

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA REDUCCIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO SOBRE ALEACIONES UTILIZADAS EN LA INDUSTRIA JOYERA

RESUMEN

En este artículo se muestra el resultado del estudio potenciodinámico y potencioestático del proceso de reducción del peróxido de hidrógeno sobre aleaciones de oro 18, 24 kilates, cobre electrolítico y plata 1000, tanto en condiciones aireadas como desaireadas. Se utilizaron concentraciones de 0.95 y 5M H₂O₂. Dichas concentraciones se fijaron con el fin de evaluar altas y bajas concentraciones utilizadas por los artesanos joyeros en el proceso de pulimento químico de joyas.

PALABRAS CLAVES: Peróxido de hidrógeno, pulimento químico, electroquímica.

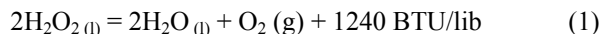
ABSTRACT

In this paper the results of the potentiodynamic and potentiostatic study of hydrogen peroxide reduction on 18 and 24 carat gold, electrolytic copper and silver 1000 are shown, in aerated and deaerated conditions. Concentrations of 0.95 and 5M H₂O₂ were used. Those values were chosen in order to evaluate high and low concentrations used by artisan jewellers in the chemical polishing process of jewellery.

KEYWORDS: *Hydrogen peroxide, chemical polishing, electrochemical*

1. INTRODUCCIÓN

La descomposición del peróxido de hidrógeno para formar oxígeno y agua con la evolución de calor se expresa con la siguiente ecuación:



Los grados comerciales de peróxido de hidrógeno son bastante estables, normalmente pierden menos del 1% de concentración por año. A esta velocidad de descomposición, el calor se disipa fácilmente en los alrededores y el peróxido de hidrógeno permanece a temperatura ambiente. Sin embargo, varios factores pueden aumentar la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno por unidad de tiempo, misma que normalmente es lenta. Los factores primarios que deben ser controlados para impedir un aumento en la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno son la temperatura, la contaminación y el pH. La temperatura de la solución de peróxido de hidrógeno es una variable importante ya que la velocidad de descomposición se duplica aproximadamente por cada 10°C de aumento [1, 3].

La contaminación de las soluciones de peróxido de hidrógeno es una segunda causa principal de la descomposición acelerada, ya que muchos materiales comunes actúan como catalizadores para la reacción de descomposición. La descomposición homogénea se incita por los contaminantes disueltos, tales como álcalis, ácidos fuertes y sales de metales de transición (níquel,

OSCAR FABIÁN HIGUERA COBOS

Ingeniero Metalúrgico, Ms.C
Profesor Auxiliar
Universidad Tecnológica de Pereira
osfahico@utp.edu.co

JOSÉ LUIS TRISTANCHO REYES

Ingeniero Metalúrgico, Ms.C.
Profesor Auxiliar
Universidad Tecnológica de Pereira
josetris@utp.edu.co

romo, cobre, hierro, etc.). La descomposición heterogénea del peróxido de hidrógeno está localizada en la superficie de contaminantes catalíticos sólidos, usualmente metales. El contacto del peróxido de hidrógeno con materiales de construcción impropios (cobre, latón, zinc, acero dulce, etc.) es una causa primaria de la descomposición heterogénea [1,3].

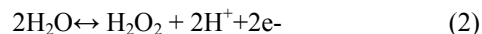
La estabilidad inherente del peróxido de hidrógeno también es afectada por el pH. Normalmente, la estabilidad es mejor en la región del pH neutro. La disminución de estabilidad a un pH menor normalmente no es considerable, pero a un pH más alto ésta se deteriora muy rápidamente y el peróxido de hidrógeno alcalino puede ser muy inestable [5,7].

En este artículo, se analizará el comportamiento catódico del peróxido de hidrógeno al reducirse sobre el cobre electrolítico, plata 1000 milésimas y las aleaciones de oro de 24 y 18 kilates, con el fin de determinar el mecanismo controlante.

2 FUNDAMENTO TEORICO

2.1 Electroquímica de las soluciones de peróxido de hidrógeno [1,3].

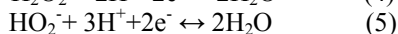
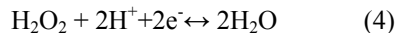
El comportamiento electroquímico de las soluciones de peróxido de hidrógeno, no es tan simple como:



El peróxido de hidrógeno puede actuar, no solamente como un oxidante sino como un agente reductor, acorde a la reacción:



- Reducción con formación de agua.



- Oxidación con formación de oxígeno.

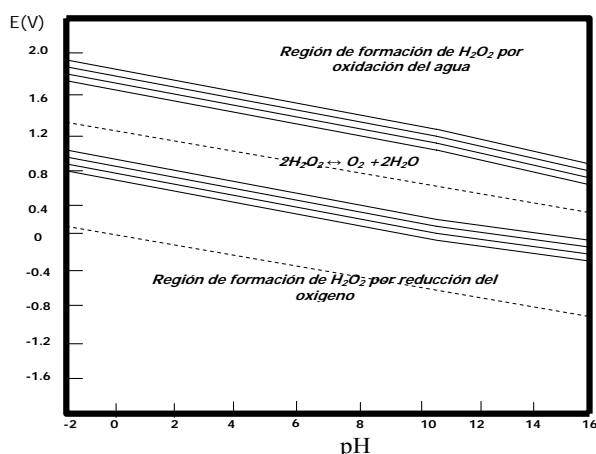
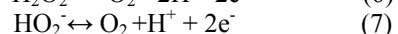
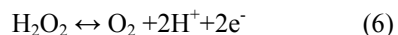


Figura 1. Diagrama Eh-pH para el sistema O_2 - H_2O a 25°C

En la Figura 1 se observa la zona de estabilidad en la cual una solución de peróxido de hidrógeno entra en contacto con una superficie metálica, donde el potencial de electrodo se encuentra en la región de la doble inestabilidad, el H_2O_2 puede descomponerse espontáneamente en agua más oxígeno por la reacción:

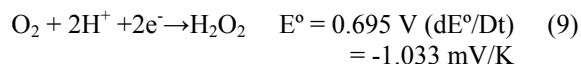


2.2 Mezcla Oxígeno – Peróxido [1,3,4,9]. Aunque el peróxido nunca se encuentra en solución durante la oxidación anódica del agua a oxígeno, esto se puede observar durante la reducción catódica del oxígeno a agua. Aparentemente, el peróxido es un compuesto intermedio en el proceso catódico pero no en anódico debido a la gran dificultad encontrada en el rompimiento del enlace doble de O-O. Estos factores son factores contribuyentes a la irreversibilidad del electrodo de O_2 . Cuando el oxígeno es reducido en un cátodo metálico, las moléculas de oxígeno son adsorbidas sobre la superficie del electrodo con adsorción disociativa.

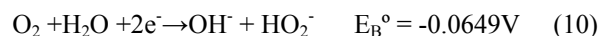
Si la velocidad de transferencia de electrones es mayor que la velocidad de disociación del O_2 a átomos de O adsorbidos, el peróxido será formado como un intermedio estable y el O_2 será reducido por un proceso de 2

electrones. Si, sin embargo la velocidad de disociación del O_2 es mayor que la velocidad de transferencia de electrones, el peróxido no será un producto intermedio y el O_2 será reducido por un proceso de 4 electrones. El valor de la energía de formación de Gibbs del $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$, -134.1KJ/mol.

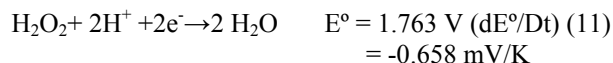
Calculando para la reducción de oxígeno en soluciones ácidas:



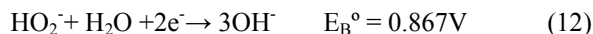
En soluciones alcalinas el valor de $\Delta G^\circ = -67.4 \text{ KJ/mol}$ para el $\text{HO}_2^-(\text{aq})$.



2.3 Mezcla Agua- Peróxido [1,3,4,9]. Calculando los potenciales estándar en la mezcla peróxido- agua en soluciones ácidas.



En soluciones alcalinas

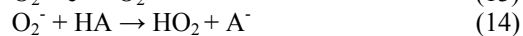


Estos potenciales positivos tan altos sitúan al peróxido en el grupo de los más poderosos agentes oxidantes. No solamente este peróxido es inestable con respecto a la oxidación del agua pero también a su propia oxidación y reducción en ambas soluciones ácidas y alcalinas.

Agentes oxidantes fuertes pueden oxidar el peróxido a O_2 , pero la mezcla $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ tiene altos potenciales que en muchas instancias las especies reducidas del agente oxidante son oxidadas nuevamente a su estado original.

El resultado de este comportamiento es la descomposición del peróxido a O_2 y H_2O .

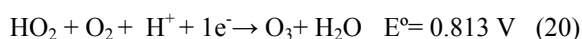
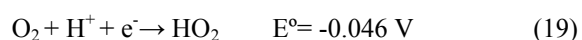
2.4 Ión Superóxido [1, 3, 4, 9]. Cuando el ión superóxido, es formado en solución de cualquiera de las dos formas, heterogéneamente por catodización un electrodo metálico o homogéneamente por radiolisis o fotólisis de una solución alcalina saturada de oxígeno. Esto puede reaccionar con el solvente para formar un radical peroxil.



El cual puede ser reducido a un ión peroxil por transferencia de electrones, $\text{HO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^-$ o reacciona con otro radical como una etapa de cadena rota, $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$. Para estabilizar el ión O_2^- en solución, el segundo paso puede ser grandemente retardado por

cualquiera de los dos por el uso de solventes aproticos o sistemas de sales fundidas o por adición de surfactantes a la solución acuosa. La capa adsorbida porosa de surfactante sobre la superficie del electrodo inhibe fuertemente la reacción entre protones y los radicales aniónicos para minimizar la disponibilidad de protones.

Los potenciales estándar de un número de otras mezclas que envuelven los radicales HO_2 y O_2^- .



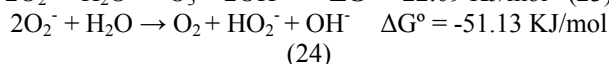
En soluciones ácidas, el radical perihidroxil no es solamente inestable con respecto a la descomposición del ozono.



Pero también con respecto a la descomposición a oxígeno



Sin embargo, en soluciones alcalinas, el ión O_2^- es mucho más estable:



Estos resultados indican que la descomposición del radical HO_2 o el ión O_2^- sigue un camino a peróxido y O_2 en lugar de ozono.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este estudio se utilizaron reactivos grado analítico. Se usó H_2O_2 al 35% de pureza. Los experimentos de polarización catódica fueron realizados tanto a condiciones aireadas como desaireadas. Las condiciones de desaireación se obtuvieron inyectando nitrógeno grado analítico a la solución, con el fin de minimizar el oxígeno disuelto y analizar el comportamiento catódico del H_2O_2 . Además, se estudio el comportamiento catódico en soluciones aireadas en presencia de H_2O_2 con el fin de evaluar el aporte del oxígeno en la cinética del proceso de reducción del H_2O_2 . Las pruebas de polarización se realizaron tanto a 25°C como a 85°C con el fin de evaluar

el efecto de la temperatura sobre la cinética de reducción del H_2O_2 sobre cada sustrato en estudio. Estas temperaturas se fijaron tomando como base el rango de trabajo de los artesanos joyeros al realizar el proceso de pulimento químico de joyas con cianuro y peróxido de hidrógeno. Todas las soluciones de peróxido de hidrógeno fueron preparadas utilizando agua destilada. Para las pruebas electroquímicas se utilizó un bipotenciostato AFCBP1 análogo de alta calidad que ofrece beneficios en la adquisición digital de datos.

Las composiciones de las aleaciones de oro de 18, 24 kilates, plata 1000 milésimas y cobre electrolítico utilizadas en este estudio son mostradas en la Tabla 1. La composición química fue confirmada por análisis químicos usando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer y por microscopia electrónica de barrido y técnicas difractométricas.

| MUESTRA | ORO (%) | PLATA (%) | COBRE (%) |
|----------------|---------|-----------|-----------|
| ORO 24 KILATES | 99.75 | 0.12843 | 0.13157 |
| ORO 18 KILATES | 82.2 | 11.4842 | 6.3158 |
| PLATA 1000 | ----- | 100 | ----- |
| COBRE | ----- | ----- | 98.49 |

Tabla 1 Composición química aleaciones utilizadas en este estudio.

Para la fabricación de los electrodos, se fundieron barras de cada aleación de diámetro 8 mm y se cortaron cilindros de 6 mm de altura. Posteriormente se soldaron con soldadura de plata a una matriz de cobre y se recubrieron con teflón, con el fin de obtener discos de cada material de 8 mm de diámetro. Un electrodo de calomel saturado se usó como electrodo de referencia, y un electrodo de platino se utilizó como contra electrodo.

Las condiciones experimentales generales fueron:

- Área superficial de los discos de prueba: 2.011cm²
- Velocidad de rotación del disco. 0 y 450 rpm.
- Concentración de H_2O_2 : 0.95 y 5M aireadas y desaireadas.
- Temperaturas de 25 y 85 ° C.
- La velocidad de barrido fue de 5 mV/s
- Rango de barrido fue 0 a -1000 mV en la dirección catódica.

Con las técnicas de polarización catódicas se evaluó el comportamiento catódico del H_2O_2 al entrar en contacto con las diferentes superficies metálicas en estudio.

4. RESULTADOS [2, 6, 8]

4.1 Efecto de la agitación. Se realizaron pruebas de reducción del peróxido de hidrógeno sobre de cada aleación, utilizando diferentes concentraciones de cianuro

a 0 y 450 rpm con el fin de evaluar la influencia de la agitación en el comportamiento catódico del H₂O₂ sobre las aleaciones en estudio. Además, se analizó la influencia de la agitación en la reducción del peróxido de hidrógeno variando la temperatura con el propósito de evaluar su influencia en el mecanismo controlante del proceso.

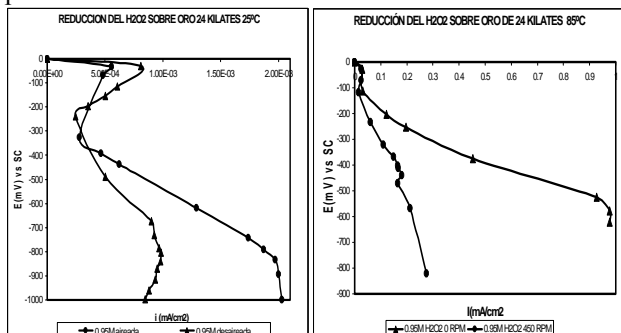


Figura 2. Efecto de la agitación sobre la reducción del H₂O₂ sobre oro de 24 kilates a 25 y 85°C.

Se muestra claramente que la reducción del peróxido de hidrógeno y del oxígeno es un proceso electroquímico complejo debido a la naturaleza del material del electrodo. En la Figura 2 se observa que la agitación no muestra a temperatura ambiente una marcada influencia sobre la apariencia de la curva de reducción del peróxido de hidrógeno. Se observa que la reducción del peróxido de hidrógeno se da en un proceso de 3 etapas. A potenciales entre 0 y -300 mV se presenta la formación del ión peróxido acorde a la reacción: [1,2,8]



Posteriormente, el ión peróxido es reducido para la formación de agua u oxidado para la formación de oxígeno, según, si el potencial del electrodo se sitúa en la zona de doble inestabilidad del peróxido de hidrógeno. Posteriormente, se observa cómo se produce una pequeña reducción del oxígeno formado de la descomposición del peróxido de hidrógeno a altas temperaturas.

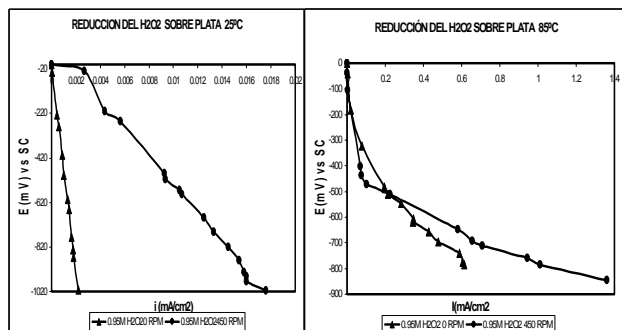


Figura 3. Efecto de la agitación sobre la reducción del H₂O₂ sobre plata 1000 milésimas a 25 y 85°C.

En la Figura 3 se observa el comportamiento complejo de reducción del peróxido de hidrógeno sobre un electrodo de plata 1000 milésimas. Las curvas no son ondas

simples que representan una transferencia directa de 4 electrones a temperatura ambiente. A potenciales en el rango de -200 mV presenta un mecanismo de reducción diferente que a potenciales superiores de -300 mV. Un camino de reducción incluye una transferencia de 2 electrones que puede coexistir con un camino de 4 electrones. La reducción del peróxido de hidrógeno sobre el electrodo de plata no muestra la curva típica de formación de HO₂⁻ a potenciales entre 0 y -100 mV. Se observa como la agitación presentó una mayor influencia en la reducción del H₂O₂ aumentando ligeramente la densidad de corriente en todo el intervalo de estudio, aunque el aumento no fue significativo.

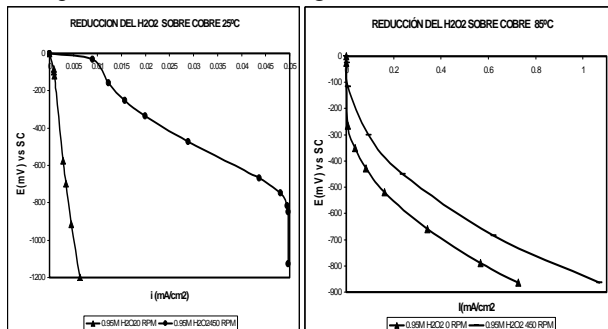


Figura 4. Efecto de la agitación sobre la reducción del H₂O₂ sobre cobre electrolítico a 25 y 85°C.

En la Figura 4 se observa un comportamiento muy similar al obtenido en la reducción del peróxido de hidrógeno sobre el electrodo de plata (Figura 2), aunque se observa a 450 rpm que a potenciales por encima de -800 mV se presentó una tendencia a formar una corriente límite que esta limitada por la evolución del hidrógeno.

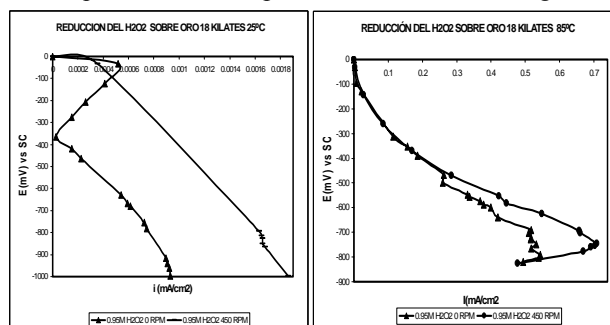


Figura 5 Efecto de la agitación sobre la reducción del H₂O₂ sobre oro 18 kilates a 25 y 85°C.

En la Figura 5 se muestra claramente que la reducción del peróxido de hidrógeno y del oxígeno es un proceso electroquímico complejo debido a la naturaleza del material del electrodo. Se observó que la agitación a temperatura ambiente inhibe la primera etapa de reducción del peróxido a HO₂⁻. A altas temperaturas no se observó una marcada influencia en la reducción del peróxido. El comportamiento de la reducción del peróxido sobre oro de 18 quilates es muy similar al comportamiento sobre oro 24 kilates. Se observó una cinética mas lenta del orden de 10⁻³ en la reducción del

peróxido sobre el oro y sus aleaciones que sobre la plata y el cobre, que es del orden de 10^{-2} .

4.2 Efecto de la temperatura. Se realizaron pruebas de reducción del peróxido de hidrógeno sobre cada aleación a temperatura ambiente y a 85°C para evaluar el efecto de la temperatura sobre la cinética del proceso de reducción del H_2O_2 .

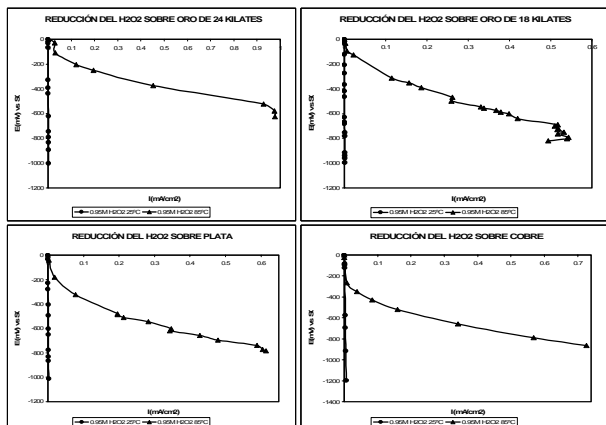


Figura 6 Efecto de la temperatura sobre la reducción del H_2O_2 sobre oro 24, 18 kilates, plata y cobre.

En la Figura 6 se observa un gran efecto de la temperatura sobre la cinética del proceso ya que se obtuvieron densidades de corriente a 85°C del orden 10^{-1} mientras a 25°C las densidades de corriente fueron del orden de 10^{-3} para el oro de 24 y 18 kilates y del orden de 10^{-2} para el cobre y la plata. A altas temperaturas se observa un comportamiento muy similar en la reducción del peróxido de hidrógeno sobre las cuatro aleaciones en estudio.

4.3 Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno. Se realizaron pruebas de reducción del peróxido de hidrógeno a concentraciones de 0.95M y 5M sobre cada aleación a temperatura ambiente y a 85°C , para evaluar el efecto de la concentración de H_2O_2 sobre la cinética del proceso de reducción del H_2O_2 .

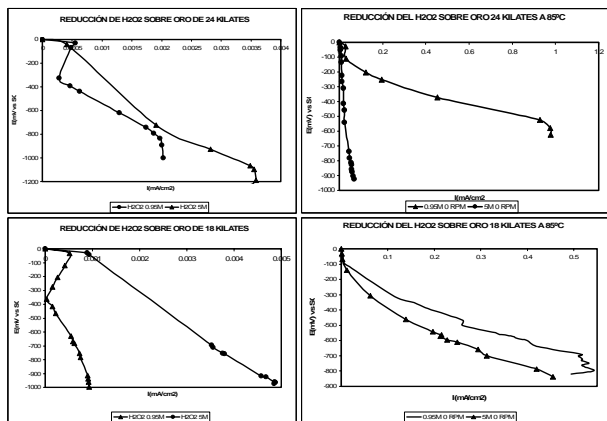


Figura 7 Efecto de la concentración de H_2O_2 sobre la reducción del H_2O_2 sobre oro 24 y 18 kilates.

En la Figura 7 se observa una gran influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la reducción de H_2O_2 debido a que altas concentraciones se obtuvieron densidades de corriente mas altas que a bajas concentraciones, aunque se observó un comportamiento muy particular a altas temperaturas, tanto en el oro de 24 como en oro de 18 kilates, ya que se obtuvieron mayores densidades de corriente a bajas concentraciones que a altas. Esto puede ser debido a que en aleaciones de oro el proceso de reducción de H_2O_2 es un proceso muy lento, tanto a bajas como a altas temperaturas. Debido a esto se pueden presentar productos intermedios como HO_2^- , O_2^- , HO_2 que pueden retrasar el proceso de formación de oxígeno por oxidación o formación de agua por reducción del H_2O_2 .

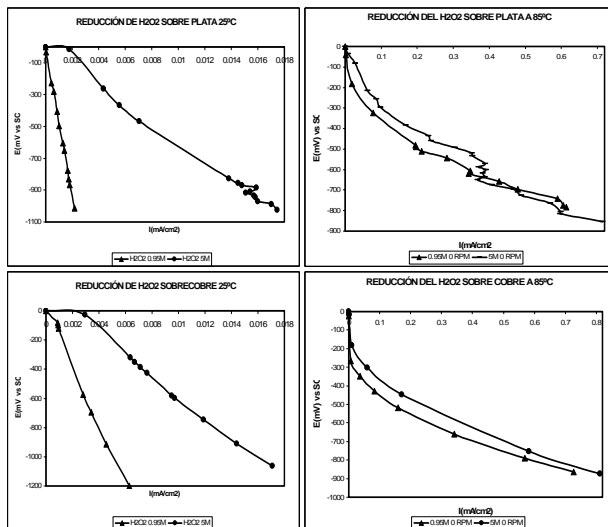


Figura 8 Efecto de la concentración de H_2O_2 sobre la reducción del H_2O_2 sobre plata y cobre.

En la Figura 8 se observa un comportamiento similar al de las aleaciones de oro a bajas temperaturas pero a altas temperaturas se observó un comportamiento mas acorde a lo esperado, o sea una mayor densidad de corriente al aumentar la concentración de H_2O_2 , sin embargo, las diferencias no fueron muy notables. Lo importante, es que se siguió observando, que la cinética de reducción de peróxido de hidrógeno sobre cobre y plata es mas rápida que sobre el oro y sus aleaciones.

4.4 Efecto de la aireación. Se realizaron pruebas de reducción del peróxido de hidrógeno a concentraciones de 0.95M y 5M sobre cada aleación a temperatura ambiente y a 85°C , aireadas y desaireadas con nitrógeno a 0 y 450rpm, para evaluar la influencia del oxígeno ambiental en la cinética de reducción de H_2O_2 .

En la Figura 9 se observa las curvas de reducción del peróxido de hidrógeno sobre oro de 24 y 18 kilates. Para el oro de 24 kilates se observó un aumento en la cinética del proceso de reducción tanto a baja como alta temperatura, esto es debido al efecto dopante del nitrógeno sobre la superficie del oro. No ocurre lo mismo

en la aleación de oro de 18 kilates a temperatura ambiente en donde se presentó una mayor cinética del proceso a condiciones aireadas mientras a altas temperaturas se observó casi un comportamiento similar a condiciones aireadas y desaireadas. Este comportamiento puede ser debido a la influencia del cobre y la plata en la aleación, ya que el mecanismo de descomposición del peróxido de hidrógeno sobre metales nobles y metales activos es diferente.

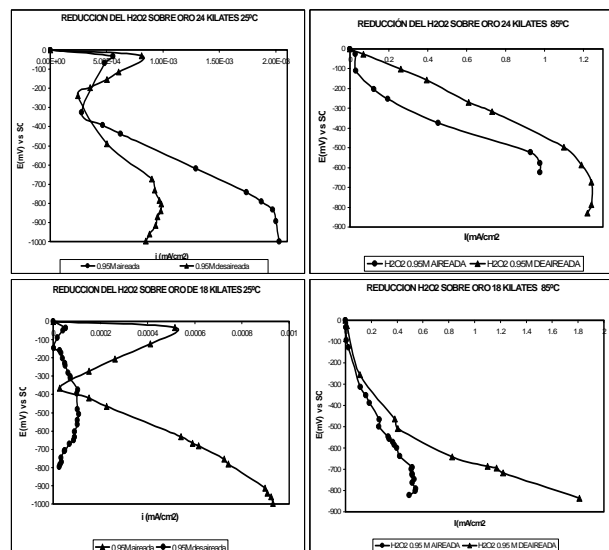


Figura 9 Efecto de la aireación sobre la reducción del H_2O_2 sobre oro 24 y 18 kilates.

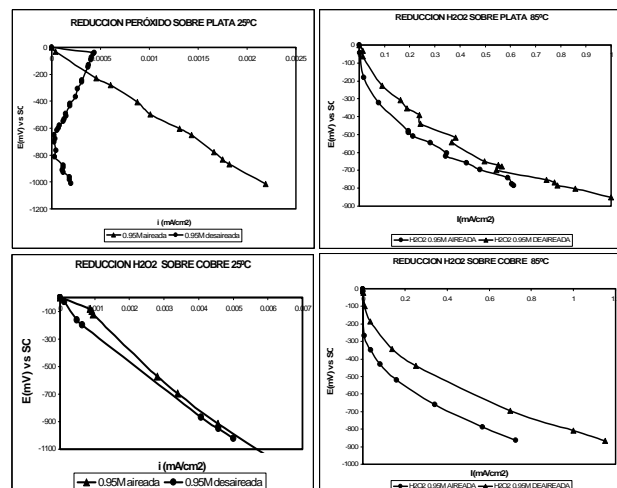


Figura 10 Efecto de la aireación sobre la reducción del H_2O_2 sobre plata y cobre.

En la Figura 10 se observa el efecto dopante del nitrógeno sobre la superficie del electrodo, acelerando ligeramente el proceso de reducción del peróxido de hidrógeno, tanto a bajas como a altas temperaturas. Al dopar el electrodo, el nitrógeno inhibe una etapa en la reducción del peróxido, o sea aumentó la cinética pasando directamente el H_2O_2 a O_2 y posteriormente a agua.

5. CONCLUSIONES

Se determinó experimentalmente que el H_2O_2 será reducido por un proceso de 4 electrones, al entrar en contacto con las aleaciones estudiadas. Primero se producirá la formación del ión peróxido para posteriormente reducirse a oxígeno.

La reducción del peróxido de hidrógeno es más rápida en las aleaciones de plata 1000 y cobre electrolítico, que en las aleaciones de oro, ya que se obtuvieron valores de densidad de corriente del orden de 10^{-2} mA/cm² para cobre y plata y de 10^{-3} mA/cm² para las aleaciones de oro.

Se observó la gran influencia tanto de la temperatura como de la agitación en la cinética del proceso de reducción del H_2O_2 , ya que se obtuvieron valores de densidad de corriente a 25°C y 0 rpm del orden 10^{-3} mA/cm² y a 85°C y 450 rpm del orden de 10^{-1} mA/cm², esto es coherente con las leyes de difusión que controlan el proceso.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Croiset E., Rice S., Hanush R. Hydrogen peroxide decomposition in supercritical water. *AIChE Journal*. Vol. 43. September 1997.
- [2] Adebayo A. O., Ipinmoroti K.O., and Ajayi O. Dissolution Kinetics of Chalcopyrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric acid Medium *Chem. Biochem. Eng. Q.* 17 (3) 213–218 (2003)
- [3] Miller D. O., Rusek J. J. *Electrocatalysis in hydrogen peroxide fuel cells*. Swift Enterprises Ltd. – West Lafayette, Indiana, USA. 2001.
- [4] Wikmark G., *New understanding in hydrogen peroxide decomposition with application in BWR water chemistry simulations*. 2000.
- [5] Sobral L. *Research and development in extractive Metallurgy for precious metals*. Rio de Janeiro, Brasil 1995.
- [6] Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods*. Library of Congress, pp 137-249. 1980.
- [7] Assal J., Hallstedt B., *Thermodynamic assessment of the silver oxygen system*. *Journal American ceramics*. 1997.
- [8] Maldonado S., Stevenson K., *Tailoring Carbon Nanofibers for Improved Chemical Reactivity: Determination of Hydrogen Peroxide Decomposition Rate Constants at Nitrogen Doped Carbon Nanofiber Surfaces*. The electrochemical Society. 2004.
- [9] Kim J., *Electrochemical Interactions of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide on Metal Surfaces in High-Temperature, High-Purity Water*. General Electric Company. 1998.