

## REDUCCIÓN DE MERCURIO Y DEGRADACIÓN DE CIANURO EN UN REACTOR ELECTROQUÍMICO DE CILINDRO ROTATORIO (RCE) ASISTIDO POR LUZ

Neil Panqueva<sup>1</sup>, Albert Albarracín<sup>1</sup>, José Santos<sup>2</sup>, Elcy Córdoba<sup>3\*</sup>

1: Ingeniero Metalúrgico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

2: Ing. Estudiante de maestría, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

3: Profesora Asociada, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

\* Contacto: ecordova@uis.edu.co

### RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue construir y operar un reactor electroquímico de cilindro rotatorio asistido por luz para, simultáneamente, lograr la reducción de mercurio y la oxidación de cianuro en soluciones sintéticas. Las condiciones de operación se determinaron mediante un estudio electroquímico en cada uno de los electrodos, fotoánodo y cátodo. Finalmente se evaluó la eficiencia de la remoción de cianuro y mercurio en el reactor. Los resultados mostraron que se necesita una relación de áreas catódica/anódica de 13,6, potenciales anódico y catódico de 1,15 V y -1,14 V vs SCE, respectivamente, y densidades de corriente en ánodo y cátodo de 5,25 y 0,385 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. La eficiencia en la remoción de cianuro en el anolito fue 73%, mientras que la de mercurio en el catolito fue 97%.

**Palabras Clave:** *Reactor Electroquímico, Cilindro rotatorio, Remoción de mercurio y cianuro, fotoelectrocatalisis, limpieza de aguas contaminadas*

### ABSTRACT

The aim of this investigation was to design and operate an electrochemical reactor with rotating cylinder by using light to achieve simultaneous mercury reduction and cyanide oxidation in synthetic solutions. Operating conditions were determined by mean of an electrochemical study of each electrode, photoanode and cathode. Finally, the removal efficiency of cyanide and mercury into the reactor was evaluated. Results showed that were required a cathodic/anodic area ratio of 13.6, anodic and cathodic potentials of 1.15 and -1.14 V, respectively, and current densities in anode and cathode of 5.25 and 0.385 mA/cm<sup>2</sup>, respectively. The removal efficiencies of cyanide in the anolyte and of mercury in the catholyte were respectively 73% and 97%.

**Keywords:** *Electrochemical reactor, Rotating cylinder, Cyanide and mercury removal, Photoelectrocatalysis, Wastewater Treatment*

## 1 INTRODUCCIÓN

Una de las industrias más contaminantes de los recursos hídricos es la minería aurífera, dado que ésta involucra el uso de mercurio y cianuro por su bajo costo, facilidad de uso y eficiencia. Las cargas contaminantes de los vertidos mineros pueden superar las 5000 ppm de cianuro y 500 ppm de Hg [1], por lo que se han implementado algunas alternativas para tratar estos residuos tóxicos: precipitación química, biodegradación, etc, pero presentan limitaciones como generación de nuevos contaminantes y altos costos y duración. Por tal razón existe la necesidad de desarrollar

técnicas para el tratamiento de aguas contaminadas con cianuro y mercurio, que sean eficientes, económicas y amigables con el medio ambiente. En este sentido, una tecnología promisoría para la descontaminación de estos residuos industriales es la fotoelectrocatalisis [2], combinación de la electrólisis y la fotocatalisis, con la cual se logra la separación de las zonas de reacción anódica y catódica y a su vez, se genera una fotocorriente por la iluminación del ánodo, lo que disminuye el consumo energético del proceso electrolítico. Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se implementó un reactor de cilindro rotatorio adaptado a la fotoelectrólisis para tratar soluciones de cianuro y mercurio, evaluando la capacidad del reactor para remover los contaminantes bajo las condiciones de operación determinadas mediante la caracterización electroquímica del mismo.

## **2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1 Selección y construcción del reactor electroquímico**

Se seleccionó un diseño de reactor electroquímico adaptable al proceso fotoelectroquímico, que permitiera irradiar el ánodo con una fuente de iluminación externa. Se definió la geometría, el volumen y material del recipiente, así como las características geométricas de ánodo y cátodo. Finalmente se prepararon y ensamblaron las demás partes del reactor.

### **2.2 Condiciones de operación del reactor y pruebas electroquímicas**

Se trabajó con una solución 0,02M KCN y  $10^{-3}$ M HgCl<sub>2</sub>, el electrolito soporte fue K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M y pH=11. Para las pruebas electroquímicas se emplearon los potenciostatos: AUTOLAB 302N y GAMRY 600. En el cátodo se realizaron voltamperometrías cíclicas, con potencial de inversión en intervalos de 0.05V desde -1,14 V hasta -1.50 V vs SCE; el área fue de 108 cm<sup>2</sup>. Se realizaron cronoamperometrías desde el OCP y hasta -1,3 V, a varias velocidades de rotación del cilindro rotatorio, con tales resultados se elaboró la voltamperometría de corriente muestreada (35ms). El potencial para producir la oxidación de cianuro sobre el ánodo fotoactivo fue previamente determinado en 1,15 V vs SCE [3], y mediante cronoamperometrías se determinó el valor de la densidad de corriente y relación de áreas entre electrodos para la remoción de CN<sup>-</sup> y Hg(II).

### **2.3 Evaluación del reactor en la oxidación de cianuro y la reducción de mercurio**

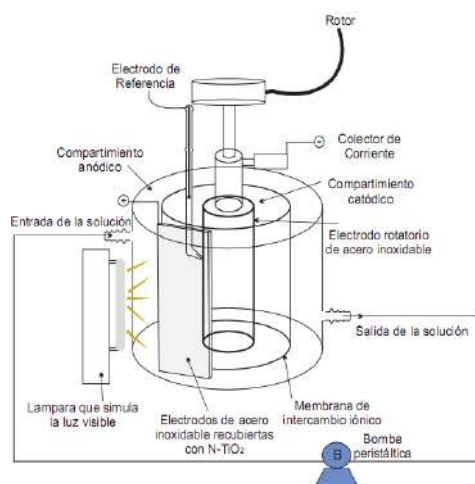
Para aplicar al reactor las condiciones anteriormente encontradas de densidad de corriente y potencial, se usó una fuente de poder Agilent E3620A, monitoreando el potencial de cada electrodo con un multímetro de alta impedancia Agilent 34410A. Se tomaron muestras en cada compartimento a diferentes tiempos con el fin de cuantificar las concentraciones de Hg(II) y CN<sup>-</sup>, mediante espectrofotometría de absorción atómica y titulación con AgNO<sub>3</sub>, respectivamente.

## **3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1 Reactor electroquímico de cilindro rotatorio asistido por luz**

Se seleccionó el reactor de cilindro rotatorio (RCE) por la simplificación del análisis de flujo de fluido, por ser simétrico alrededor del eje de rotación y por su homogeneidad en la distribución de corriente y potencial a lo largo de la longitud y la facilidad para adaptarlo a la tecnología

fotoelectroquímica. En la Figura 1 se presentan un esquema del reactor, donde la pared de éste consistió de un cilindro de vidrio Pyrex, el cual tiene buena transmitancia de la radiación visible (350nm-750nm), de tal forma que la luz irradiada desde el exterior pudiese incidir sobre la superficie del ánodo fotoactivo. El cátodo consistió de un cilindro de 3,8 cm de diámetro de acero inoxidable AISI 304. Se usó el mismo material para el sustrato del ánodo fotoactivo, el cual consistió de una lámina de 2 cm de ancho y 0,1 cm de espesor, recubierto con  $\text{TiO}_2$  dopado con nitrógeno ( $\text{TiO}_2\text{-N}$ ) por el método “dip coating” y a partir de un sol precursor que permite obtener películas con alta fotoactividad bajo luz visible [4]. Mediante una membrana aniónica IONAC MA-7500® se dividió el contenedor del reactor en dos compartimientos, anódico y catódico. De esta manera se pudo inyectar aire en el compartimiento anódico para favorecer la oxidación del cianuro, mientras se burbujeaba nitrógeno en el compartimiento catódico para desplazar el oxígeno de éste. La capacidad del reactor fue de 500 mL y en el compartimiento anódico se implementó la recirculación de la solución a 18 L/h con ayuda de una bomba peristáltica, para que la especie electroactiva se renovara en la superficie del electrodo.



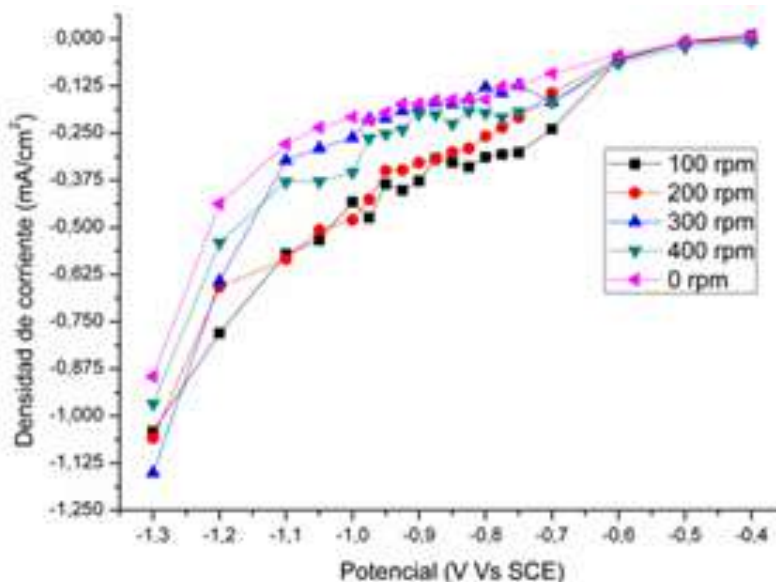
**Figura 1.** Esquema del reactor fotoelectroquímico construido.

### 3.2 Caracterización electroquímica del reactor

#### 3.2.1 Condiciones de operación en el compartimiento catódico.

En los voltamperogramas realizados sobre el cátodo (no mostrados aquí) no se evidenció la presencia del pico de reducción del mercurio, sino que se presentó un aumento progresivo de la corriente hasta el cambio de pendiente donde ocurre la evolución del medio; no obstante, luego de realizar la inversión del potencial se observó el pico de oxidación del mercurio lo que confirmó indirectamente la reducción de éste. Tal resultado puede atribuirse a que la reacción de reducción del mercurio está solapada con la evolución del medio. También se observó que con el aumento progresivo del potencial de inversión hasta -1,14 V vs SCE se acentúa el pico de oxidación de mercurio, mientras que un mayor aumento de tal potencial conlleva a que el pico de oxidación del mercurio sea cada vez más tenue, lo que indica que bajo tales condiciones prevalece la evolución del medio. De aquí se concluye que -1,14 V vs SCE es el potencial que favorece la mayor reducción de mercurio.

De las curvas cronoamperométricas para diferentes velocidades de agitación se obtuvieron las voltamperometrías de corriente muestreada (Figura 2), con tiempo de muestreo de 35 ms. Se observa el aumento de la corriente con el incremento del potencial aplicado en el intervalo estudiado; además, se aprecia que a valores cercanos a  $-1,0$  V vs SCE hay un cambio en la pendiente de la curva que se asocia al inicio de la reducción del mercurio. Posteriormente, se presenta otro cambio en la pendiente entre  $-1,1$  y  $-1,2$  V vs SCE, en donde se favorece en mayor medida la reducción del mercurio (II), aunque también se puede presentar la evolución del medio. A potenciales más negativos que  $-1,2$  V vs SCE se observa otro cambio de pendiente que favorece a la evolución del medio en la cual la reducción de mercurio queda en un segundo plano. De aquí se establece que la velocidad de rotación más adecuada para la reducción del mercurio (II) es 100 rpm, porque a esta agitación se genera la mayor densidad de corriente para la deposición de mercurio metálico en el electrodo rotatorio. Además la densidad de corriente donde se tiene un proceso controlado por difusión corresponde a  $0,385$  mA/cm<sup>2</sup> (41,54 mA).

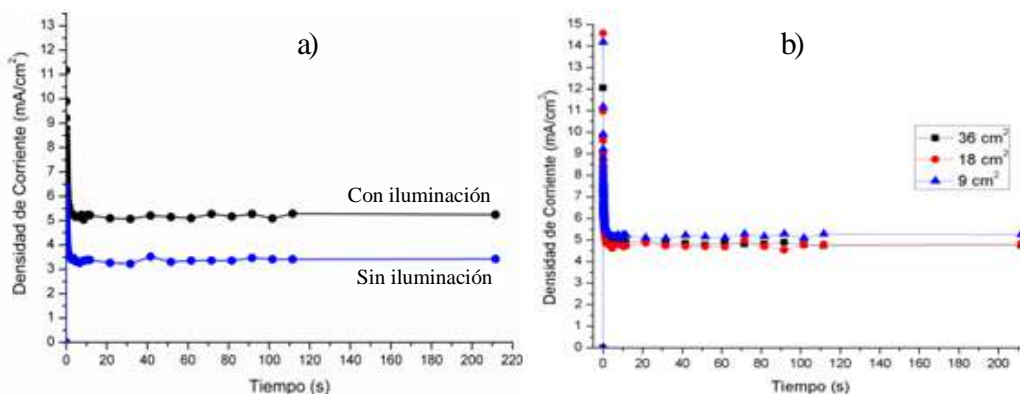


**Figura 2.** Voltamperometrías de corriente muestreada para el compartimiento catódico.

### 3.2.2 Condiciones de operación en el compartimiento anódico.

Para comprobar que la iluminación del ánodo genera una fotocorriente, se hicieron dos pruebas cronoamperométricas sobre el ánodo recubierto con TiO<sub>2</sub>-N, con y sin iluminación, bajo las condiciones de operación del compartimiento anódico del reactor, imponiendo un potencial de  $1,15$  V vs SCE, que corresponde al de la oxidación de cianuro establecido en un estudio de microelectrólisis previo [3]. En la Figura 3(a) se muestran tales cronoamperogramas, se observa que el ánodo recubierto con TiO<sub>2</sub>-N bajo iluminación presenta mayor densidad de corriente que sin iluminación, aunque esta diferencia ( $2$  mA/cm<sup>2</sup>) es pequeña, se comprueba el comportamiento fotoactivo de este material sobre el sustrato, con lo cual se genera un proceso fotoelectroquímico en el reactor. Además se realizaron otras pruebas cronoamperométricas con el fin de evaluar la corriente a diferentes áreas y comprobar que la densidad de corriente se mantiene estable con la variación de las áreas, los resultados se presentan en la Figura 3(b). Se observa que el valor de la densidad de corriente para las tres áreas ( $9$ ,  $18$  y  $36$  cm<sup>2</sup>) permanece estable en un valor cercano a

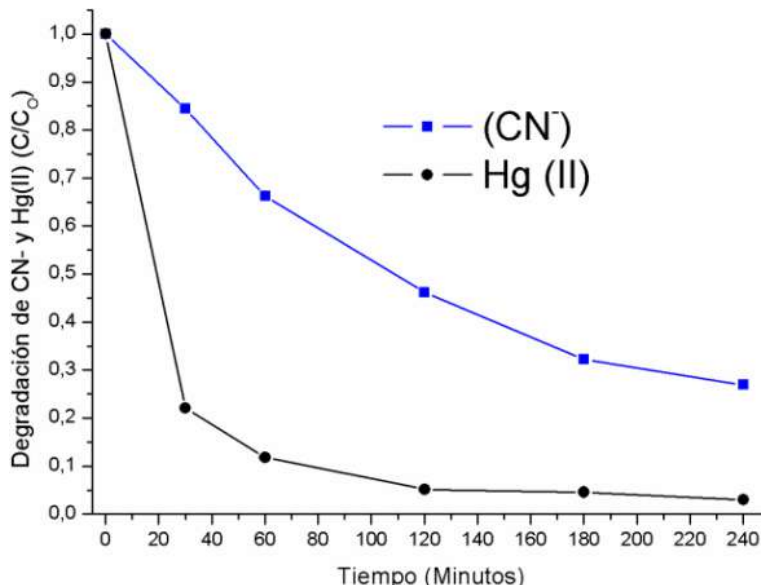
5 mA/cm<sup>2</sup>. De estas curvas se establece que la densidad de corriente necesaria para llevar a cabo la oxidación de cianuro en la solución es 5,25 mA/cm<sup>2</sup>, que corresponde a la mayor condición energética para las áreas trabajadas, relacionada con un área anódica de 9 cm<sup>2</sup>.



**Figura 3.** Cronoamperogramas para el ánodo: Efecto de la iluminación (a) y del área (b).

### 3.3 Evaluación del rendimiento del reactor fotoelectroquímico

En la Figura 4 se presentan las curvas cinéticas de degradación de cianuro y mercurio (II). Se observa una cinética más rápida para la reducción de mercurio, alcanzándose la remoción de casi el 80% del metal en solo 30 minutos. A partir de tal tiempo la cinética disminuye notablemente, necesitando de 30 minutos más para llegar al 90% de reducción de mercurio (II). Finalmente, se logró remover el 97% del mercurio luego de 4 horas. En cuanto a la oxidación de cianuro, aunque la cinética es más lenta, hay que tener en cuenta que la concentración molar de esta especie es 20 veces mayor que la del mercurio. Luego de 4 horas, se logra degradar el 73% de cianuro, no obstante, la eficiencia en el compartimiento anódico realmente es cercana o igual al 100%, pero dado que la membrana de intercambio iónico permite la migración del ion CN<sup>-</sup> proveniente del compartimiento catódico, la concentración de dicho anión es aumentada en el anolito. Esto se infiere teniendo en cuenta el balance global de cianuro en el reactor, dado que en el catolito la concentración de cianuro disminuyó de 520 a 376 ppm. Por otro lado, se observó que los potenciales anódico y catódico aumentaron progresivamente, obedeciendo a la ley de Nernst al ir disminuyendo el reactivo y aumentando el producto. Los aumentos de los potenciales en los electrodos anódico y catódico favorecen la evolución del medio, lo cual explica la disminución de las cinéticas de las reacciones.



**Figura 4.** Curvas cinéticas de remoción fotoelectroquímica de CN<sup>-</sup> y Hg(II) en el reactor

#### 4 AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a COLCIENCIAS por la financiación de esta investigación, a través del proyecto titulado “Remoción de cianuro y mercurio presentes en los efluentes de la minería del oro mediante fotoelectrólisis”, código Colciencias: 1102-521-28875 y Código UIS: 9416.

#### 5 CONCLUSIONES

A partir del estudio teórico de varios reactores electrolíticos, se seleccionó el reactor de cilindro rotatorio (RCE) para su adaptación al proceso fotoelectroquímico, teniendo en cuenta sus ventajas tales como distribución homogénea de corriente y potencial a lo largo del mismo, eficiencia en procesos electrolíticos de reducción de iones metálicos y facilidad de irradiación de los fotoánodos a través de una pared transparente en el reactor.

En el estudio electroquímico a nivel macroelectrolítico se determinaron y validaron las condiciones adecuadas para llevar a cabo la fotoelectrólisis de una solución cianurada de mercurio en el reactor construido. Tales condiciones fueron: Potenciales anódico y catódico de 1,15 y -1,14 V vs SCE, respectivamente, densidades de corriente en ánodo y cátodo de 5,25 y 0,385 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente y relación de áreas catódica/anódica de 13,6.

Al aplicar las condiciones energéticas establecidas en el estudio macroelectrolítico, se obtuvo un buen rendimiento en cada compartimiento del reactor, 73% de remoción de cianuro para el anódico y 97% para el catódico en 240 minutos de duración.

## 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Contreras, R., Pinzón, J.M., “Propuesta de manejo integrado del mercurio en el proceso de amalgamación en Vetas y California (Departamento de Santander, Colombia)”, Lima-Perú, Jornada internacional sobre el impacto ambiental del mercurio utilizado por la minería aurífera artesanal en Iberoamérica, 2001.
2. López, G., Vargas, A., Gutiérrez, M., Ramírez, R. “Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con  $\text{TiO}_2$ ”. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, Vol. 27, No. 1, pp. 75-84, 2011.
3. Ardila, F., Fuentes, S., “Estudio electroquímico de la degradación de cianuro con luz visible utilizando películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno”, Trabajo de grado, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2012.
4. Castellanos, E.L., Rey, M.L., “Obtención de fotoánodos de N- $\text{TiO}_2$  con actividad fotocatalítica con luz visible para su uso en la reducción fotoelectrocatalítica de mercurio”. Trabajo de grado, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2012.