color gris plateado, miembro del grupo 4 de la tabla periódica con número atómico 22 y símbolo químico Ti; la configuración electrónica del Ti es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, colocándolo en el grupo de los metales de transición. Como otros elementos de transición, el titanio se caracteriza por su elevada dureza (90 HV para Ti 99.959%), elevado punto de ebullición (3285 °C) y fusión (1670 °C) y ser buen conductor del calor ($0.221 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y, no obstante que posee baja conductividad electrónica (2.4 MS/m) respecto a otros elementos de transición ($\bar{\chi}=5 \text{ MS/m}$), esta es comparable a la del óxido de rutenio (2.5 MS/m), haciéndolo una alternativa viable al uso del RuO_2 .

El titanio, además, presenta otras características favorables para su uso en procesos electroquímicos (Tabla 12); este es considerado un material altamente resistente a la corrosión, a pesar de ser termodinámicamente susceptible a la oxidación ($\text{Ti}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ti}$, $E^\circ = -1.63 \text{ V}$), ya que la capa de óxido de titanio - TiO_2 (amorfo o cristalino) que se forma sobre su superficie cuando esta entra en contacto con el aire le confiere resistencia química y mecánica, haciéndolo resistente a ambientes tales como el agua de mar, el ácido nítrico y clorhídrico. Sin embargo, el TiO_2 (que puede existir como Rutilo, Anatasa y Broquita) es considerado aislante (pasivante), ya que estas tres formas cristalinas estequiométricas distintas poseen una banda prohibida superior a los 3 eV, impidiendo su uso como ánodo directamente. Asimismo, cuando el Ti se utiliza como cátodo, existe una tendencia a formar hidruros cuando el hidrógeno evoluciona. Empero, el TiO_2 presenta formas no estequiométricas que, poseen conductividad tanto térmica como eléctrica, la cual ha sido atribuida a los defectos e impurezas de la red cristalina.

Tabla 12. Propiedades del Titanio (Ti)

Propiedades	
Número atómico	22
Grupo / periodo / bloque	4 / 4 / d
Número atómico	22
Masa atómica	47.867 u (uma)
Estructura cristalina	Hexagonal (HCP)
Punto de Fusión	1670 °C
Punto de Ebullición	3285 °C
Densidad a 25 °C	
Alta pureza	4.5 g/cm ³
Pureza comercial	4.51
Coefficiente de expansión lineal a 25 °C	8.5 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Coefficiente de expansión lineal promedio (20-700 °C)	(9.0-10.1) × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Calor latente de fusión	20.9 KJ/mol
Calor latente de sublimación	464.7 KJ/mol
Calor latente de vaporización	397.8 KJ/mol
Capacidad de calor específico a 25 °C	0.523 Jg ⁻¹ ·K ⁻¹
A 200 °C	0.569
A 400 °C	0.628
Conductividad térmica a 20-25 °C	
Alta pureza	0.221 W cm ⁻¹ K ⁻¹
Pureza comercial	0.226-0.201
Coefficiente de difusión (auto difusión)	
A 750 °C (α-Ti)	4 × 10 ⁻¹³ cm ² /s
(β-Ti)	2.4 × 10 ⁻⁹
Resistividad eléctrica a 25 °C	42 μΩ cm
A 600 °C	140-150
Conductividad Eléctrica	2.4 MS/m
Estados de Oxidación	-1, +2, +3, +4
1ª Energía de Ionización	658 kJ/mol
2ª Energía de Ionización	1310,3 kJ/mol
3ª Energía de Ionización	2652,5 kJ/mol
Radio Atómico	1,47 Å
Radio Covalente	1,32 Å
Radio Iónico	Ti ⁺² = 0,90 Å Ti ⁺³ = 0,79 Å Ti ⁺⁴ = 0,68 Å
Volumen Atómico	10,64 cm ³ /mol
Polarizabilidad	14,6 Å ³
Electronegatividad (Pauling)	1,54

Los inconvenientes que se han encontrado del uso del Ti como soporte metálico son:

- ✓ La poca adherencia para depositar sobre él la capa activa.
- ✓ La posibilidad de segregación de átomos o moléculas del soporte metálico sobre la superficie del óxido activo, de forma que su comportamiento electroquímico sea afectado.
- ✓ La posibilidad de tener un electrodo con poca conductividad global, debido a la formación del óxido de titanio no estequiométrico, entre el Ti y el óxido activo como resultado del tratamiento térmico del método de síntesis. Puesto que, aunque el óxido es un semiconductor, su conductividad siempre será menor a la de la capa activa y este actuará como limitante de la corriente.
- ✓ La posibilidad de pasivación del electrodo por la formación de una delgada capa de TiO_2 entre la base de Ti y la capa activa durante el proceso electroquímico por la oxidación parcial del soporte de titanio.

La formación de la capa aislante de TiO_2 puede evitarse mediante el acondicionamiento del sustrato, que provee además una superficie apta para la adhesión de la película de óxidos. Este acondicionamiento consta de:

1. Limpieza mediante desangrado químico, para la remoción de grasas y aceites adheridas superficialmente al sustrato.
2. Formación de rugosidad y remoción de la capa de óxido superficial, a través de ataque químico del sustrato (por la disolución caliente de un agente reductor).

Anexo B. Obtención del gel de los métodos sol-gel

Tabla 13. Descripción del proceso de obtención del gel en los métodos sol-gel.

Método Sol-gel tradicional	Método del Citrato
<p>Implica la formación del gel por hidrólisis, condensación y gelificación; en el proceso son preferibles los alcóxidos metálicos, porque propician fuertes reacciones de hidrólisis. Sin embargo, se deben controlar parámetros para producir partículas uniformes, como la concentración de las sales, la composición química de los materiales de partida, la temperatura y el pH.</p>	<p>El método del citrato implica la disolución de nitratos metálicos en ácido cítrico, controlando el pH. Bajo agitación y calentamiento, el agua es evaporada bajo condiciones de vacío a temperaturas de 60-80 °C hasta obtener una solución viscosa muy concentrada. Después de la eliminación de los vapores nitrosos y vapor de agua, ésta se convierte en un líquido de mayor viscosidad que contiene los quelatos polibásicos.</p>

Anexo C. Criterios utilizados en la preparación del precursor polimérico

Conforme con desarrollar el procedimiento Pechini como se ha descrito en la literatura, y que este no sufra modificaciones que sean significativas en la obtención de los resultados, en este trabajo, fue seleccionada la relación molar 4:1 entre etilenglicol (EG) y ácido cítrico (AC), la cual ha sido ampliamente utilizada (Forti et al., 2001; Hui, Jia-heng, Yong-xi, Sun, y Qi-hua, 2002; Liu et al., 1996; Ribeiro et al., 2008; Terezo y Pereira, 1999; Wu y Chen, 2003) y que por lo tanto asegura la formación del gel polimérico.

En cuanto a las sales metálicas, fue complejo establecer una proporción adecuada, debido a que esta se relaciona directamente con el contenido de óxidos y su distribución sobre la superficie del Ti, es decir, el gel producido debe contener una cantidad significativa de iones metálicos de forma tal que tras el tratamiento térmico se genere una porción de óxidos considerable y que además los elementos metálicos se encuentren correctamente disgregados sobre la superficie de Ti. De esta forma, se trabajó con una relación molar 3:1 entre el ácido cítrico y la concentración de los metálicos como lo manejaron Daniel S. et al. (2011), Forti et al. (2001), Gama et al. (2009) y Terezo y Pereira (1999), ya que en la literatura poco se menciona en cuanto a esta relación, debido a las diversas adecuaciones del método.

Así, la composición final del precursor polimérico utilizando tanto sales de cloruros como sales de nitratos se basó en la relación molar entre EG:AC:M de 4:1:0.333.

De acuerdo a esta relación se calculó la cantidad necesaria de etilenglicol ($C_2H_6O_2$), ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato cúprico ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$), o cloruro de cobalto ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) y cloruro cuproso ($CuCl$) o cloruro cúprico ($CuCl_2$) para obtener las soluciones precursoras con las estequiometrías planteadas ($Cu_{0.8}Co_{2.2}O_4$, $CuCo_2O_4$ y $CuCu_{0.5}Co_{1.5}O_4$); tomando en cuenta las dimensiones de los electrodos de trabajo fabricados (los microelectrodos para la celda electroquímica de tres electrodos de 1.5×1.2 cm, y los electrodos de 3.2×3 cm utilizados en el reactor tipo filtro prensa) la relación entre EG:AC:M se redujo o se multiplicó.

- ♦ Por ejemplo, en la obtención de una cantidad adecuada de precursor para preparar un microelectrodo, la relación molar entre EG:AC:M fue disminuida a 0.0625:0.015625:0.00520. Así las cantidades de EG y AC requeridas fueron:

$$\text{EG:} \quad 0.0625 \text{ mol } C_2H_6O_2 * \frac{62.07 \text{ g}}{1 \text{ mol } C_2H_6O_2} = 3.879 \text{ g } C_2H_6O_2$$

$$\text{AC:} \quad 0.015625 \text{ mol } C_6H_8O_7 * \frac{192.124 \text{ g}}{1 \text{ mol } C_6H_8O_7} = 3.001 \text{ g } C_6H_8O_7$$

Con base en esta relación molar entre EG:AC:M, las sales metálicas deben permitir la obtención de 0.005202 mol de óxidos de acuerdo con la estequiometría planteada. A continuación, se muestra el cálculo de las sales de nitratos requerida para la obtención de un electrodo con estequiometría $Cu_{0.8}Co_{2.2}O_4$ y los resultados se anexan en la Tabla 14:

- ♦ Para obtener $Cu_{0.8}Co_{2.2}O_4$:

$$0.0052025 \text{ mol } Cu_{0.8}Co_{2.2}O_4 * \frac{0.8 \text{ mol } Cu}{1 \text{ mol } Cu_{0.8}Co_{2.2}O_4} * \frac{1 \text{ mol } Cu(NO_3)_2 * 3H_2O}{1 \text{ mol } Cu} * \frac{241.6 \text{ g } Cu(NO_3)_2 * 3H_2O}{1 \text{ mol } Cu(NO_3)_2 * 3H_2O} \\ = 1.0055 \text{ g } Cu(NO_3)_2 * 3H_2O$$

$$0.0052025 \text{ mol } Cu_{0.8}Co_{2.2}O_4 * \frac{2.2 \text{ mol } Co}{1 \text{ mol } Cu_{0.8}Co_{2.2}O_4} * \frac{1 \text{ mol } Co(NO_3)_2 * 6H_2O}{1 \text{ mol } Co} * \frac{291.04 \text{ g } Co(NO_3)_2 * 6H_2O}{1 \text{ mol } Co(NO_3)_2 * 6H_2O} \\ = 3.3311 \text{ g } Co(NO_3)_2 * 6H_2O$$

Tabla 14. Cantidad de sal (cloruros o nitratos) requerida en la preparación de la solución precursora con relación molar entre EG:AC:M de 0.0625:0.015625:0.00520.

Estequiometría	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (g)	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (g)	$CuCl$ (g)	$CuCl_2$ (g)	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (g)
$Cu_{0.8}Co_{2.2}O_4$	1.0055	3.3311	0.4121	0.5596	2.7236
$CuCo_2O_4$	1.2569	3.0282	0.5151	0.6996	2.4760
$CuCu_{0.5}Co_{1.5}O_4$	1.8854	2.2712	0.7727	1.0493	1.8570