

SINTESIS DE ELECTRODOS ESTABLES DE ÓXIDOS METALICOS USANDO LÍQUIDO IÓNICO COMO SOLVENTE

C. Carlesi J., R. Schrebler A.

Escuela de Ingeniería Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.

*E-mail: carlos.carlesi@ucv.cl

RESUMEN

La efectividad y costo total de la oxidación electroquímica, como proceso de oxidación avanzada de contaminantes no biodegradables disueltos, depende principalmente del diseño de celda y de las propiedades del ánodo usado, entre las que destacan: compatibilidad ambiental, costo, estabilidad mecánica-química y reactividad [1]. En este campo, los electrodos basados en SnO₂ dopados con antimonio soportados sobre titanio han demostrado buena reactividad, dada su alta sobretensión para la electrolisis del agua. Por otro lado, por su bajo costo, representan una alternativa al uso de electrodos de diamante dopado, los cuales presentan altas reactividades pero son aún costosos. Sin embargo, los electrodos SnO₂/Ti tradicionales sufren de una vida útil relativamente corta, aspecto que ha conducido a la investigación de optimizaciones basadas en la modificación de la composición de las soluciones precursoras, la temperatura de síntesis e incorporación de metales estabilizadores [2-4]. El alcance de este trabajo es comparar diferentes rutas de síntesis en términos de estabilidad dimensional de óxidos de Sn/Sb depositados sobre sustratos de titanio. Se compararon la ruta tradicional [5] (usando solvente alcohólico), el método sol-gel "Pechini-Adams" [6] y un método propuesto basado en el uso de un líquido iónico ácido como solvente (metilimidazol⁺ - HSO₄⁻). La alta viscosidad del solvente usado en la síntesis propuesta, permite una mayor homogeneidad en la aplicación sobre el sustrato, luego, durante el proceso térmico, este solvente altamente ácido ayuda a eliminar la capa nativa de TiO₂ presente sobre el sustrato y, por el hecho de no volatilizar bajo app. 500°C, es posible realizar la descomposición del precursor a temperaturas más altas, favoreciendo la unión del metal al sustrato, aumentando la vida útil del ánodo.

Tópico 6: Innovación

Palabras clave: Tratamientos de oxidación avanzada, electrooxidación, óxidos de estaño, ánodos, líquidos iónicos

1. INTRODUCCIÓN

El ambiente acuático puede verse contaminado por compuestos orgánicos provenientes de fuentes municipales o industriales. Muchas industrias, como las refinerías de petróleo, plantas de carbón, plantas plástico-químicas están caracterizadas por ser fuentes de contaminantes altamente tóxicos (por ejemplo: compuestos policlorados o fenólicos). Durante los últimos treinta años, se han hecho grandes esfuerzos en la intensificación de los procesos químicos de modo de reducir la producción de contaminantes mediante reciclaje de sub-productos o simplemente controlando de mejor manera las etapas del proceso productivo. Sin embargo, estos procesos generan inevitablemente residuos que requieren una transformación final. Por otra parte, la gran variedad de las descargas industriales significa una diversificación de técnicas las cuales tienen que ser aplicadas para cada caso en particular, no habiendo una forma universal para resolver cada tratamiento, esto, junto a el aumento en la rigurosidad de las leyes medioambientales, ha motivado a los investigadores en perfeccionar y proponer nuevos procesos de tratamiento de efluentes de modo de ofrecer al medio productivo más herramientas para cumplir los requerimientos de un desarrollo sustentable.

Los agentes contaminantes orgánicos por lo general son controlados mediante tratamientos biológicos, sin embargo, la naturaleza de una gran cantidad de compuestos (fármacos, pesticidas, colorantes, etc.) presentan una baja remoción mediante estos tratamientos o en algunos casos inhiben el funcionamiento de estos (ej. moléculas

antibióticas). Para estos contaminantes se disponen de técnicas de absorción las cuales solo cambian el problema de una fase a otra, además de procesos de concentración e incineración, los cuales son aplicables en casos de efluentes muy concentrados.

En este contexto es que surgen los procesos de oxidación avanzada (sigla en inglés: AOPs), los cuales se caracterizan por ser aplicables a bajas concentraciones de contaminantes disueltos, independiente de la naturaleza química de las moléculas a eliminar.

La purificación de agua mediante AOPs ha sido un área de gran crecimiento en el último tiempo, de interés tanto para investigadores como para el sector industrial. En literatura reciente [1-2] se pueden encontrar evidencias de que estas tecnologías tiene la capacidad de mineralizar contaminantes orgánicos disueltos o dispersos en agua, o convertir estos en compuesto biodegradables, es decir son capaces de aumentar eficientemente el factor DBO/DQO. Todas las técnicas pertenecientes a esta categoría se caracterizan por la capacidad de generar un reactivo de alto poder oxidativo desde el agua (en forma de radicales hidroxilos, radicales oxígeno u ozono), los cuales, luego de interactuar con los contaminantes, dan como subproducto agua. En términos conceptuales esto significa “descontaminar el agua usando agua” (la forma reactiva del agua).

Entre estas técnicas, los métodos electroquímicos presentan un gran atractivo para una implementación a gran escala, ya que conllevan ventajas comparativas relacionadas con la simpleza en la operación. A pesar de estas ventajas, en la década pasada, en una gran cantidad de artículos sobre procesos de oxidación avanzada, los métodos electroquímicos fueron catalogados como grandes consumidores de energía y de bajo desempeño. Durante los recientes años una gran cantidad de nuevos antecedentes se han generado pudiendo comprobar que dentro de los AOPs la electrooxidación es uno de los métodos de menor consumo energético específico, pudiendo ser utilizado independientemente o en combinación con otro AOP, tratamiento químico-físico o biológico.

La efectividad y costo total de la oxidación electroquímica, depende principalmente del diseño de celda y de las propiedades del ánodo usado, las cuales: compatibilidad ambiental, costo, estabilidad mecánica-química y reactividad.

Durante las últimas dos décadas, trabajos de investigación referidos a la electrooxidación directa de contaminantes orgánicos (en la superficie de los ánodos) se han enfocado en determinar y optimizar la eficiencia oxidativa para varios contaminantes, usando diferentes electrodos, centrando esfuerzos en aumentar la actividad electro catalítica y la estabilidad electroquímica de los materiales, además de otros estudios relacionados con la exploración de los mecanismos y las cinéticas de degradación de los contaminantes.

Como materiales, fue utilizado inicialmente el dióxido de plomo con muy buenos resultados [3-16], pero la inherente toxicidad de este material (ratificada por varias décadas de uso de estos en hidrometalurgia) condujo la atención de los investigadores a desarrollar otros ánodos más estables como los disponibles comercialmente conocidos como DSA (titanio platinizado, u óxidos de Rutenio / Iridio soportados en titanio) [17-30] y también en electrodos basados en estaño dopado [31, 32].

Con la inclusión de materiales sintéticos de diamante, gran parte de los grupos de investigación enfocaron sus esfuerzos a describir el desempeño de este material [33-48].

En este campo, los electrodos basados en SnO₂ dopados con antimonio soportados sobre titanio han demostrado buena reactividad, dada su alta sobretensión para la electrolisis del agua. Por otro lado, por su bajo costo, representan una alternativa al uso de electrodos de diamante dopado, los cuales presentan altas reactividades pero son aún costosos. Sin embargo, los electrodos SnO₂/Ti tradicionales sufren de una vida útil relativamente corta, aspecto que ha conducido a realizar optimizaciones, basadas en la modificación de: la composición de las soluciones precursoras, la temperatura de síntesis e incorporando metales estabilizadores [49-51].

El alcance de este trabajo es comparar diferentes rutas de síntesis en términos de estabilidad dimensional de los óxidos de Sn/Sb depositados sobre sustratos de titanio usando diferentes solventes en el proceso térmico. Se compararon la ruta tradicional, la cual es basada en la disolución de sales cloruradas de estaño y antimonio en alcoholes, generalmente isopropanol [52], el método sol-gel llamado también “Pechini-Adams” [53] y un método propuesto basado en el uso de un líquido iónico ácido como solvente.

Como líquidos iónicos se conocen a una familia de compuestos constituidos enteramente por iones que son líquidos a bajas temperaturas (generalmente bajo 100°C), estos líquidos se caracterizan por tener propiedades totalmente nuevas respecto al agua y los solventes orgánicos tradicionales tales como; la supresión de fenómenos de solvatación y la capacidad de disolver sales inorgánicas hasta concentraciones muy elevadas. Especialmente

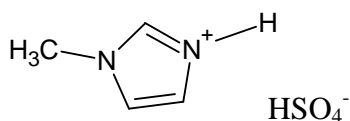
importante para la aplicación aquí considerada son los ínfimos valores de presión de vapor, lo cual permite realizar procesos a altas temperaturas (sin evaporación), así como también el gran carácter ácido que se pueden presentar (de tipo Bronsted, Lewis y Franklin además de súper ácidos) [54].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon electrodos mediante síntesis con los tres solventes considerados, usando como substrato placas delgadas de titanio de 3 * 3 cm (99,5% de pureza), las cuales fueron sometidas a un tratamiento abrasivo con fibra de alumina y digeridas en solución concentrada de HCl caliente y lavado con agua destilada. La primera solución precursora se preparó disolviendo en isopropanol $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de manera de obtener una concentración de 20 mg/L (0,77 g) y 10 g/L de SbCl_4 (0,039g). La segunda solución (Sol-Gel) se preparó mezclando ácido cítrico y etilenglicol en la proporción AC:EG = 1: 4,65 y a esta solución se agregan las sales de estaño y antimonio en igual proporción y cantidad que en el caso precedente.

En analogía con los procedimientos anteriores encontrados en literatura [52-53], se disuelven las mismas cantidades de cloruros de estaño y antimonio en un líquido iónico ácido preparado por medio de la mezcla estequiométrica de 1-metil- imidazol y ácido sulfúrico concentrado (98% en volumen) controlando la temperatura por medio de baño de agua (reacción altamente exotérmica), obteniendo así el líquido iónico metil imidazol sulfato ácido mostrado en figura 1. Luego de la síntesis, este líquido es sometido a secado a vacío y caracterizado mediante análisis FT-IR y resonancia nuclear magnética pudiendo confirmar la estructura esperada. Todos los reactivos usados son provistos por Sigma-Aldrich excepto el ácido sulfúrico (distribución nacional). Las placas de titánio son bañadas con la solución precursora formando capas muy delgadas de los respectivos líquidos y puestas en horno donde la temperatura es programada para subir con una velocidad de 20°C/min hasta las temperaturas de síntesis, donde tanto solvente como los cloruros presentes son descompuesto promoviendo el anclaje de los metales (Sn y Sb) al substrato formando posteriormente el óxido (por interacción con el aire dentro del horno). La temperatura óptima determinada para el caso del solvente isopropanol y sol-gel fue de 500°C, mientras que para el caso del líquido iónico fue de 750°C dado que, de esta manera, se minimiza el residuo de carbón que se obtiene a temperaturas menores.

Luego de las síntesis, se registra la diferencia de peso lograda para cada electrodo y se caracteriza mediante voltametría cíclica (potenciostato Voltalab- Radiometer). Los electrodos caracterizados son usados como ánodos dentro de una celda de polietileno (tipo placas paralelas) en donde se circula una solución de un compuesto orgánico en concentración de 100 mg L⁻¹ en electrolito acuoso con 2,5 g l⁻¹ de Na_2SO_4 con un caudal de 200 cm³ min⁻¹ logrado por medio de una bomba peristáltica. Dentro de la celda el ánodo en contacto con la solución un área de 4 cm² al igual que el cátodo que es de acero, el volumen dentro de la celda es de 12 cm³ mientras que el volumen de solución tratada por cada prueba es de 100 cm³. Para cada ánodo se realizaron pruebas consecutivas de oxidación partiendo siempre con solución fresca, extrayendo periódicamente muestras para análisis de espectro UV con los cuales monitorear la evolución de la concentración de la molécula orgánica que esta siendo oxidada.



Temperatura de cristalización 39 °C Viscosidad mPa: 923 a 25°C y 76 a 80°C Densidad a 25°C: 1.45 g cm ⁻³ Temperatura de descomposición: app. 500°C
--

Figura 1. Líquido iónico utilizado: metil imidazol sulfato ácido ($\text{HMIN}^+ \text{HSO}_4^-$) y algunas de sus características físicas

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La molécula considerada en las pruebas de oxidación correspondió al fármaco Ranitidina (fig. 2 derecha), la cual fue degradada efectivamente mediante el uso de los tres ánodos testeados. La figura 2 (izquierda) muestra el espectro UV de la solución a medida que avanza el tiempo de electrolisis. En todos los casos la densidad de corriente fue fijada en 50 A m⁻².

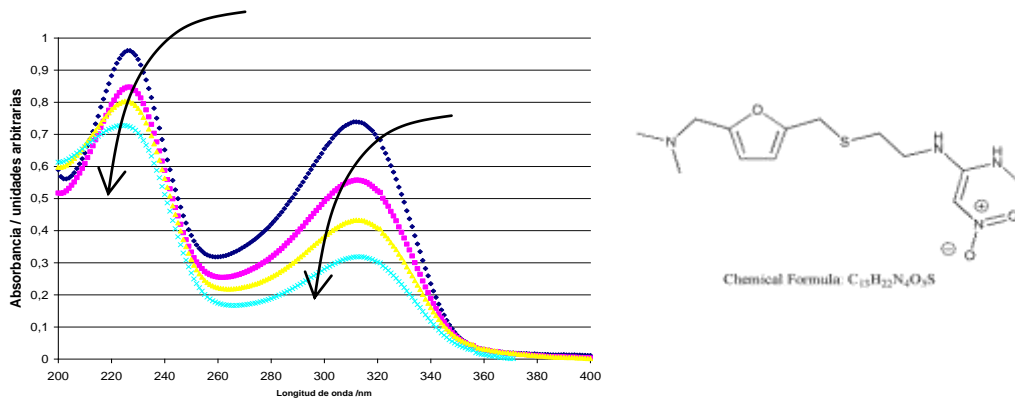


Figura 2. Espectro UV de solución conteniente la molécula Ranitidina (estructura a la derecha) de concentración inicial 100 mg L⁻¹ cada curva representa una muestra tomada con 1 hora de diferencia.

Cada prueba, como la mostrada en figura 2, se realizó cinco veces consecutivas para cada electrodo sintetizado, partiendo siempre de la misma concentración original de Ranitidina, de manera de evaluar la reproducibilidad del tratamiento oxidativo y comparar la estabilidad de cada ánodo sintetizado. Los resultados son resumido en la figura 3, en donde se gráfico el parámetro concentración en el tiempo respecto a concentración inicial (C/C₀) evaluado a longitud de onda de 312 nm.

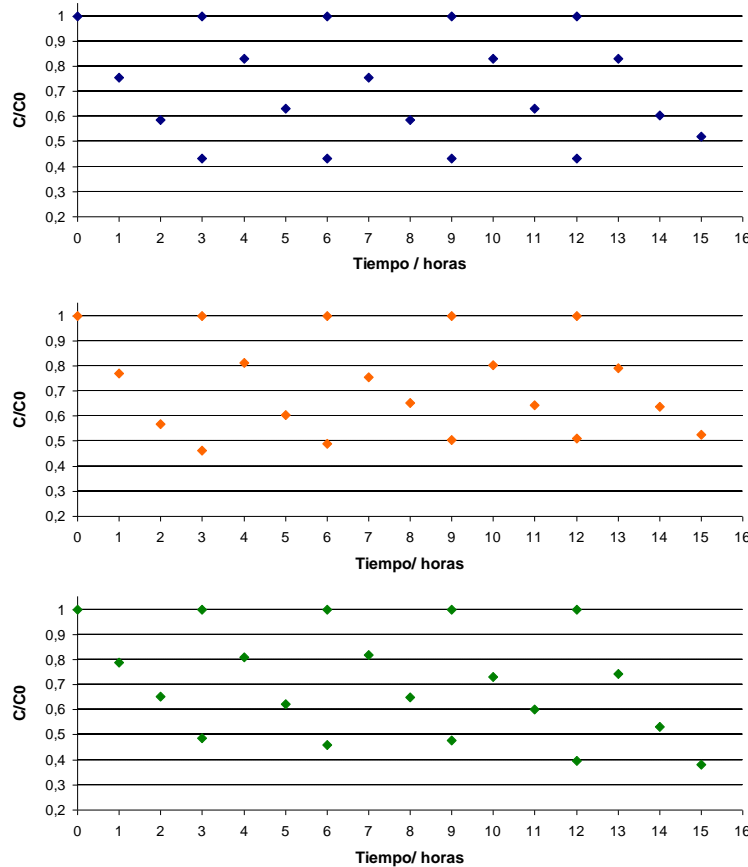


Figura 3. Evolución de la concentración de la Ranitidina respecto al tiempo de electrolisis en 5 ciclos consecutivos para cada electrodo: El gráfico superior corresponde al ánodo sintetizado con solvente isopropanol, en el centro el ánodo sintetizado por la vía Sol-Gel y el gráfico inferior corresponde a la síntesis mediada por LI

De figura 3 es posible observar que las pendientes son similares entre cada uno de los ánodos sintetizados demostrando que el mecanismo de oxidación es el mismo, se puede observar también algunas diferencias en la estabilidad en el tiempo de las características electroxidativas, donde solo para el caso de la síntesis con líquido iónico podemos encontrar una mejora en el tiempo. Al respecto se concluye que la superficie de los electrodos sufre modificaciones durante la electrolisis, en el caso de los electrodos sintetizados por el método alcohólico y sol-gel la modificación implica pérdida de la reactividad, mientras que para el electrodo sintetizado por la vía líquido iónico se ve una leve mejora. Otro aspecto importante observado es el valor instantáneo de potencial de celda (a densidad de corriente fija), que para los casos de síntesis alcohólica y sol-gel fueron análogas (como media 25 Volt) mientras que para las electrolisis realizadas con electrodos sintetizados por la vía líquido iónico mostraron valores medios de 18 Volt, lo cual puede ser explicado por una mayor conductividad electrónica de este último electrodo, aspecto que impacta fuertemente en el costo del proceso. Mediante la realización de análisis voltamétricos a los electrodos (Electrolito H_2SO_4 1 M, electrodo de ref. Hg/Hg $_2\text{SO}_4$, velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , sin agitación y a temperatura ambiente (20°C)) antes y después de 5 ciclos de uso se pudo observar la modificación en la respuesta electroquímica de cada electrodo luego de ser sometido a los 5 ciclos de trabajo, aquí es posible observar que el electrodo sintetizado por la vía alcohólica presenta una gran carga capacitiva inicial, probablemente debida a la presencia de una alta porosidad dada por óxido de titanio formado en la síntesis térmica, esta porosidad es perdida luego de los ciclos de trabajo. Por su parte el electrodo sintetizado por vía sol-gel muestra un menor impacto al uso, impacto que es incluso menor en el caso de el electrodo sintetizado por la vía de líquido iónico. Análisis físicos de difracción de rayos X y micrografías SEM se están realizando para comprobar la presencia de los óxidos de titanio y las diferencias morfológicas entre cada uno de los electrodos sintetizados.

4. CONCLUSIONES

Mediante el método propuesto, basado en el uso de un líquido iónico ácido, fue posible obtener un electrodo de óxidos de estaño dopado con óxidos de antimonio soportados sobre sustrato de titanio con características de reactividad frente a moléculas orgánicas similares a los obtenidos por métodos reportados en literatura. Se observa una mejora comparativa en la estabilidad de los depósitos, resultado relacionado con las propiedades del líquido iónico tales como; su alta viscosidad, la cual permite una mayor homogeneidad en la aplicación sobre el sustrato, luego, durante el proceso térmico, este solvente altamente ácido ayuda a eliminar la capa nativa de TiO_2 presente sobre el sustrato y, por el hecho de no volatilizar bajo app. 500°C, es posible realizar la descomposición del precursor a temperaturas más altas, favoreciendo la unión del metal al sustrato.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el soporte financiero a DII-PUCV (proyecto grupal) y FONDECYT (Chile) proyecto n° 11070219.

REFERENCIAS

1. C. Martínez-Huitle, E. Brillas, *Applied Catalysis B: Environmental* 87 (2009) 105-145
2. C. Carlesi Jara et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 479-487.
3. H. Sharifian and D.W. Kirk, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 921.
4. S. Stucki, R. Kötzt, B. Carcer and W. Suter, *J Appl Electrochem* 21 (1991) 99.
5. R. Kötzt, S. Stucki and B. Carcer, *J Appl Electrochem* 21 (1991) 14.
6. J.E. Graves, D. Pletcher, R.L. Clarke and F.C. Walsh, *J appl Electrochem* 22 (1992) 200.
7. C. Comninellis, *Trans. Ichem E.* 70 (1992) B.
8. L.L. Houk, S.K. Johnson, J. Feng, R.S. Houk and D.C. Johnson, *J Appl Electrochem* 28 (1998) 1167.
9. R. Cossu et al., *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3570.
10. A.M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi and M. Mascia, *J Appl Electrochem* 29 (1999) 147.
11. J.D. Rodgers, W. Jedral and N.J. Bunce, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 1453-1457.
12. F. Bonfatti et al., *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2175.
13. C. Bock and B. MacDougall, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2925.
14. B. Idbelkas and D. Takky *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 26 (2001) 33.
15. P.G. Keech and N.J. Bunce, *J Appl Electrochem* 33 (2003) 79.

16. C.A. Martinez-Huitle et al., *Electrochimica Acta* 50 (2004) 949.
17. C. Seigne, C. Pulgarin, P. Péringer and C. Comninellis, *Swiss Chem.* 14 (1992) 25.
18. C. Pulgarin, N. Alder, P. Péringer and C. Comninellis, *Water Res.* 28 (1994) 887.
19. L.C. Chiang, J.E. Chang and T.C. Wen, *Wat. Res.* 29 (1995) 671.
20. O. Simond and C. Comninellis, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 2013.
21. A.S. Vaze, S.B. Sawant and V.G. Pangarkar, *J appl Electrochem* 29 (1999) 7.
22. C.C. Sun and TC. Chou, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 4545.
23. F. Bonfatti et al., *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 592.
24. G. Saracco, L. Solarino, R. Aigotti, V. Specchia and M. Maja, *Electrochimica Acta* 46 (2000) 373.
25. G. Saracco, L. Solarino, V. Specchia and M. Maja, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1571.
26. M. R.V. Lanza and R. Bertazzoli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 22.
27. A.G. Vlyssides, P.K. Karlis and G. Mahnken, *J appl Electrochem* 33 (2003) 155.
28. M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola and C. Comninellis, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 206.
29. D. Fino, C. Carlesi Jara, G. Saracco, V. Specchia and P. Spinelli, *J appl Electrochem* 35 (2005) 405.
30. D. Rajkumar, J.G. Kim and K. Palanivelu, *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 98.
31. C. Comninellis and C. Pulgarin, *J appl Electrochem* 23 (1993) 108.
32. F. Montilla, E. Morallón and J.L. Vázquez, *J Electrochem Soc* 152 (2005) B421.
33. J.J. Carey, J.C.S. Christ and S.N. Lowery, *US Patent* 5,399,247 (1995).
34. M. Fryda, et al., *New Diamond Front. C. Technol.* 9 (1999) 229.
35. A. Perret et al., *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5470.
36. D. Gandini et al., *New Diamond and Frontier Carbon Technol.* 9 (1999) 303.
37. D. Gandini, et al., *J appl Electrochem*, 30 (2000) 1345.
38. G. Foti, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 820.
39. F. Montilla, P.A. Michaud, J.L. Vazquez and C. Comninellis, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3509.
40. R. Bellagamba, P.A. Michaud, C. Comninellis and N. Vatistas, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 171.
41. P. Cañizares et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 4187.
42. P. Cañizares, J. Garcia-Gomez, J. Lobato and M.A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 956.
43. P. Cañizares, C. Sáez, J. Lobato and M.A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6629.
44. A.M. Polcaro, A. Vacca, S. Palmas and M. Mascia, *J appl Electrochem* 33 (2003) 885.
45. X. Chen, G. Chen and P.L. Yue, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 995.
46. X. Chen, G. Chen, F. Gao and P.L. Yue, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 5021.
47. L. Codognoto, S.A.S. Machado and L.A. Avaca, *J appl Electrochem* 33 (2003) 951.
48. A. Morão, A. Lopes, M.T. Pessoa de Amorim and I.C. Gonçalves, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1587.
49. R. Watts, M. Wyeth, D. Finn, A. Teel, *J appl Electrochem* 38 (2008) 31.
50. K. L. Meaney, S. Omanovic, *Mater Chem Phys* 105 (2007) 143.
51. X.Cui, G. Zhao, Y.Lei, H. Li, P. Li, M. Liu, *Mater Chem Phys* 113 (2009) 314
52. L. Lipp, D. Pletcher, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 1091.
53. J. Ribeiro, M. Moats, A. De Andrade, *J appl Electrochem* 38 (2008) 767.
54. K.R. Seddon, *J Chem Tech Biotechnol* 68 (1997) 351-356.