

PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ÓXIDO DE ALUMINIO (Al_2O_3) A PARTIR DE UNA SOLUCIÓN PROCEDENTE DE CHATARRA DE ALUMINIO

J. C. García-Mayorga^{1,*}, G. Urbano-Reyes¹, M. A. Veloz-Rodríguez¹, V. E. Reyes-Cruz¹,
J. A. Cobos-Murcia², J. Hernández-Ávila¹

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^bConsejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP 03940, México

* Autor de correspondencia: carlos931029@gmail.com

RESUMEN

La alúmina (Al_2O_3) u óxido de aluminio es considerada una cerámica avanzada termodinámicamente estable, presenta una alta dureza, resistencia al desgaste y tiene una elevada estabilidad a altas temperaturas. En este trabajo se presenta un estudio electroquímico a partir de las técnicas de voltamperometría cíclica, cronoamperometría e espectroscopia de impedancia electroquímica para la obtención de alúmina, partiendo de chatarra de aluminio como materia prima. El estudio fue llevado a cabo en un medio ácido utilizando placas de aluminio como electrodo de trabajo, en el cual se utilizó NH_4OH para ajustar el pH a 3.6, evitando la formación de especies de sulfato de sodio como la Thenardita (Al_2SO_4). Los resultados mostraron que la obtención de algunos depósitos ocurre a potenciales lo suficientemente catódicos (≥ -1.9 V). Las especies que están presentes en los depósitos son principalmente óxido de aluminio cristalino (Al_2O_3) e hidróxido de aluminio de baja cristalinidad, como la $[Al(OH)_3]$. Mientras que en los potenciales de -2.2 y -2.3 V, es donde se presenta un mayor porcentaje de la fase cristalina de alúmina (Al_2O_3), que no se encuentra pura, ya que también existe presencia de hidróxido de aluminio (Bayerita).

Palabras Clave: α -alúmina, reciclado de aluminio, residuos, chatarra de aluminio, electrogeneración de bases.

1. INTRODUCCIÓN

Datos del Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) revelan que al día se consumen 15 millones 400 mil latas, lo que significa que al año se utilizan 10 mil 348.8 millones de latas [1]. Pese a estos números y al hecho de que en México se recolecta cerca del 97% del aluminio generado, menos de la mitad es reciclado en el país y el resto es exportado generalmente a EEUU, en donde es transformado y posteriormente regresa en forma de otros productos con un valor agregado [2].

Por otra parte, el óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) es una cerámica avanzada que combina propiedades como dureza, operación a altas temperaturas y buen aislamiento eléctrico, lo cual hacen de este un material útil para un amplio rango de aplicaciones como material refractario, abrasivo, herramientas de corte, empaquetador en circuitos integrados, soportes catalíticos, adsorbentes y como material biocompatible [3]. Existen diversas formas de alúmina conocidas como especies predecesoras. Estas formas son denominadas a partir de letras griegas ($\alpha, \gamma, \delta, \eta, \theta, \kappa$ y χ), cada una de estas conlleva una estructura cristalina diferente siendo la forma α , la última forma alcanzada a partir de la

descomposición térmica (termodinámicamente más estable) con un sistema cristalino hexagonal compacto [4].

Los métodos más comunes para la obtención de este material son el hidrotérmico, descomposición térmica, combustión, CVD (Chemical Vapor Deposition) y por láser. Generalmente estos procesos requieren del uso de altas temperaturas ya que el proceso en sí, en diversas ocasiones genera especies predecesoras y estas deben ser calcinadas para alcanzar la forma final más estable (α -alúmina). Además de que algunos de estos procesos implican también la implementación de equipos y reactivos costosos [5-7].

La electroquímica se ha posicionado como una ciencia alternativa en la obtención de recubrimientos y polvos metálicos a partir de técnicas como electrogeneración de bases, oxidación anódica, y la síntesis utilizando corriente alterna [8]. Por esta razón, en este estudio se plantea la obtención de alúmina en polvo a partir de una preparación electroquímica, empleando una solución obtenida a partir de la lixiviación de latas de aluminio.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de la solución de aluminio

Para la obtención de la solución electrolítica, las latas utilizadas fueron previamente cortadas, utilizando únicamente el cuerpo de la lata debido a que la presencia de metales tales como Mg, Mn, Fe y Cu son menores [9]. Posteriormente fueron lavadas con jabón y una lija con el fin de retirar la pintura y lacas, facilitando así su disolución. La lixiviación fue llevada a cabo por medio de una solución básica (2.8 $MNaOH$), esto con la finalidad de atacar más fácilmente el aluminio y mantener los demás metales de aleación insolubles para ser retirados por medio de filtración. Se agregó una solución ácida (6M H_2SO_4) a la solución filtrada con el fin de neutralizar el exceso de hidróxido y precipitar el aluminio en forma de $Al(OH)_3$, para posteriormente ser lavado por medio de centrifugado. Por último, se agregó más solución de ácido sulfúrico (6M H_2SO_4 ,) hasta disolver completamente el precipitado blanco. El pH fue ajustado a 3.6 con la adición de hidróxido de amonio [$Al(OH)_3$].

2.2 Celda electroquímica

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos con un volumen de solución de 25 ml. Se utilizó una malla de Ti recubierta con Ru como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia. Los valores de potencial fueron reportados con respecto a SCE. Para el electrodo de trabajo (cátodo) se utilizó placas de aluminio no aleado, con una pureza de 99%. Previo al estudio, los electrodos son decapados para poder trabajar con aluminio puro en la interfase. Como electrolito se utiliza la solución preparada con chatarra de aluminio a pH de 3.6. No fue necesario el burbujeo de la solución debido a que se pretende depositar aluminio y generar un óxido (Al_2O_3), favorecido por la presencia del oxígeno disuelto en la solución o a partir de la reacción del aluminio depositado en el cátodo con el agua. Para el estudio electroquímico se aplicó la técnica de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, utilizando un potenciostato de la marca PAR modelo 263A. Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo agitación. Los voltamperogramas se iniciaron a partir del potencial de circuito abierto (OCP) con una velocidad de barrido de 15 mV s^{-1} a diferentes potenciales de inversión catódica.

A partir de los procesos observados durante el estudio voltamperométrico se establecieron los potenciales para el estudio cronoamperométrico y el estudio por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio voltamperométrico

En la figura 1 se muestran los voltamperogramas obtenidos en ambas direcciones tanto anódica como catódica, en un intervalo de potenciales establecidos entre 1.2 V a -2.5 V, que se iniciaron y finalizaron en el OCP (450 ± 10 mV), a una velocidad de barrido de 15 mV/s

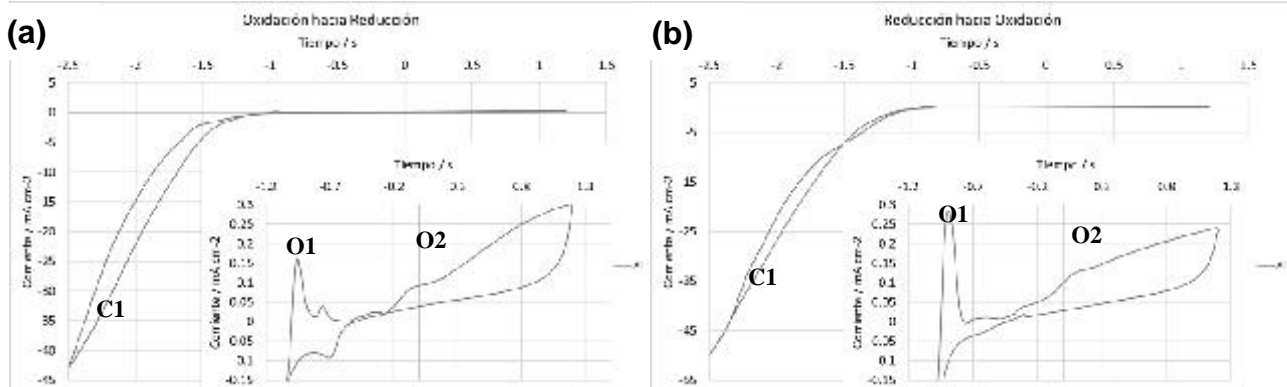


Figura 1. Voltamperogramas obtenidos sobre electrodos de aluminio en dirección: a) catódica y b) anódica, en una solución de aluminio a pH 3.6.

La comparación de los voltamperogramas en ambas direcciones (figura 1a y 1b) permite observar que los procesos de oxidación y reducción, son muy similares. En ambos voltamperogramas se observa que el proceso de reducción (C1) es muy amplio, el cual inicia en aproximadamente -1.0 V y se mantiene hasta el punto de inversión, mientras que el proceso de oxidación O1 (ver recuadro, figura 1a y 1b) se encuentra a un potencial aproximado de -0.9 V. Estos procesos fueron asignados a la reducción (C1) y oxidación (O1) de aluminio depositado sobre el electrodo de trabajo. Sin embargo, se observa que tanto el proceso de reducción C1, y más aún, el de oxidación O1 (ver recuadro), es mayor el valor de la corriente cuando el sentido del barrido es hacia la dirección catódica (Figura 1b). Esto indica que se encuentra favorecido un mayor depósito de aluminio sobre el electrodo cuando el barrido se inició hacia la dirección catódica. De acuerdo con un estudio termodinámico previo, el cual no se muestra aquí, se espera la obtención de aluminio metálico (Al^0) a potenciales muy catódicos.

Por otra parte, cuando el barrido de potencial comienza en dirección anódica, se observa un proceso de oxidación O2 muy amplio (ver recuadro de la figura 1a y 1b), en el cual la corriente anódica se incrementa gradualmente. Este proceso de oxidación se atribuye a la oxidación y pasivación de la superficie del electrodo de aluminio, lo cual desfavorece la generación de las especies de aluminio Al^0/Al^{3+} .

3.2 Estudio cronoamperométrico

Para realizar el estudio cronoamperométrico se seleccionó un intervalo de potenciales catódicos que van desde -1.8 hasta -2.6 V (figura 2) para observar el comportamiento de la corriente y la obtención de una especie insoluble de aluminio precipitada en la solución o depositada sobre el electrodo.

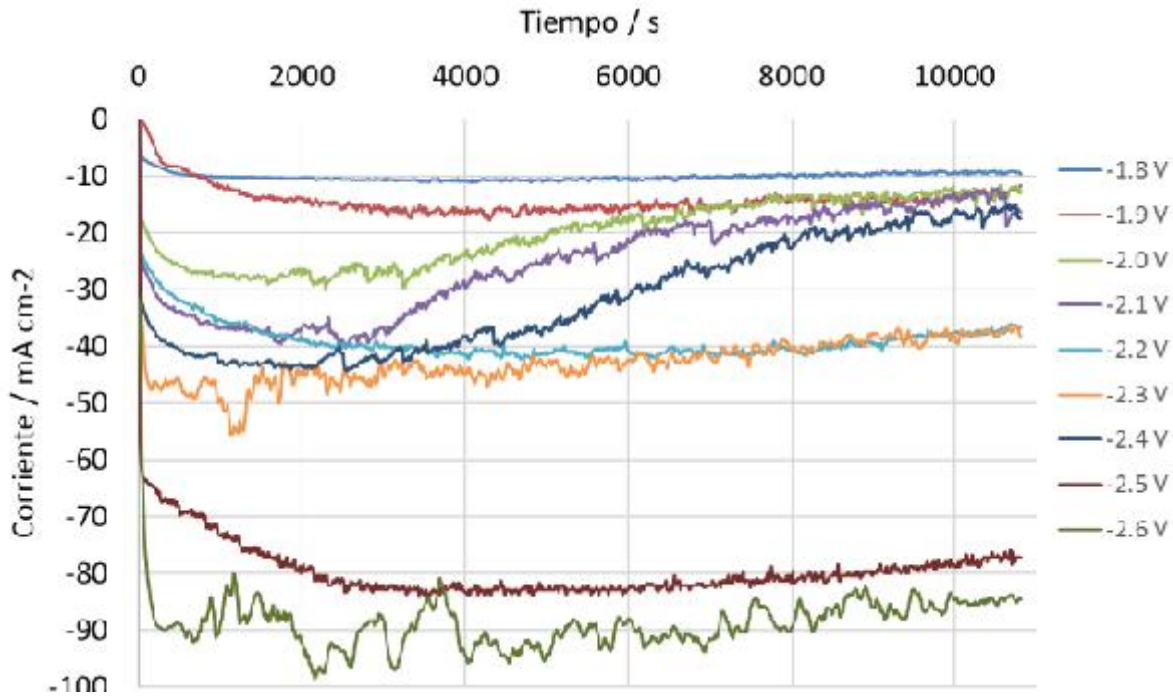


Figura 2. Transitorios potencioestáticos obtenidos sobre electrodos de aluminio durante 3 horas en una solución de aluminio a pH 3.6.

Los transitorios potencioestáticos observados en la figura 2, muestran que a potenciales de -1.8 las corrientes correspondientes presentan un comportamiento muy estable casi sin cambio. Mientras que a -1.9 V la corriente comienza a incrementarse, haciéndose más catódica. A los potenciales impuestos de -2.0 a -2.1 estos presentan un cambio muy pronunciado de la pendiente en la corriente, lo cual podría ser atribuido al depósito de una especie insoluble que satura la superficie del electrodo y la hace más resistiva. A los potenciales de -2.2 y -2.3 V, las corrientes presentan nuevamente un comportamiento muy estable pero con una corriente catódica ligeramente mayor los anteriores. A un potencial de -2.4, el comportamiento de la corriente es semejante al de los potenciales de -2.0 a -2.1. A partir de potenciales de -2.5 y -2.6, la corriente catódica presenta un incremento muy importante, el cual es favorecido por la reacción de evolución de hidrógeno.

La figura 3 muestra a la superficie de los electrodos de aluminio después de la imposición de los potenciales catódicos analizados. En los potenciales de -1.8 y -1.9 V, se observa la generación de una especie de aluminio depositada sobre el electrodo muy limitada. Mientras que a partir de los potenciales de -2.0 y -2.4V, la presencia de un depósito sobre el electrodo fue más evidente. A potenciales de -2.5 V y -2.6V, los electrodos presentaron una cantidad menor de depósito debido a la reacción de evolución de hidrógeno, que muestran una interferencia al proceso. De esta manera, se determinó que la cantidad de los depósitos sobre los electrodos muestran una relación directa con el comportamiento de la corriente en los transitorios potencioestáticos de la figura 2.

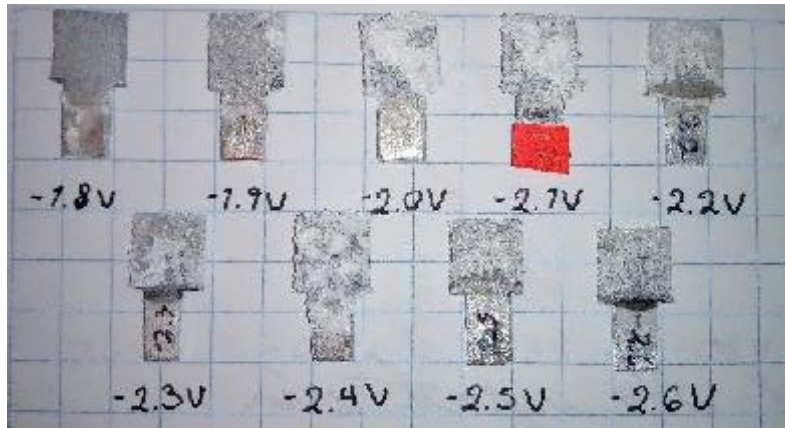


Figura 3. Depósitos obtenidos sobre electrodos de aluminio a diferentes potenciales impuestos durante periodos de 3 horas, empleando una solución de aluminio a pH 3.6.

Es importante mencionar que los depósitos que se observan sobre los electrodos de aluminio, en apariencia no pertenecen a aluminio metálico. Sin embargo, esto ya estaba previsto al considerar que el aluminio metálico puede ser transformado espontáneamente a un óxido [10] o un hidróxido en presencia de un medio acuoso o cambio de pH interfacial por la reducción del medio, de acuerdo con las siguientes reacciones propuestas:



Con el fin de identificar las especies de aluminio que están presentes en los depósitos sobre los electrodos de aluminio, estos se analizaron por difracción de rayos X (DRX).

3.3 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

La figura 4 muestra los difractogramas obtenidos por DRX sobre los depósitos en los electrodos de aluminio, a los potenciales de -2.2 y 2.3 V (figura 4a y 4b, respectivamente), donde se identificó una especie de óxido de aluminio cristalina de Al_2O_3 ; además de Bayerita que es una especie amorfa. La Tabla 1 muestra el porcentaje de las especies obtenidas en ambos potenciales impuestos utilizando el software Match versión 1.11, donde se muestra una mayor presencia de la especie cristalina de Al_2O_3 (52.3 y 54.7 %, respectivamente), al parecer corindón. En el resto de los potenciales, a excepción de -1.8 y -1.9 donde sólo se pudo identificar el sustrato de aluminio, se identificó principalmente la especie de hidróxido de aluminio correspondiente a la Bayerita. Estos resultados muestran que es posible obtener especies de óxido (Al_2O_3), tanto como de hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$), si se controla el potencial impuesto en cierto valor.

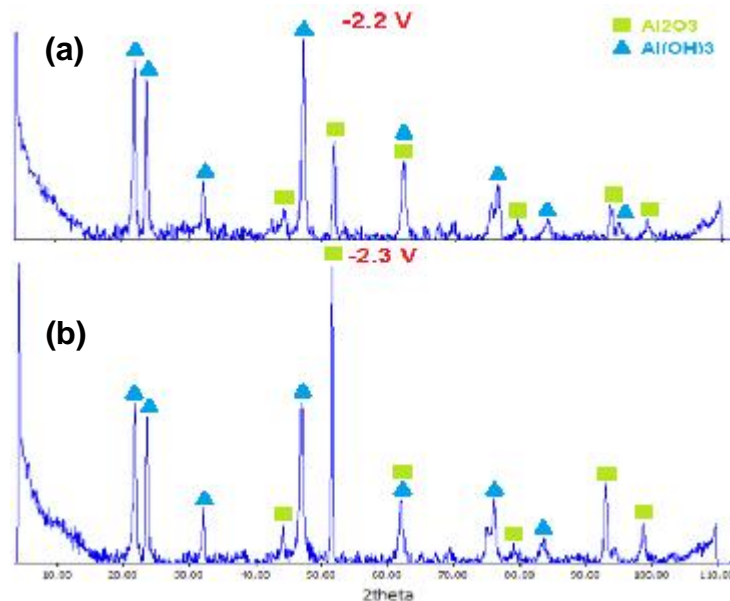


Figura 4. Difractogramas obtenidos sobre los depósitos en los electrodos de aluminio a potenciales impuestos de: a) -2.2 y b) -2.3 V.

Tabla 2. Porcentaje de las especies obtenidas sobre los depósitos en los electrodos de aluminio a dos potenciales impuestos.

| Especie | -2.2 V | -2.3 V | Ficha PDF |
|--------------------------------|----------------|--------|-------------|
| | Porcentaje (%) | | |
| Al ₂ O ₃ | 52.3 | 54.7 | 00-085-1337 |
| Al(OH) ₃ | 33.1 | 31.4 | 00-077-0250 |

3.4 Análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Para complementar el estudio, se analizaron los potenciales anteriores a partir de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para caracterizar mejor el sistema y conocer el comportamiento de la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia con respecto a la variación del potencial. Las condiciones para el estudio por EIS fueron: 50 mV de amplitud, el intervalo de frecuencias de 100 kHz a 100 mHz, 3 ciclos de integración y 7 puntos por década. Debido a que el estudio por EIS debe ser llevado a cabo en un régimen estacionario, se impuso el potencial de estudio a corriente directa durante 15 minutos previos a la medición de impedancia (sin abrir el circuito).

En la figura 5 se muestra el gráfico de la resistencia a la transferencia de carga según se aumenta el potencial (figura 5a), así como el gráfico del comportamiento de la capacitancia contra el potencial (figura 5b). Un análisis teórico en principio indica que la resistencia debe disminuir conforme aumenta el potencial, de manera exponencial. La resistencia a la transferencia de carga es inversamente proporcional a la rapidez con la cual se lleva a cabo la reacción y proporciona información acerca del

mecanismo de reacción que podría indicar el motivo por el cual en los potenciales de -2.2 y -2.3 V se favorece la obtención de una especie de óxido de aluminio en comparación con los otros.

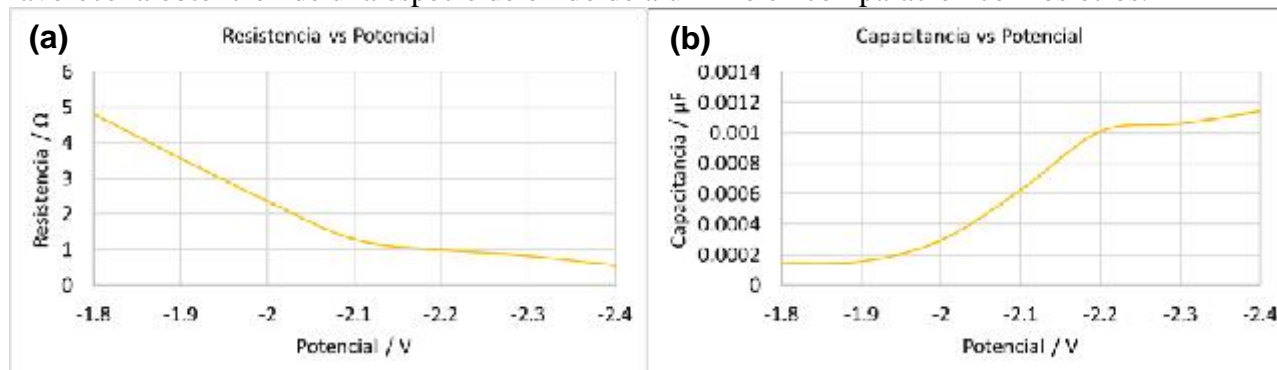


Figura 5. Gráficos obtenidos a partir de las pruebas de EIS de la: a) resistencia y b) capacitancia sobre los electrodos de aluminio a los diferentes potenciales estudiados, en una solución de aluminio a pH 3.6.

En el gráfico de la resistencia (figura 5a), se aprecia un pronunciado cambio de pendiente a partir de un potencial de -2.1 V hacia potenciales más catódicos y manteniéndose casi constante hasta -2.3 V. El gráfico de la capacitancia (figura 5b) muestra un comportamiento similar en estos potenciales, al observarse un cambio de pendiente, lo que respalda al gráfico de la resistencia. Es muy probable que este cambio en ambas pendientes indica un cambio en el mecanismo de reacción, que podría indicar el motivo por el cual en los potenciales de -2.2 y -2.3 V se favorece la obtención de una especie de óxido de aluminio, en comparación con los otros potenciales.

4. CONCLUSIONES

Se pudo determinar que algunas especies de aluminio depositadas sobre los electrodos, ocurre a potenciales lo suficientemente catódicos (≥ -1.9). Además de que a potencias de -2.0 a -2.4 V es donde aparece mayor cantidad de depósito. En los potenciales de -2.5 y -2.6 V los depósitos se vieron limitados por una alta evolución de hidrógeno. Se determinó también que las especies presentes en los depósitos sobre los electrodos, pertenecen a especies de óxido de aluminio cristalino (Al_2O_3) e hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) amorfo. En los potenciales de -2.2 y 2.3 V, es donde un mayor porcentaje de la fase cristalina de Al_2O_3 fue obtenida, 52.3 y 54.7 %, respectivamente. Se evitó la formación de una especie diferente de aluminio, como la thenardita (Na_2SO_4) al utilizar NH_4OH para ajustar el pH. Los resultados obtenidos a partir de EIS permiten identificar la región en la cual existe un cambio en el mecanismo de reacción el cual puede estar asociado a la formación del óxido de aluminio cristalino sobre la Bayerita.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al AACTyM-UAEH por brindar su apoyo y la disponibilidad de los equipos e instalaciones para realizar los experimentos. J. C. García-Mayorga quiere agradecer al CONACyT por la beca otorgada para realizar sus estudios de Maestría en Ciencias de los Materiales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Sánchez: El financiero, México, 2014.
- [2] J. G. Soro: Veo Verde, México, 2013.

- [3] D. Karen: School of doctoral studies of the EU, 2010, pp. 109-114.
- [4] K. Wefers and C. Mirsa: Alcoa Laboratories, 1987.
- [5] L. Wojciech: The American ceramic society, 2010, vol. 93, pp. 399-412.
- [6] K. Inoue, M. Hama, Y. Kobayashi, Y. Yesuda and T. Morita: ISRN Ceramics, 2013, vol. 2013, pp. 5.
- [7] P. Wong and M. Robinson: American Ceramic Society, 1970, pp. 617-621
- [8] T. Helen and K. Vishnu: American chemical society, 2000, vol. 12, pp. 1195-1204.
- [9] W. Hosford and J. Duncan: Scientific American Inc., 1994.
- [10] E. Meyer: Chemistry of hazardous materials prentice hall, 1997, pp. 156-184.