



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**OBTENCION DE POLVO DE FIERRO POR
VIA ELECTROLITICA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A N:

MA. ALICIA MONDRAGON SANCHEZ
YOSELINA SOTO ARMENDARIZ



MEXICO, D. F.

**DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PRESIDENTE, PROF. MANUEL F. GUERRERO FERNANDEZ
VOCAL " JULIO GARCIA STHALL
SECRETARIO " FERNANDO MALDONADO MENDOZA
1er. SUPLENTE " OMAR YAGUE MURILLO
2o. SUPLENTE " VICTOR MANUEL AQUINO RODRIGUEZ

Sitio donde se desarrolló el tema: INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

Sustentantes: MARIA ALICIA MONDRAGON SANCHEZ 

YOSELINA SOTO ARMENDARIZ 

Asesor del tema: I. Q. MANUEL FELIPE GUERRERO FERNANDEZ



A mis Padres.

A mis hermanos

A mi Padre,

cuya fortaleza moral y rectitud
siempre presentes, me impulsaron
por el camino recto.

A mi Madre,

que con sus consejos, su amor y
preocupación por mi bienestar y
superación, me hicieron tener un
ideal de realización como mujer.

A mis hermanos Fausto y Angel

cuyo apoyo y verdadera hermandad
siempre sentí.

Para Adolfo

El cual me ha brindado comprensión
e impulso en cada momento, haciéndome
sentir el respaldo que como
mujer necesito.

Sobre todo, para quien constituye
un grandioso aliciente, pues con
su ternura he llegado a sentir los
deseos mas grandes de superación.

... En fin, a todos los que de mi
vida han formado parte, sembrando
en mí, a su vez, invaluable partes
de su vida misma.

Al Ing. Manuel F. Guerrero F.
con el respeto y agradecimiento
que se le debe al Maestro,
y con el cariño que se le
tiene a un amigo.

A los compañeros de la
División de Corrosión
por su valiosa cooperación
para la realización de esta
tesis.

I N D I C E

PAGINA No.

CAPITULO I

INTRODUCCION.....	1
I.1 Acumulación y frecuencia de aparición del Petróleo.....	3
I.2 Segregación del Petróleo y Gas.....	4
I.3 Propiedad del Ironite Sponge.....	16
I.4 Reacciones Químicas.....	17
I.5 Productos de Reacción.....	17
I.6 Consideraciones de Corrosión.....	18
I.7 Oxígeno (O ₂).....	21

CAPITULO II SELECCION DEL METODO

II.1 Depósito y disolución de metales.....	24
II.2 Influencia de la temperatura.....	30
II.3 Densidad de corriente.....	31
II.4 Conductibilidad.....	32
II.5 Concentración de iones del metal.....	33
II.6 pH.....	33
II.7 Agentes de la adición.....	34
II.8 Disolución anódica del metal.....	35
II.9 Reducción electrolítica con electrolito alcalino...	38
II.10 Reducción electrolítica con electrolito ácido.....	39

CAPITULO III DISEÑO DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

III.1 Diseño del equipo experimental.....	47
III.1.2 Diseño de la celda electrolítica.....	47
III.2 Preparación del electrolito.....	52

CAPITULO IV

IV.1 Experimentación.....	60
IV.2 Control Químico.....	86

CAPITULO V

Conclusiones.....	95
-------------------	----

CAPITULO VI

Bibliografía.....	98
-------------------	----

CAPITULO I

I N T R O D U C C I O N

Siendo el petróleo uno de los recursos naturales de vital importancia en la vida económica de los pueblos, el hombre ha desarrollado técnicas para la explotación de los yacimientos de hidrocarburos, con el fin de obtenerlos y de aplicarlos como energéticos, o bien para transformarlos por medio de la industria petroquímica, que es tan importante para el desarrollo socio-económico de los países.

Existen varias teorías explicando el origen del petróleo y el gas natural; sin embargo, no ha sido posible determinar lo exactamente, como consecuencia de que no se han identificado ni el lugar ni los materiales, a partir de los cuales se origina una acumulación particular de aceite.

Se tienen dos teorías generalmente aceptadas para explicar el origen del petróleo y son:

- a) Orgánica
- b) Inorgánica

La teoría inorgánica sostiene que el hidrógeno y el -

carbono quedaron expuestos en íntimo contacto a elevadas presiones y temperaturas y a grandes profundidades en la tierra, formando aceite y gas, el cual al encontrar su camino a través de rocas porosas quedó encerrado en trampas naturales formando los yacimientos de la tierra.

La teoría orgánica, por otro lado, presume que ambos, el hidrógeno y el carbono, que constituyen el petróleo, vienen de plantas y animales vivientes tanto terrestres como acuáticos.

La teoría orgánica es la explicación más aceptada por los científicos. El argumento válido para esta teoría se encontró en la evidencia dejada en las rocas sub-superficiales de la tierra por antiguos mares, los cuales, a través de largos períodos de tiempo, cubrieron gran parte de la presente área terrestre. El Golfo de México, por ejemplo, es una parte de esos antiguos mares.

A lo largo de millones de años, nuevos depósitos se distribuyeron en capas en el fondo de los mares y 'debido al incremento de peso de la acumulación de éstas, dicho fondo se hundió lentamente, formándose series de dichas capas de lodo y arena. Estos fondos marinos fueron apisonados o impulsados por el peso de las mismas, que eventualmente se convirtieron en las llamadas rocas sedimentarias: arcillas y areniscas, calizas y dolomitas; en las cuales se encuentra el petróleo.

1.1 ACUMULACION Y FRECUENCIA DE APARICION DEL PETROLEO

La teoría orgánica nos dice que la principal fuente de material de petróleo proviene de una gran cantidad de plantas y animales microscópicos que llegaron al mar con los desechos y lodos de los ríos y posiblemente ahí se adicionó un volumen mayor de vida marina similar. Estos pequeños organismos murieron y se asentaron en el fondo del mar, donde más tarde fueron cubiertos por nuevos desechos, que los mantuvo aislados del aire y les brindó protección respecto a la descomposición que ordinariamente se obtiene con el agua de mar. Conforme el tiempo transcurrió, la presión, temperatura, bacterias y algunos otros agentes naturales, así como reacciones químicas causaron que estos desechos cambiaran a petróleo y gas natural.

Si se acepta la teoría orgánica del origen del petróleo, necesariamente confinamos la búsqueda del mismo en áreas donde se encuentren secciones delgadas de rocas sedimentarias, ya que en éstas es mayor la probabilidad de encontrar atrapados los residuos de esos microorganismos.

Una roca común donde se encuentran petróleo y gas es la arenisca, formada por granos de arena usualmente mezclados con partículas de calcita o yeso. Otro tipo de rocas son los carbonatos y dolomitas porosas. Es en los pequeños espacios o poros dentro de las partículas de las areniscas, o los poros o grietas encontrados en las calizas y dolomitas, las que propi-

cion las aberturas a través de las cuales el petróleo y gas emigran del lugar donde se formaron, así mismo estos espacios y grietas forman los depósitos de aceite en áreas donde ciertos perfiles de las rocas detienen el movimiento del petróleo y provocan su "entrapamiento" constituyendo las formaciones importantes.

El movimiento del petróleo desde el lugar donde se originó, hacia las "trampas" donde se encuentran las acumulaciones, se lleva a cabo en una dirección ascendente. Este movimiento se efectúa como un resultado de la tendencia del aceite y gas a elevarse a niveles superiores a través de las rocas, empleando los espacios porosos de la formación sedimentaria donde originalmente permanecían.

Una formación porosa, o una serie de rocas que aparecen en una forma favorable para atrapar el aceite y gas, a veces puede estar cubierta por una capa de roca que actúa como cubierta o sello para la "trampa". Dicho sello, llamado "tapón rocoso", detiene los movimientos ascendentes posteriores del petróleo a través de los espacios porosos.

I.2 SEGREGACION DEL PETROLEO Y GAS

Conforme el petróleo y el gas se colocan en la parte superior de una "trampa" las diferencias de peso del gas, petróleo y agua salada, separan verticalmente a estos fluidos tal y como sucede si los tres se envasaran en una botella. Como resul

tado de todo ésto, el gas se encuentra en la parte superior de la "trampa", el petróleo debajo del gas y el agua salada abajo del petróleo.

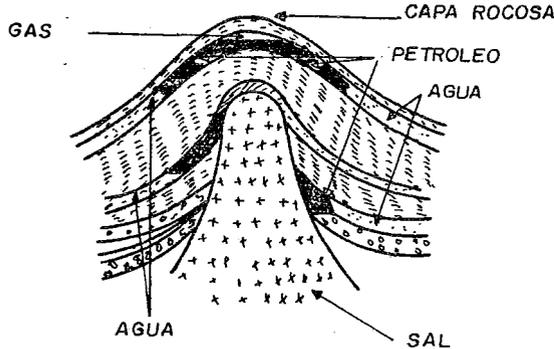


Fig. I.1 CONFIGURACION GEOLOGICA DE UN YACIMIENTO DE PETROLEO

Sin embargo parece ser que el agua salada pocas veces fué completamente desplazada por el aceite o gas de los poros, - aún dentro de la "trampa", de tal forma que a menudo los espacios de los poros contienen del 10% hasta el 50% de agua salada, aún en el centro de las acumulaciones de aceite y gas. Parece -- que el agua remanente llena los poros pequeños y también existe -- como película de recubrimiento en la superficie de las rocas de los poros más grandes.

Las estructuras geológicas o "trampas" en las que el petróleo emigra y en las que se encuentra atrapado se llaman -- "Yacimientos de Petróleo" y son todos los campos petrolíferos -- actualmente en exploración y producción.

Todos los pozos de petróleo contiene gas en mayor o -

menor cantidad. En consecuencia por todo lo anterior se puede decir que para que un pozo de petróleo y gas se forme se deben tener las siguientes condiciones:

1.- Una fuente de carbono e hidrógeno que en la teoría orgánica son los residuos de microorganismos depositados en el fondo de los mares.

2.- Condiciones que causen la descomposición de dichos residuos y la recombinación de carbono e hidrógeno para formar la mezcla de hidrocarburos.

3.- Una roca porosa a través de la cual el petróleo y gas natural emigran desde las rocas donde se formaron originalmente.

4.- Una estructura local entrampadora que forme el depósito para el petróleo.

La extracción de los hidrocarburos se lleva a cabo mediante la perforación de los pozos, que pueden ser descritos como una tubería que va desde la superficie hasta la formación productora de petróleo.

Es a través de esta tubería por donde el petróleo es sustraído a la superficie. Esta tubería está formada por una serie de uniones de tubos especiales (cubiertas) atornillados juntos, para formar un tubo continuo o cordón, por medio del cual el petróleo y gas fluyen a través de él.

Un diagrama de un pozo se muestra en la Fig. I.2

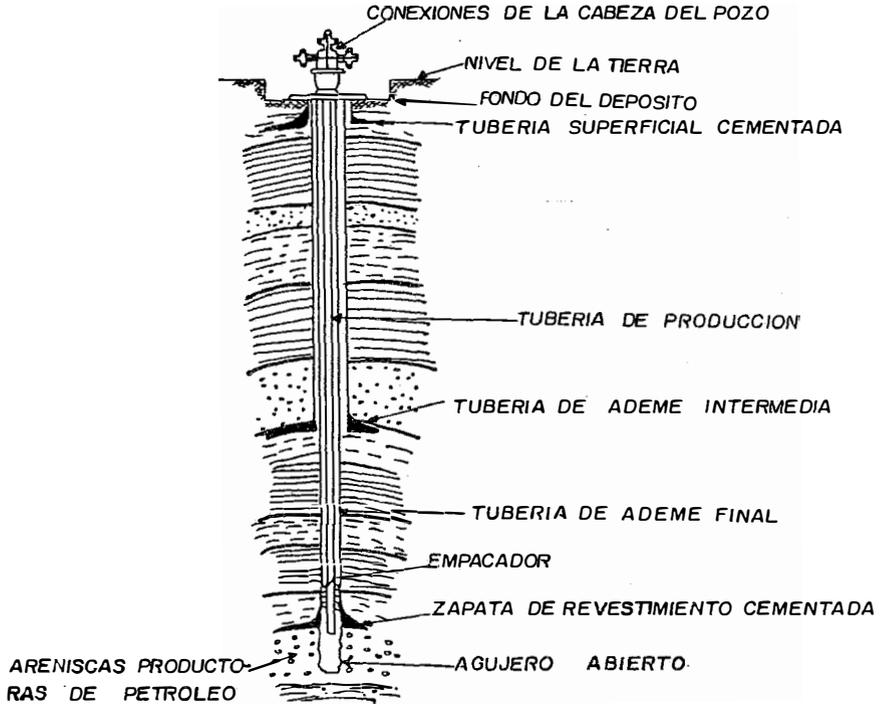


FIG. I, 2

DIAGRAMA DE UN POZO PETROLERO.

Es necesario proteger el pozo del agua del subsuelo, así como de las partículas de tierra que caen de la superficie; por éso que se protegen con tuberías muy resistentes y para suministrar esta protección, usualmente se requieren dos o más tramos de cubiertas que son cementados en el orificio. La parte de mayor diámetro de la cubierta es llamado tramo superficial.

Esta cubierta se extiende desde la superficie, hasta una profundidad suficientemente grande para evitar que las aguas superficiales y el desmoronamiento de la tierra superficial le entre al pozó. La longitud del tramo superficial varía desde 60 metros hasta 460 metros, dependiendo de las condiciones locales encontradas.

Se puede usar un segundo tramo protector, esta cubierta es llamada cordón intermedio o "cordón salino", porque generalmente llega a una profundidad suficiente para evitar las formaciones salinas o anhidritas, pudiendo tener una longitud de 1 500 metros o más.

La cubierta de tubo final, llamada tramo de aceite, generalmente va desde la superficie, hasta la zona productora, a profundidades totales tan grandes como 4 600 metros.

Debido a que los tramos de las cubiertas están sometidos a grandes esfuerzos y presiones, es necesario que su diseño sea realizado en forma muy cuidadosa, para tener el pozo en ópti

mas condiciones.

Ya que las tuberías de cubierta deberán permanecer en el pozo durante mucho tiempo y su reparación o reemplazo sería muy costoso, se utiliza otro tramo de tubería que va desde la superficie hasta la formación, denominada tubería de producción, que es por donde fluye el petróleo.

Las tuberías de producción tienen un diámetro de 3.15 cm. (1 1/4") a 11.5 cm. (4 1/2"). La tubería de producción es suspendida desde el cabezal del pozo en la superficie, y generalmente alcanza a llegar hasta unos cuantos metros arriba del fondo del pozo y puede requerir, en algunos casos, de una bomba para extraer los hidrocarburos.

De acuerdo a lo visto en los párrafos anteriores, los pozos petroleros permiten la extracción de los hidrocarburos que se encuentran en la formación o yacimientos.

Estos hidrocarburos pueden ser líquidos o gaseosos y pueden o no contener agua de formación. Por si esto no fuera poco, dependiendo del origen del petróleo, éste puede venir contaminado con sulfuro de hidrógeno que es un gas sumamente venenoso y que además cuando entra en contacto con el agua forma el ácido sulfhídrico el cual es muy corrosivo y causa severos daños por corrosión en el equipo e instalaciones de perforación y conducción de hidrocarburos.

Desde el punto de vista humano, el sulfuro de hidrógeno

y el ácido sulfhídrico debe controlarse para evitar contaminación ambiental en el mejor de los casos y envenenamiento y hasta la muerte del personal que labora en la perforación de los pozos que lo contienen.

A continuación se expondrá brevemente algunas características del sulfuro de hidrógeno que generalmente es conocido con el nombre de gas con olor a "huevo podrido". Este gas es fatal con una sola aspiración cuando su concentración está arriba de 600 p.p.m., dando por resultado la parálisis del sistema respiratorio y la muerte por sofocación. La toxicidad del sulfuro de hidrógeno es comparable a la del cianuro. A continuación se presenta la Fig. (I.3) de la National Safety Council, que por sí sola se explica.

FIGURA I. 3

TABLA DE TOXICIDAD DEL SULFHIDRICO

H ₂ S %	0-2 min	2-15 min	15-30 min	30 min 1 hr	1-4 hr	4-8 hr	8-48 hr
0.005 0.010 50 - 100 ppm				conjuntivitis crea irrita - ción en el á - rea respirat.			
0.010 0.015 100 - 150 ppm		tos, irritación de ojos, pérdi - da del senti - do del olfato	disturbios en la respira - ción, dolor en los ojos, som - nolencia.	irritación en la garganta	salivación y descarga mucosa, agudo dolor de ojos, tos.	síntomas au - mentados.	hemorragia y muerte.
0.015 0.020 150 - 200 ppm		pérdida del - sentido del - olfato	irritación de ojos y gar - ganta	irritación de ojos y gar - ganta	difícil respi - ración, visión nublada, luz o paca.	grandes aspec - tos de irrita - ción.	hemorragia y muerte
0.025 0.035 250 - 350 ppm		irritación de ojos, pérdida - del sentido -- del olfato.	irritación de ojos.	secreción do - lorosa de lá - grimas, cansan - cio.	visión nubla - da; catarro; do - lor en los o - jos, difícil respiración; conjuntivitis	hemorragia y muerte	
0.035 0.050 350 - 450 ppm		irritación de ojos, pérdi - da del sentido del olfato.	difícil res - piración, tos, irritación de ojos	aumento de - irritación de ojos, y área nasal, dolor de cabeza, de bilidad.	mareo, debili - dad, aumento de la irrita - ción.	muerte	
0.050 1.000 500 - 600 ppm	tos, colap - so e incon - ciencia.	disturbios de la respiración irritación de ojos, colapso	sería irrita - ción de ojos, palpitación del corazón.	severo dolor en los ojos, cabeza, mareo gran debilita miento y muer te.			
0.060 0.070 0.08 0.10 0.15 600 - 1,500 ppm	colapso e in consciencia y muerte.	colapso, in consciencia y muerte.					

Durante la perforación de un pozo la función principal es sacar el recorte del agujero, por lo que no es raro encontrar arena en otras formaciones porosas que contiene fluidos o gases a alta presión. Si un pozo tiene que perforarse bajo estas condiciones, es función del lodo de perforación ejercer suficiente presión contra la formación para evitar que el fluido o gas penetren en el agujero que se perfora.

El lodo de perforación²⁰, es un fluido viscoso no newtoniano cuya composición depende de las necesidades particulares de la perforación. Muchos pozos, tienen que perforarse a través de un número diferente de formaciones necesitando por tanto diversos tipos de lodo. En algunos lugares, la perforación puede iniciarse con agua y las arcillas y lutitas perforadas pueden dispersarse en el agua dando como resultado un buen lodo de perforación. En otros lugares, se encuentran formaciones duras tales como calizas, arenas o gravas, las cuales no se dispersan en el agua y no forman lodos. Bajo estas condiciones, es necesario agregar arcilla la cual sirve de dos maneras: primero da cuerpo o viscosidad al lodo y segundo sella las paredes del agujero de manera que el fluido que encierra no pierda la formación líquida en los pozos de la formación perforada.

La función primaria del lodo es llevar los recortes del fondo del pozo a la superficie. Actualmente, se reconoce que el lodo tiene por lo menos nueve funciones:

- 1.- Levanta los recortes del agujero y los lleva a la superficie.

- 2.- Enfría y lubrica la barrena y la tubería de perforación.
- 3.- Forra la pared del agujero con un enjarre impermeable.
- 4.- Controla las presiones que surjan durante la perforación.
- 5.- Mantiene los recortes y el material pesado en suspensión cuando se interrumpe la circulación.
- 6.- Pone en libertad los recortes y la arena en la superficie.
- 7.- Sostiene parte del peso de la tubería de perforación y de ademe.
- 8.- Reduce al mínimo cualquier efecto adverso sobre la formación adyacente al agujero.
- 9.- Asegura la máxima información acerca de las formaciones perforadas.

Para cumplir todas estas funciones se debe cuidar que el lodo tenga la composición requerida y las propiedades necesarias para llevar a cabo la perforación para lo cual es importante que se haga un análisis constante del lodo mismo para así poder observar las zonas que se están barrenando e ir variando la composición del lodo como se requiera.

Cuando se barrena en zonas de Sulfuro de Hidrógeno, es necesario tomar todas las precauciones posibles y además tener en cuenta algunas características del Sulfuro de Hidrógeno que-

se describen a continuación.

El Sulfuro de Hidrógeno puede destruir rápidamente el acero. El ampollamiento debido al hidrógeno liberado durante el ataque del Sulfuro de Hidrógeno puede agrietar la tubería altamente tensionada. Aún a pequeñas concentraciones, puede reducir la vida de la tubería de perforación. Como puede verse en la siguiente figura (I.4), la cantidad de Sulfuro de Hidrógeno requerido para causar un rápido ampollamiento es función de la resistencia de la tubería de perforación (dureza) y nivel de esfuerzo y como se indica en la siguiente gráfica.

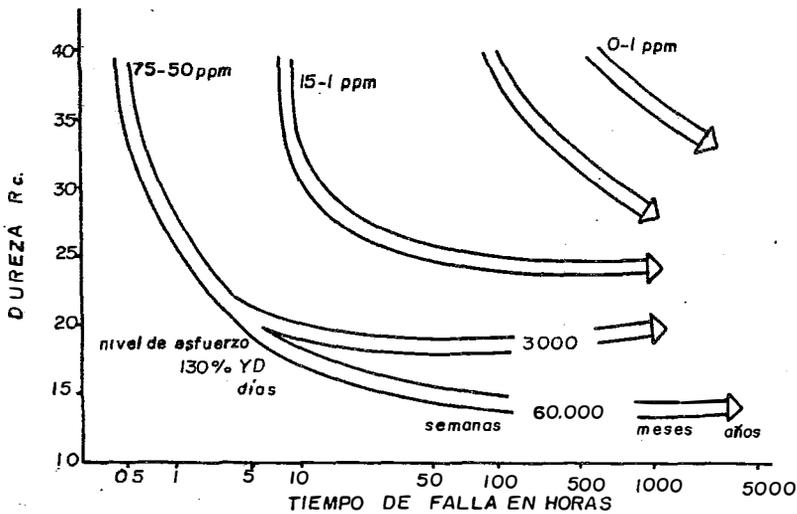


Fig I.4 GRAFICA DE FRAGILIZACION POR H₂S

Como puede verse, de las discusiones previas, cuando se perfora en áreas con sulfuro de hidrógeno se requieren numerosas y costosas precauciones para proteger al personal, el equipo y el medio ambiente.

La planeación de contingencias de este tipo, implica:

- a) Buenos diseños tabulados.
- b) Selección adecuada de la tubería de perforación.
- c) Composición del acero.
- d) Métodos de tratamiento térmico.
- e) Diseños de diversos ahogos.
- f) Precauciones D. S. T.
- g) Abanicos sopladores y localización.
- h) Lugares adecuados para el equipo de respiración.
- i) Equipo seleccionado para detección del ácido sulfhídrico.
- j) Entrenamiento del personal, considerando las emergencias y procesos de rescate.
- k) Selección y colocamiento de señales de advertencia.
- l) Diseño de separadores de gas. |
 - m) Los planes de evacuación del área representan la etapa final del plan de desastre en ambiente de ácido sulfhídrico.

En resumen, puede establecerse, que cada una de las consideraciones precedentes requieren un tratamiento y planeación extremo, puesto que la perforación en ambientes de sulfuro de hi

drógeno es uno de los problemas más críticos y dañinos de la Industria Petrolera, por lo que es absolutamente indispensable su eliminación o bien su control.

Para eliminar el sulfuro de hidrógeno se han usado metales en polvo como zinc, cobre y fierro así como sustancias inhibidoras de la corrosión a base de compuestos orgánicos cuaternarios.

En la actualidad el mecanismo más promisorio ha resultado el uso de óxido de fierro con nombre de patente IRONITE SPONGE, del cual se indican a continuación sus propiedades.

I.3 PROPIEDADES DEL IRONITE SPONGE

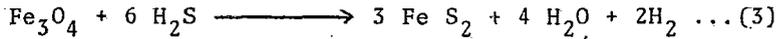
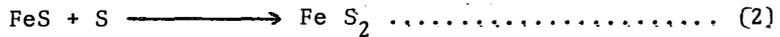
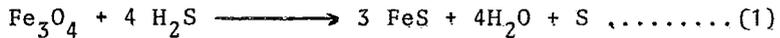
El Ironite Sponge es un producto de apariencia rugosa que se obtiene a partir de polvo de fierro en grado químico producido bajo condiciones que hacen de este material esponjoso ser características únicas. Tiene aproximadamente 10.000 m^2 de superficie reactiva por kilogramo de Ironite Sponge. La densidad del material seco es de 4.5 g/c.c. a 4.6 g/c.c. El rango del tamaño de partícula va desde 1.5 a 50.0 micrones, estando el 90% entre 2 a 20 micrones. Contiene pequeña cantidad de agua (humedad) para su mejor aplicación en los pozos.

El Ironite Sponge puede ser mezclado con el lodo tan rápido y fácilmente como la barita. Si es necesario podría añadirse directamente al lodo del pozo y entonces agitarlo dentro de la suspensión en forma hidráulica o mecánica.

1.4 REACCIONES QUIMICAS

La introducción del Ironite Sponge al lodo en cantidades adecuadas, puede eliminar el sulfuro de hidrógeno presente. Aún cuando se perfore en áreas de alta presión, el uso del Ironite Sponge puede prevenir completamente la descarga del ácido sulfhídrico hacia la superficie y evitar así que ocurra el ampollamiento por hidrógeno de la tubería de perforación, corrosión de la tubería, bombas, válvulas, etc.

El Ironite Sponge reacciona con el H₂S de la formación de acuerdo a las siguientes reacciones:



La reacción 1 y 2 predominan en condiciones básicas.
La reacción 3 en condiciones ácidas.

1.5 PRODUCTOS DE REACCION

El Ironite Sponge reacciona en contacto con el ácido sulfhídrico del yacimiento para formar pirita (Fe S₂), FeS y S dependiendo del pH.

Todos estos productos son seguros y estables en el lo do de perforación al medio ambiente y pueden quitarse sin conta minar los alrededores.

El sulfuro de fierro (FeS) y el azufre (S) se forman en la reacción con altos valores de pH y posteriormente se combinan bajo las condiciones estequiométricas para formar más piri ta.

1.6 CONSIDERACIONES DE CORROSION

De la información técnica escrita por la compañía fa bricante del Ironite Sponge usado en las aplicaciones de campo de perforación de pozos petroleros, en yacimientos que contienen sulfuro de hidrógeno, se puede ver que el porcentaje de corro sión del equipo e instalaciones de perforación, se ha mantenido a niveles aceptables sin necesidad de tratarlos con otros inhi bidores de la corrosión, indicando el fabricante que ésto es de bido a la reacción directa entre el Ironite Sponge y el sulfuro de hidrógeno, que presentan una reacción catalítica sobre la su perficie de la esponja entre el sulfuro de hidrógeno y el oxíge no, dando como resultado la eliminación de estos dos factores - que son dos de las causas que provocan el fenómeno de la corro sión.

Los fabricantes del Ironite Sponge han comprobado es ta afirmación instalando un corrosómetro de la compañía Magna-

Corporation, tipo "Corrater" en la salida de un reactor midien-
do periódicamente la velocidad de la corrosión. La siguiente -
gráfica muestra los resultados de cuatro diferentes experimen-
tos (Fig. I.5)

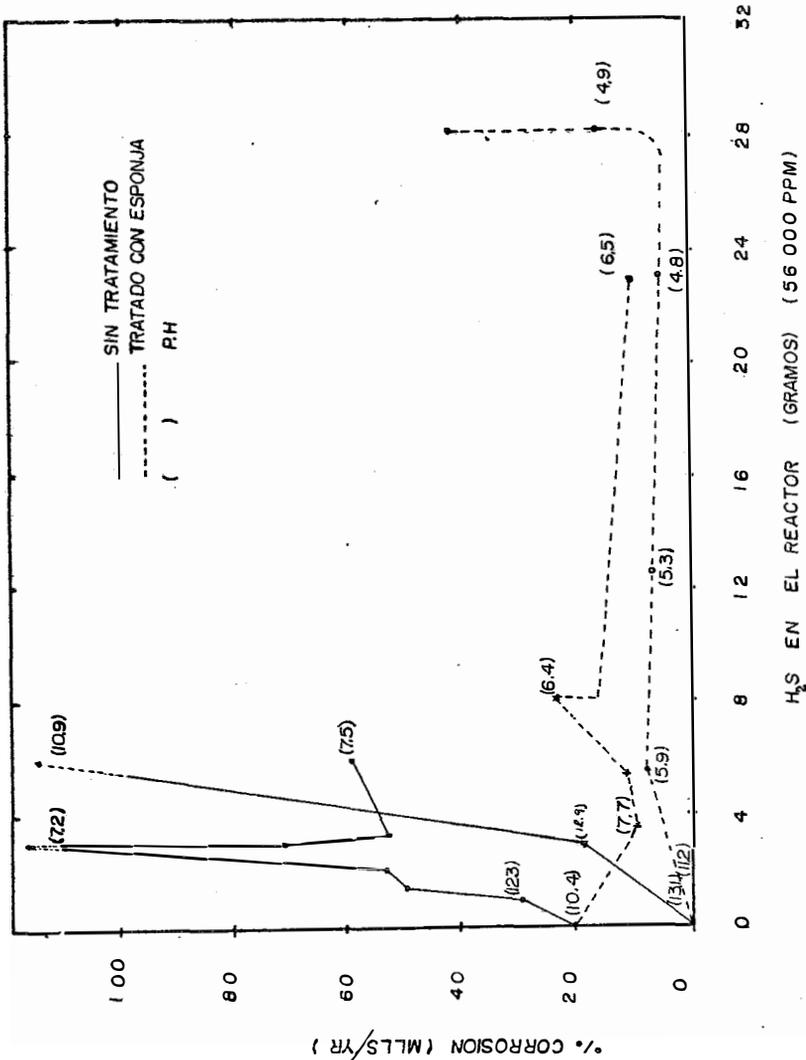


FIG. I.5 EFECTO DEL TRATAMIENTO CON ESPONJA SOBRE LOS PORCENTAJES DE CORROSION

En dos pruebas efectuadas sin Ironite Sponge, las velocidades de corrosión se incrementaron rápidamente a medida que se agregó Sulfuro de Hidrógeno al sistema. En el caso de pH elevado, la velocidad de corrosión superó 100 mpy (milésimas de pulgada por año que es equivalente a 2.54 mm) antes de que el pH hubiese descendido de 10.9. Cuando las muestras se trataron con Ironite Sponge, la velocidad de corrosión permaneció baja aún después de agregar 56 000 ppm. y reduciendo el pH a un valor de 4.9. La velocidad de corrosión solo se incrementó después que el Ironite Sponge reaccionó completamente.

El mecanismo de esta protección para los tipos de corrosión, fragilización y picadura, no está completamente comprendido debido a las reacciones involucradas. Sin embargo es bien conocido que la fragilización por hidrógeno, solamente ocurre cuando el sulfuro de hidrógeno reacciona directamente sobre la estructura cristalina del metal. Cuando un ión está presente en un estado oxidado, la reacción sobre esta superficie es altamente preferencial. Cuando se considera el área extremadamente grande de las partículas de Ironite Sponge es fácil comprender entonces que la fragilización primero atacará a la esponja. 454 g. (1 lb.), de material con más de 10 000 m² (50 000 ft²) tiene más área superficial que el cordón completo de la tubería de perforación. Con 9 072 a 13 608 Kg. (20 000 - 30 000 lb.) disponible en el sistema de lodo de perforación, es fácil de ver porque la fragilización por hidrógeno no da problemas en los sistemas de lodos tratados con Ironite Sponge.

1.8 OXIGENO (O₂)

El Ironite Sponge, ha mostrado ser un catalizador muy efectivo para eliminar el oxígeno y la siguiente gráfica ilustra este efecto (Fig. 1.6)

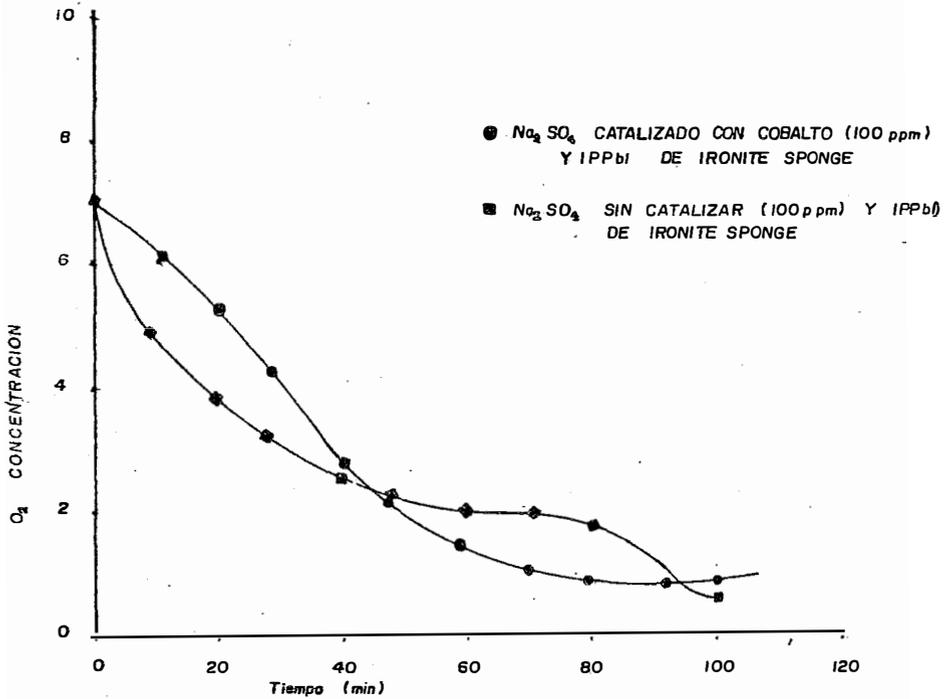


Fig. 1.6 Efecto del Ironite Sponge sobre la concentración de oxígeno.

En la gráfica se muestra el decremento.

Como se puede ver, las dos curvas prácticamente se superponen, lo que sugiere que el Ironite Sponge está actuando como catalizador muy efectivo. Esto no debe ser sorprendente en vista de que la química catalítica sugiere una alta superficie reactiva como un prerrequisito para un catalizador efectivo. Esto significa también que en el lodo de perforación, la partícula de esponja pueda actuar para eliminar el oxígeno en la presencia de cualquier aditivo o contaminante del lodo que pudiera actuar como una impureza.

El tratamiento con Ironite Sponge es particularmente estable donde los eliminadores de oxígeno no son muy efectivos de estos eliminadores de oxígeno se reducen por los sólidos, adelgazadores y pH a medida que el fluido se aleja del agua fresca y clara. 454 g (1 lb.) de esponja por barril de tratamiento es suficiente para lograr su efecto completo como eliminador de oxígeno, sin embargo, debido a la dificultad de monitorear esta concentración tan baja se recomienda utilizar 1.362 Kg. (3 lb.) por barril de tratamiento que dará 8.55 Kg./m^3 , en lugar de 2.85 Kg./m^3 .

De todo lo anterior se puede concluir que con un lodo de perforación exento de Sulfuro de Hidrógeno y oxígeno no se presentaron problemas de corrosión.

Considerando que el Ironite Sponge es un producto de patente extranjera, su uso implica fuga de divisas para nuestro país por lo que para hacer esta tesis se pensó en sustituir el

Ironite Sponge por cualquier otro tipo de fierro en polvo que pudiera hacerse en forma fácil sin tener que fabricarlo a partir de un proceso patentado. Habiéndose revisado literatura y artículos técnicos ya publicados, se pensó en fabricarlo por vía electrolítica puesto que ya muchos metales como cobre, plata y el mismo fierro se fabrican con este método.

Para entender el procedimiento de fabricación de fierro en polvo por procedimiento electrolítico, es conveniente explicar en que forma afectan los diferentes parámetros tales como: densidad de corriente, temperatura, pH, etc., a la característica cristalográfica de los metales electrodepositados. - Esto será discutido en el siguiente capítulo.

CAPITULO II

SELECCION DEL METODO DE OBTENCION DE POLVO DE FIERRO

II.1 DEPOSITO Y DISOLUCION DE METALES

Los procesos industriales de depósito electrolytico-de metales se clasifican en tres grupos principales, cada uno de los cuales exige requisitos diferentes según sean las condiciones físicas del producto catódico. En galvanotecnia (arte de recubrir por electrólisis, un metal con una delgadísima capa de otro de mejor calidad y aspecto), se necesita un depósito de cristales finos, de gran tenacidad y adherencia, brillantes o de fácil pulimento. En el refinado y en la obtención electrolytica bastan depósitos de grano relativamente gruesos, ásperos pero adherentes. Estos depósitos han de ser de gran pureza y resistencia suficiente, a fin de poder sufrir la manipulación habitual antes de ser fundidos o moldeados para su transformación subsiguiente. En la producción de polvos metálicos en pilas electrolyticas, se necesita poder asegurar el tamaño deseado de los granos; aunque se exige también, nula o escasa adherencia al cátodo. Por regla general, las condiciones requeridas de tal clase de polvos son contrarias a las de la galvanotecnia. En algunas fases de la fabricación de los polvos metálicos, los barroos no coherentes, de escasa adherencia al cátodo, son favorables a la producción de un material de las características pedidas.

La regulación de las condiciones de trabajo mas eficaces desde un punto de vista económico, se realiza por los mismos mecanismos empleados en otros procesos de ingeniería química. Las soluciones para galvanotecnia se agitan, calientan, enfrían, se hacen circular o se filtran con los mismos tipos de bombas, dispositivos térmicos y mecanismos de transporte utilizados en otras industrias y que están construidos con materiales que resistan la corrosión. El refinado de metales se realiza por lo general con disoluciones circulantes, teniendo regulados los efectos de películas en los electrodos, ajustando la temperatura con un termostato y procedimientos de diseño semejantes a los usados por el ingeniero químico. La distribución de la corriente se realiza por la forma de los ánodos, por acción mecánica o por dispositivos de posición, por electrodos múltiples y por otros procedimientos estrictamente mecánicos.

En sentido técnico, la electroobtención y los polvos electrolíticos son ramas de la técnica del electrorrefinado.

En materia de recubrimientos galvanotécnicos, la eficaz utilización de la energía eléctrica es decididamente secundaria para la calidad del recubrimiento; aunque sea deseable conseguir buenos rendimientos de la corriente y de la energía en general, ambas cosas pueden sacrificarse sin malograr el aspecto económico del trabajo. En el refinado, sobre todo, cuando los procesos térmicos pueden competir con los electro-

químicos, el costo de la corriente tiene carácter decisivo; un rendimiento máximo de la intensidad y la energía es de vital importancia para la justificación económica del método. - En la producción de polvos metálicos, las condiciones generales son aproximadas a las del refinado y muy remotas a las de galvanotecnia, a medida que los procedimientos compiten con los métodos térmicos y mecánicos.

Las características del metal depositado en el cátodo pueden diferir mucho según sean las condiciones del electrolito, sobre todo en lo que atañe a los iones existentes. - Cuando se deposita plata de una solución de nitrato de plata (AgNO_3), forma cristales grandes, fácilmente perceptibles. El estaño precipitado electrolíticamente de una solución de cloruro de estaño (SnCl_2) formará agujas largas que crearán rápidamente un puente del ánodo al cátodo. Los depósitos de plomo de una solución de cloruro o de acetato, son muy diferentes de los producidos por un clorato o un perclorato. El níquel obtenido de un baño de sulfato puede dar depósitos duros que pueden pulimentarse, aunque no fácilmente, en tanto que de un naptalen sulfonato se obtienen depósitos brillantes que necesitan escaso o nulo pulimento.

La naturaleza del electrolito, el pH de la solución, la concentración de iones metálicos, la densidad de las corrientes anódica y catódica, la sencillez o complejidad del ión metálico, incluyendo su ionización primaria y secundaria, así como la presencia de agentes modificadores o de adición, ejercen conjuntamente su influencia en la naturaleza del depósito obtenido.

Se han hecho algunos trabajos sobre "valoración de las características de los electrolitos",

Para lo cual, a los baños que dan depósitos viscosos, opacos y coherentes, se les han agregado otros electrolitos, que dan depósitos en formas metálicas altamente cristalinas.

En tales proporciones, como para producir un electrolito a partir del cual se obtenga un depósito del metal de características satisfactorias.

Las descargas en el cátodo de iones metálicos y la formación de cristales, constituyen un mismo proceso. Todo ión se descarga en el punto en que se precisa el mínimo potencial de descarga.

Las estructuras⁵ cristalinas de los depósitos catódicos se clasifican según se indica a continuación:

Grupo I. Todos (o prácticamente todos) los núcleos o cristales iniciales siguen aumentando en el seno del depósito.

1.- Cristales aislados.

a) Simétricos.

b) Aciculares.

2.- Cristales contiguos.

a) Columnares.

b) Fibrosos.

Grupo II Tan sólo una parte de los núcleos iniciales siguen-

creciendo.

1. Cónicos,
2. Gemelos.

Grupo III No crece ningún cristal.

1. Compactos.
2. Arborescentes.
3. Pulverulentos.

El crecimiento de un cristal consiste, primeramente en la formación de núcleos o minúsculos cristales pequeños nuevos, a los que sigue el crecimiento de los cristales existentes. Todas las condiciones que tiendan a incrementar la velocidad de formaciones de los núcleos¹¹, tienden a incrementar el número de cristales, y las condiciones opuestas inhiben dicho incremento. El número de núcleos se incrementa:

1. Aumentando la densidad de corriente,
2. Disminuyendo la concentración de los iones metálicos y de sales metálicas,
3. Disminuyendo la temperatura.

El número de núcleos cristalinos se incrementará si se añade a la solución cualquier sustancia que aumente la polarización del cátodo.

Aumentando la densidad de corriente y disminuyendo el ión metálico efectivo en la solución adyacente al cátodo por:

1. Dilución de la solución.
2. Abatimiento de la temperatura, esto es, una reduc-

- ción en la difusión y en la convección.
3. Adición de una sal con un ión común.
 4. La introducción de un coloide como agente de adición.
 5. Aumentando la viscosidad de la solución.
 6. Formación de iones complejos.

Todas estas circunstancias, aumentan la diferencia de potencial catódico y el número de núcleos cristalinos. Estos factores tienden todos ellos a producir depósitos de grano fino.

La disociación, la migración iónica, la difusión y la convección influyen en que se complete la concentración de iones metálicos, particularmente en la superficie del cátodo. El crecimiento de los cristales existentes puede resultar acelerado por la propia aceleración de estos factores y obstaculizado por su retraso. La tendencia de metales, como la plata y el plomo, depositados a partir de soluciones de nitratos, a formar cristales aislados es, en parte, debida al cambio relativamente grande de densidad de la solución, producida por el desplazamiento del metal. Los efectos de varios factores en la estructura¹² de los depósitos, han sido resumidos en la tabla de la Fig. II.1

FIGURA II.1

Dirección de los efectos sobre la estructura de los depósitos

Cambio de la condición operatoria

Cambio de estructura.

GRUPO

Aumento de concentración metálica de la sal ... III → II → I

Cambio de la condición operatoria	Cambio de estructura. GRUPO
Aumento de concentración del ión metálico	III → II → I
Solución agitada	III → II → I
Elevación de la temperatura	III → II → I
Aumento de conductibilidad de la solución	III → II → I
Adición de coloides	I → II → III
Aumento de viscosidad	I → II → III
Aumento de densidad de corriente	I → II → III

La disminución de la concentración de iones del metal hace disminuir también el tamaño de los cristales. A bajas temperaturas se producen depósitos de grano fino, brillantes o duros, al paso que el aumento de temperatura origina depósitos gruesos o blandos. Los efectos del aumento de la densidad de corriente y de la temperatura son de sentidos opuestos. Es posible, por lo tanto, obtener depósitos de grano fino en disoluciones calientes y adoptando densidades de corriente elevadas, así como en soluciones frías con densidades de corriente bajas. La adición de coloides, como no sea en muy pequeñas cantidades, el aumento de la viscosidad y los aumentos de la densidad de corriente, favorecen la formación de cristales compactos o de carácter arborescente, o la obtención de precipitaciones electro-líticas pulverulentas.]

II.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Los aumentos de temperatura hacen crecer ordinaria - mente la conductibilidad del electrolito, así como las velocidades de difusión, la disolución química del ánodo y la redisolución del cátodo. El efecto total es un descenso de la polarización y una caída de la tensión de la pila. El aumento de temperatura estimula el crecimiento de los cristales mas que la formación de nuevos núcleos. El descenso de la resistividad del electrolito al subir la temperatura, da por resultado un descenso de la concentración de corriente en los puntos salientes del cátodo, de modo que sus irregularidades se desarrollan con menor rapidez que a temperaturas bajas. La polarización es directamente proporcional a la densidad de la corriente o inversamente proporcional al aumento de temperatura.

Al aumentar en razón directa la temperatura y la densidad de corriente, la polarización se mantiene en un mismo valor. Esto favorece la formación de nódulos. El desprendimiento de hidrógeno y la precipitación de óxidos disminuyen al reducirse la polarización y disminuye también su influencia en el carácter del depósito.

Los metales básicos con elevada sobretensión del hidrógeno, como el zinc, actúan de un modo opuesto. El aumento de temperatura es causa del desprendimiento de hidrógeno y de la precipitación de sales contaminadoras. Ambos factores afectan en forma nociva a la naturaleza del depósito.

II.3 DENSIDAD DE CORRIENTE

El aumento de la densidad de corriente de la pila - (aumento de la intensidad de corriente por unidad de superficie del electrodo), eleva su capacidad de producción y disminuye el capital invertido en las instalaciones, el espacio ocupado por unidad de producción y los intereses devengados por el capital circulante. Si se sigue aumentando la densidad de corriente, aumentan la tensión de la pila y las pérdidas por con

tacto, al paso que disminuye el rendimiento energético. En casi todas las operaciones galvanotécnicas, la densidad de corriente tiene un límite determinado, por cuanto el factor decisivo es la naturaleza física del depósito obtenido.

Para cada proceso dado, la densidad de corriente óptima resulta de la discriminación de muchos factores, tales como: costo del fluido, gastos de fabricación, valor del material obtenido, consumo de energía por unidad de producto obtenido. Cuando se trata de materiales tan valiosos, como el oro, sometido a electrorrefinación, se emplean grandes densidades de corriente, aunque den menor rendimiento, para acelerar el proceso y disminuir los intereses que cargan la explotación.

II.4 CONDUCTIBILIDAD

A muchos baños se agregan sales, ácidos o bases para que disminuya la resistencia del electrolito. Con ello disminuye la caída de la tensión en el propio electrolito, para la misma densidad de corriente. Pero es imposible variar la conductibilidad de una solución sin alterar algunas de sus otras propiedades, como la concentración de iones de metal. La adición de ácido sulfúrico a una solución de sulfato de cobre, aumenta la conductibilidad, pero el efecto del ión común reduce la concentración de iones de Cu^{++} . Como el aumento de conductibilidad producido por el ácido sulfúrico es mucho mayor que el descenso de concentración de iones de metal, se admite que el mejor resultado es debido a la menor resistencia.

II.5 CONCENTRACION DE IONES DEL METAL

La concentración de iones del metal, en un electrolito, queda afectada por la concentración molar de las sales, por su grado de ionización (que a su vez dependerá de dicha concentración molar), por la temperatura, por la presencia o ausencia de iones comunes o de elementos constitutivos del baño que puedan originar iones complejos, los cuales por su parte, originan iones de metal por procesos no primarios, sino secundarios. La adición de iones comunes produce sólo un cambio relativamente ligero en las concentraciones de metal, sobre todo en las soluciones concentradas, como consecuencia de la limitada solubilidad de las sales que puedan añadirse. La formación de iones estables complejos reduce notablemente la concentración de iones de metal. Las concentraciones molares muy bajas suministran depósitos pulverulentos, incluso con pequeños valores de la densidad de corriente.

II.6 pH

El pH de un electrolito que deposita un metal, influye notablemente en la naturaleza y aspecto del depósito, así como en el rendimiento de corriente. En algunos procesos industriales como el del níquel se añaden amortiguadores, como el ácido bórico, para mantener el pH al nivel deseado. Para el níquelado se requieren condiciones operatorias diferentes, según que el proceso haya de llevarse a cabo en las inmediaciones del punto neutro

o a un pH bajo con acidez relativamente elevada. (Tratándose de la depositación del fierro, la acidez del baño puede ser tal que la disolución química del depósito se produzca a una velocidad mayor que la de deposición electrolítica. De un modo bastante parecido, el pH del baño puede ser tan elevado, esto es, tan alcalino, que existan condiciones de disolución semejantes en condiciones operativas muy deficientes.) En los procesos de obtención electrolítica, a medida que el electrolito va siendo agotado de metal, aumenta el pH; de modo que el depósito se produce para un amplio margen de condiciones. La disminución del pH, esto es, el aumento de acidez, influye favorablemente en la conductibilidad y aumenta la polarización de depósito. Con ello se evita la precipitación de sales básicas, pero se favorece el desprendimiento de hidrógeno.

II.7 AGENTES DE ADICION →47

(Para mejorar la calidad del depósito, se han añadido a los electrolitos gran variedad de sustancias coloidales o reductibles. Bancroft señala que el tamaño de cristal disminuye cuando en la superficie del cátodo existen sustancias que son adsorbidas por el metal depositado. Se ha encontrado que una variada serie de productos orgánicos, de elevado peso molecular, dan depósitos mas lisos y de grano mas fino en determinados casos. Las sustancias que aumentan el peso del depósito catódico, esto es, que son adsorbidas, tienden a reducir el tamaño de los cristales, al paso que las sustancias que no varían el tamaño de los cristales no son causa de aumento alguno en el peso del depósito para una misma cantidad de corriente.)

II.8 DISOLUCION ANODICA DEL METAL

La disolución anódica de un metal en un electrolito de sus propios iones, tiene lugar en forma casi reversible al aparecer cierta polarización de concentración en las películas adyacentes al ánodo. Cuando el electrolito es tal que el ión de metal existe en forma compleja, aparece una ligera polarización incluso con densidades de corriente bajas. El valor de esta polarización varía según la naturaleza del metal. La formación de películas anódicas y el comienzo de la pasividad son factores que aumentan esta polarización, necesaria para que prosiga la disolución anódica. En las operaciones industriales, se añaden sustancias llamadas "agentes de corrosión anódica" si es que no se hayan ya presentes. Los cloruros son eficaces en este sentido, empleándose en el refinado del níquel y en las operaciones de níquelado, para contrarrestar la tendencia del metal a la pasividad. Antiguamente, los ánodos de níquel para los trabajos de electrorrecubrimiento contenían una cantidad apreciable de carbono, es decir, no eran puros. Mas tarde se recurrió al efecto despolarizador de pequeñas cantidades de azufre, para mejorar la preparación de los ánodos de níquel. En la industria, raras veces se emplean metales puros como ánodos, en operaciones de refinado, la composición del ánodo es sumamente compleja.

Los metales del grupo del hierro, tienden a depolarizar la descarga de hidroxiliones a potenciales inferiores a los requeridos para el desprendimiento del oxígeno. El ánodo es enton-

ces insoluble y pasivo.

En el caso de los llamados ánodos insolubles, el material anódico puede actuar de catalizador en la reacción del desprendimiento del oxígeno, con la disminución consiguiente de disolución anódica del material. Los metales nobles, como el oro, se disuelven anódicamente tan solo entre límites muy restringidos, mientras que el platino y los metales afines actúan casi siempre como ánodos prácticamente insolubles.

Los tratamientos mecánicos y térmicos que, anteriormente, hayan sufrido el metal que se emplea como ánodo, suelen tener gran importancia. Operaciones tales como el laminado, el bataido o forjado, la soldadura, el estirado (trefilado), así como las deformaciones o el tratamiento térmico, hacen aumentar las zonas sometidas a esfuerzo. Los metales sometidos a un estado de fatiga o tensión tendrá valores del potencial electrolítico más negativos que los normales para dicho metal. Con todo, las diferencias acostumbra ser pequeñas. Los metales que se emplean como ánodos en ningún caso están libres de diferencias locales de estructura; a menudo mostrarán pequeñas diferencias del potencial electrolítico en diversos puntos de su superficie. Las partes del ánodo más bajas de potencial, serán las primeras en disolverse. A menudo se desprenden de aquel, partículas insolubles, o que no llegan a disolverse, las cuales constituyen un barro en el fondo del tanque o permanecen en suspensión en el baño.

Por regla general, el metal o compuesto mas negativo de la superficie del ánodo se disolverá primero. Cuando se ha con-

sumido esta capa, y el electrolito no tiene acceso a los estratos interiores a causa de estar recubiertos por otros componentes, el compuesto o metal que entonces sea más negativo se disolverá a un potencial de electrodo correspondiente al nuevo proceso. El material más negativo puede separarse de la proximidad de metales o de compuestos más positivos, disgregándolos de modo tal que se desprenderán del cuerpo del ánodo, cayendo al fondo del tanque para constituir parte del barro anódico.

En el refinado electrolítico de metales, se adoptan densidades de corriente elevadas, por lo cual los potenciales anódicos son mayores que el valor de equilibrio. En estas condiciones pueden disolverse elementos integrantes que, por lo común, son insolubles. El electrodo puede quedar recubierto por estratos adherentes, que le dificulten o impidan disolverse, e influyan en la polarización hasta el extremo de aumentar estos valores y pasar a la solución el propio recubrimiento del electrodo. Sin embargo, si estos materiales o barros se desprenden por sí mismos y caen del ánodo, no llegan a ocurrir las perturbaciones reseñadas. Los ánodos en bruto, que contienen un pequeño porcentaje de impurezas, que a su vez no se componen de uno solo sino de varios metales, favorecen el rendimiento del refinado electrolítico. Las aleaciones complejas, integradas por disoluciones sólidas de muchos elementos, se disuelven más lentamente que las formas binarias o ternarias sencillas.

De lo presentado en los párrafos anteriores y con el au

xilio de los informes técnicos obtenidos para la fabricación de polvos metálicos, se podrán poner las bases y características para la elaboración experimental de fierro en polvo, el cual se puede lograr por dos vías diferentes:

- A) Reducción electrolítica con electrolito alcalino.
- B) Reducción electrolítica con electrolito ácido.

II.9 REDUCCION ELECTROLITICA CON ELECTROLITO ALCALINO

La información para la obtención electrolítica de polvo de fierro con electrolito alcalino^{13,14} tiene como generalidad la utilización de un electrolito básico tal como la sosa cáustica (NaOH) cuya concentración fluctúa de 600 a 800 g/l, utilizando como materia prima, minerales de fierro de alta leytales como la magnetita (Fe_3O_4), obteniéndose de éste modo polvo de fierro de alta pureza. Las condiciones de operación para éste proceso son: baja densidad de corriente, bajo sobrevoltaje del metal, alta temperatura y agitación. Se usa una celda rectangular de acero al níquel cuyo fondo se utiliza como cátodo, siendo el ánodo una rejilla de acero de bajo carbón la cual sostiene el mineral evitando así, que se precipite al fondo junto con el polvo de fierro depositado. El depósito se lava con agua para quitar el exceso de álcalis y óxidos adheridos a la superficie, secando posteriormente el material obtenido. Estos artículos dan resultados experimentales satisfactorios, ya que el análisis del polvo de fierro obtenido da un porcentaje total de fierro de 99.62% con eficiencias de corriente de 90-95% a 90°C y

el tamaño de partícula promedio es de -325 mallas. También se hicieron pruebas con otro tipo de mineral como hematita (Fe_2O_3) dando resultados cercanos a los obtenidos con la magnetita.)

III.10 REDUCCION ELECTROLITICA CON ELECTROLITO ACIDO

En la producción electrolítica con electrolito ácido, los polvos metálicos pueden prepararse electrolíticamente por dos procesos diferentes fundamentalmente:

- a) El metal se depositará sobre el cátodo como un material pulverulento o aún esponjoso, el cual rendirá polvo ya sea en forma directa o por frotamiento ligero.
- b) El metal podrá ser obtenido como un electodepósito coherente pero quebradizo y que podrá ser molido para obtener un polvo.

Las dos formas en que puede depositarse el metal, pueden relacionarse con respecto al sobrevoltaje del metal.

El método (a) es el proceso mas importante para metales con bajo sobrevoltaje. El método (b) para los metales del grupo del fierro que forman depósitos coherentes debido a su alto sobrevoltaje y que se obtienen fácilmente en una condición quebradiza debido a la codepositación de materiales básicos finamente divididos, del tipo de hidróxidos. Sin embargo, aún a metales co

mo el cobre con bajo sobrevoltaje se pueden obtener en forma que
bradiza por medio de agentes de adición.

Los factores que se mencionan a continuación son muy importantes para la formación de materiales catódicos pulverulentos y esponjosos.

- 1.- Sobrevoltaje metálico bajo.
- 2.- Agotamiento del contenido metálico sobre la película catódica.
- 3.- Formación de materiales básicos en la película catódica.

Por lo anterior, a continuación se pasará a estudiar en forma particular la importancia de cada parámetro.

- 1.- Sobrevoltaje metálico bajo.

Los metales que depositan con bajo sobrevoltaje del metal como por ejemplo: plata, plomo, zinc y cadmio, tienden a formar agujas y crecimientos dendríticos cuando se obtienen por depósito a partir de sus sales simples. Será fácil entonces, obtenerlos como depósitos coherentes sueltos dando un polvo cristali

1710

no. En electrolitos de sales fundidas, todos los metales, aún los del grupo del fierro, depositan virtualmente sin sobrevoltaje, por lo que los depósitos obtenidos en éste caso se obtienen invariablemente en forma pulverulenta. La alta viscosidad del electrolito fundido y el agotamiento en el cátodo, también son importantes en éste caso.

La formación de iones complejos y el uso de agentes de adición, incrementan el sobrevoltaje para el depósito del metal retardando en ésta forma, la formación de depósitos pulverulentos.

2.- Agotamiento del contenido del metal sobre la película catódica. Bajo condiciones que favorezcan el agotamiento intenso de la concentración de los iones metálicos en la película catódica, el metal no formará una capa coherente, pero tenderá a crecer retirado del cátodo dentro del seno del electrolito donde la concentración iónica del metal es más alta.

Las condiciones que favorecen el agotamiento intenso del contenido del metal en la película catódica son:

- a) Concentración baja de los iones metálicos inicialmente.
- b) Temperatura de operación baja.
- c) Alta densidad de corriente
- d) Electrolito estacionario
- e) Presencia de sales neutras en altas concentraciones

Bajo dichas circunstancias y especialmente en depósitos de metales con bajo sobrevoltaje, los depósitos son fácilmente formaciones cristalinas del tipo de agujas dendríticas o arborescentes con poca adherencia.

Si las formaciones de cristales son muy pequeñas, los -

depósitos se denominan esponjosos. Un caso extremo del efecto de agotamiento es la formación en el cátodo de "negros de me-

tal" a muy pequeñas concentraciones iónicas, o bien, con muy altas densidades de corriente, caso favorecido por la presencia de sales neutrales y cuyo mejor ejemplo conocido es el negro de platino.

La adición de una sal neutral al electrolito afecta al depósito pulverulento en dos formas opuestas. Primero, incrementando la conductividad del baño. Se incrementa el poder de penetración, que contraataca la formación de arborescencias largas. Segundo, esto incrementa el agotamiento de los cationes depositables en la película catódica, efecto que ocurre, porque los cationes neutrales llevan parte de la corriente y entonces muy pocos de los iones metálicos son inducidos por transferencia eléctrica.

Esto es, una gran proporción de los cationes depositables tienen que alcanzar la superficie catódica por difusión, lo cual resulta en una mayor diferencia de concentración, entre la concentración de la solución y la superficie catódica.

El resultado es que una adición suficientemente grande de sales neutrales, resulta en un polvo fino.

En exámen de la literatura, mostró que la importancia de la adición de las sales neutrales no había sido bien apreciada

da previamente, por lo que, este tema recibirá atención especial en los experimentos a seguir.

3.- Formación de materiales básicos en la película catódica. Los flóculos de hidróxido precipitados en la película catódica pueden asentarse sobre la superficie del cátodo, aislando el sustrato metálico y previniendo el crecimiento a partir de éste, mientras que, partes libres del cátodo continúan creciendo. En esta forma, también se formarán depósitos no-coherentes.

La precipitación de hidróxido en la película catódica se promueve en esta forma, además del uso de una solución neutra o ligeramente ácida; bajo estas condiciones se fomenta el desprendimiento de hidrógeno, decreciendo así, la eficiencia catódica de corriente.

Esto causa agotamiento de los iones hidrógeno en la vecindad del cátodo, y el pH puede ser varias unidades más alto en la película catódica que en el seno de la solución, como puede ser visto a partir de la formación de hidróxidos en la película catódica aún a muy bajos pH en el seno de la solución. El pH en la película catódica es generalmente más alto a temperaturas bajas, debido a la baja difusión de los iones hidrógeno y en la presencia de sales conductoras a menos que los últimos, también tengan acción amortiguadora.

Una baja eficiencia catódica de corriente y también un

· alto pH de la película catódica se favorece para un metal dado cambiando las condiciones de depósito en una dirección tal que la relación sobrevoltaje del H_2 /sobrevoltaje del metal decrece. Por la misma razón, la formación de polvo se mejora por medio de contaminantes consistentes de metales con bajo sobrevoltaje del hidrógeno. La presencia de agentes oxidantes en el electrolito, también favorece la formación de polvo debido a la formación de hidróxido.

Es importante notar que solamente el hidróxido precipitado, por ejemplo, en la forma de gel, causa la formación de un depósito pulverulento esponjoso. Los materiales básicos en solución coloidal o forma 'sol', en la película catódica, a menudo tiene un efecto contrario patrocinando el depósito de granos finos, lisos y duros en la misma forma que cuando se agregan coloides orgánicos. Sin embargo, si el hidróxido floclula, éste es adsorbido localmente sobre la superficie catódica, causando la formación de un depósito coherente denominado o conocido como 'depósito quemado'.

Mas aún, los materiales básicos proveen un soporte para las burbujas de hidrógeno que hacen que el depósito sea aún más suelto o flojo.

Cooperación de los factores formadores de polvo.

Dos o más de los factores formadores de polvo, pueden estar operando al mismo tiempo. El agotamiento y una baja efi-

ciencia de corriente, a menudo están favorecidas por las mismas condiciones de electrolisis, introduciendo una cooperación de los factores 2 y 3 como por ejemplo, en el depósito de fierro en polvo a alta densidad de corriente y baja temperatura, algunas veces, sin embargo, los factores están influenciados en direcciones opuestas por las variables de depósito. Un incremento en la temperatura por ejemplo, contrarresta el agotamiento pero baja el sobrevoltaje del metal. Un ejemplo donde el efecto del hidróxido opera, pero no el agotamiento, es en el electrode depósito de esponja de zinc a partir de soluciones neutras a alta temperatura y baja densidad de corriente. Estas condiciones favorecen una eficiencia de corriente baja porque el sobrevoltaje del hidrógeno es bajo en estas condiciones, pero resulta en un agotamiento no apreciable de los iones metálicos.

El desprendimiento de hidrógeno, es a menudo, un factor suplementario en el depósito de polvos ayudando en el aflojamiento de los depósitos. Sin embargo, el desprendimiento de hidrógeno de ninguna manera es necesario para la formación de un depósito pulverulento. Esto es, los depósitos esponjosos de color rojo oscuro de cobre y en el caso de metales nobles aún de color negro, se pueden formar sin que haya un desprendimiento simultáneo de hidrógeno.

En realidad, el desprendimiento de hidrógeno, puede hacer algunas veces que el polvo sea mas grueso, porque la agitación contrarresta el agotamiento.

De acuerdo a todo lo anterior será ahora posible dise-

ñar la celda experimental necesaria en este trabajo para obtener polvo de fierro, que servirá para experimentar la eliminación del ácido sulfhídrico en los lodos de perforación.

Este tema es tan complejo que no será tratado en este trabajo sino que es motivo de estudio y desarrollo de otra tesis, por lo que en el siguiente capítulo se llevará a cabo únicamente el diseño de la celda experimental para la obtención de fierro en polvo.]

TODO

CAPITULO III

III.1 DISEÑO DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

De acuerdo con el método escogido, el diseño del equipo se elaborará tomando en cuenta los principales parámetros que rigen al proceso de la obtención de polvos metálicos, así como las diferentes variables que de alguna u otra forma puedan intervenir durante la electrólisis.

III.1.2 DISEÑO DE LA CELDA ELECTROLITICA

El diseño de la celda deberá hacerse tomando en cuenta dos parámetros que son: La densidad de corriente con la cual se va a operar y la capacidad de suministro de corriente de la fuente de energía eléctrica disponible en el laboratorio.

Así pues, se dispone de los siguientes valores de los parámetros mencionados que son:

$$\text{densidad de corriente} = 10 \text{ amp/dm}^2$$

Características del rectificador: 50 amp D.C., 15 volts D.C.

$$\text{densidad de corriente} \frac{\text{amp}}{\text{dm}^2} = \frac{I \text{ amp}}{S \text{ dm}^2}$$

$$S \text{ dm}^2 = \frac{50 \text{ amp}}{10 \frac{\text{amp}}{\text{dm}^2}} = 5,0 \text{ dm}^2$$

El área obtenida corresponde al área catódica total; por lo que considerando que en la celda electrolítica los ánodos y cátodos se van a conectar en paralelo, es conveniente fijar antes que nada la separación entre ánodo-cátodo. Para no-

TODOS

hacer una celda muy grande, se fija una separación entre ánodo - cátodo de 2,5 cm que permitirá ir raspando conforme se vaya produciendo el polvo de fierro depositado electrolíticamente en los cátodos

Con objeto de aprovechar los ánodos en su totalidad, éstos ^{de tal forma} [deberán disolverse] por ambas caras, ~~per~~ lo que frente a cada cara anódica deberá colocarse una cara catódica, lo cual significa que en la celda se deberá colocar un cátodo más de los ánodos que se vayan a colocar.

Como primera aproximación para diseñar la celda, se considerarán tres ánodos y cuatro cátodos conectados en paralelo, de tal forma que los tres ánodos presentarán seis caras de trabajo; de los cuatro cátodos, los dos intermedios trabajarán por ambas caras y los dos extremos trabajarán por una sola cara, circunstancia que significa que los cátodos también tendrán trabajando seis caras catódicas en total.

En estas condiciones, el área total obtenida anteriormente, se deberá dividir entre seis para obtener el área de una sola cara:

$$\text{Area de 1 cara} = \frac{5 \text{ dm}^2}{6 \text{ caras}} = 0.83 \frac{\text{dm}^2}{\text{cara}}$$

como $S = b \times h$, entonces, fijando $h = 1 \text{ dm}$ (10cm) queda:

$$0.83 \text{ dm}^2 = b \times 1 \text{ dm}$$
$$b = 0.83 \text{ dm}$$

La altura h , corresponderá a la parte del cátodo y ánodo sumergida en la solución o electrolito.

Para obtener la longitud total de los cátodos y los ánodos, será necesario, ahora, estimar la parte de elec

TODO

trodo que sobresale de la solución en la celda electrolítica considerando una medida de 2.5 cm, así como la solera de conexión que es de 1cm, lo cual da una longitud total para los electrodos de 13.5 cm (1.35 dm) Fig. III.1

Para dimensionar la celda, y obtener la longitud de la misma, se tomó en cuenta el número de electrodos y el espacio dejado entre ellos, lo cual da una longitud e 20 cm. (2.0 dm) de largo. A fin de encontrar la altura de la celda es necesario, estimar la longitud de los electrodos menos el centímetro que ocupa la solera de conexión, agregando el espacio necesario en el fondo de la celda para recoger el fierro en polvo que se desprende de los cátodos durante la operación de la celda, el cual se fija en 2.5 cm, lo que da una altura total de 1.5 dm (15 cm). Tomando en cuenta que el ancho de los electrodos es de 0.83 dm (8.3 cm) para sacar el ancho de la celda, bastará únicamente con redondear la cifra a 1.0 dm (10 cm), para que de esta manera, puedan meterse y sacarse los electrodos libremente (Fig. III.2).

De acuerdo con las dimensiones reales de la celda se calcula su capacidad volumétrica, obteniendo así, la cantidad de electrolito a preparar, para lo cual se efectúan los siguientes cálculos:

Cálculo de volumen real de la celda.

Medidas interiores:

$$h = 15 \text{ cm} - 2.5 \text{ cm} = 12.5 \text{ cm} = 1.25 \text{ dm}$$

$$l = 20 \text{ cm} = 2.0 \text{ dm}$$

$$a = 9.45 \text{ cm} = 0.945 \text{ dm}$$

$$V = 1.25 \text{ dm} \times 2.0 \text{ dm} \times 0.945 \text{ dm}$$

$$V = 2,3625 \text{ dm}^3$$

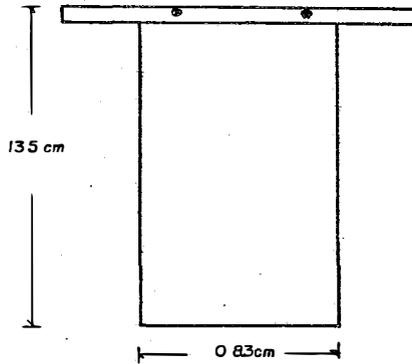
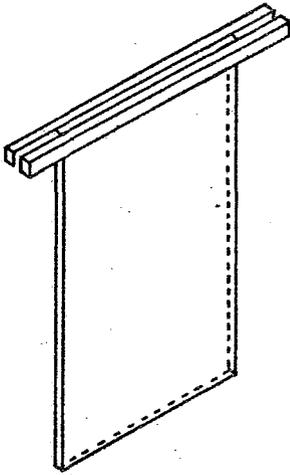


Fig. III-1. ELECTRODOS

FACULTAD DE QUIMICA	
Fig. III.1	
TESIS	
Mg. Alicia Mondragón Sánchez	Yoselino Soto Armendáriz

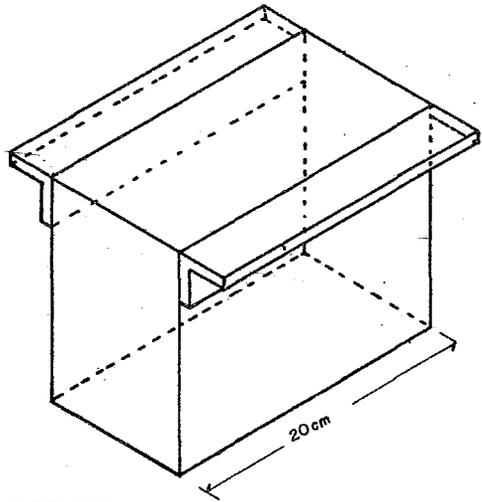
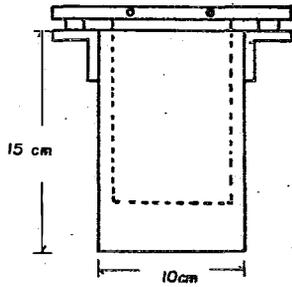


Fig III - 2 CELDA ELECTROLITICA

FACULTAD DE QUIMICA	
Fig III.2	
TESIS	
Ma Alicia Mondragón Sánchez	Yasmina Soto Armendariz

Handwritten scribble

$$V = 2362.5 \text{ ml} \cong 2,500.0 \text{ ml}$$

De tal manera que la cantidad real de electrolito que se prepara es de 2.5 litros por ser un volúmen mas exacto en su elaboración comparado con el volúmen teórico obtenido, desechando el sobrante en el momento de añadir el electrolito dentro de la celda. Los esquemas de la Fig. III.3, muestra la posición de los electrodos dentro de la celda.

III.2 PREPARACION DEL ELECTROLITO

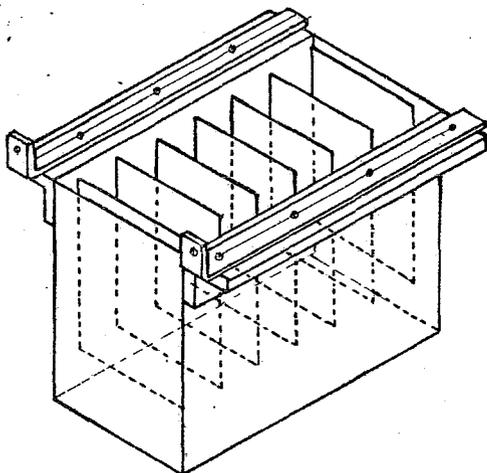
De acuerdo con el investigador FRIEDRICH⁸ [el electrolito recomendado para producir fierro en polvo, consistente en 15 g/l de fierro como cloruro ferroso (FeCl_2) y 100 g/l de la sal neutra cloruro de amonio (NH_4Cl) operando a temperatura ambiente y con una densidad de corriente de

$$10 \frac{\text{amp}}{\text{dm}^2}$$

→ 56

El cloruro ferroso se preparó en un matraz Erlenmeyer de 1000 ml equipado con un tapón de hule para cierre al cual se le instaló una válvula de Bunsen, fabricada con un tubo de hule y varilla de vidrio, que permite la salida de vapor de agua, pero no la entrada de aire atmosférico exterior (Fig. III.4.A)

En el mismo tapón se instaló un tubo de conducción de gas inerte, como el bióxido de carbono (CO_2), para impedir la oxidación de los iones ferrosos, ver (Fig. III.4.B). Este tubo fué conectado en su extremo final con otro tapón a otro matraz Erlenmeyer el cual contiene ácido sulfúrico diluído, que es el que genera el bióxido de carbono (CO_2) al reaccionar este ácido sulfúrico con una solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3). Esta solución entra al matraz mediante succión que se ejerce durante el proceso de enfriamiento, por medio de un tubo de vidrio, en donde uno de los extremos está conectado al matraz y el otro sumergido en un vaso de precipitados que contiene la solución de carbonato de sodio.



VISTA ISOMETRICA DE LA CELDA Y ELECTRODOS.

FORMA DE CONEXION DE LOS ELECTRODOS

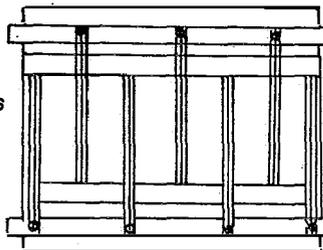
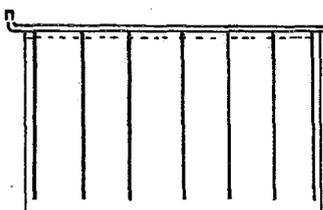


Fig. III. 3 POSICION DE LOS ELECTRODOS DENTRO DE LA CELDA



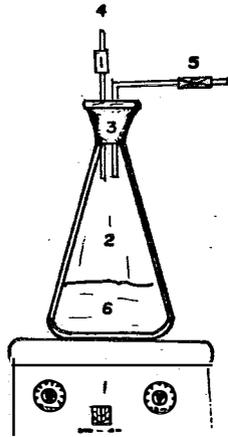
FACULTAD DE QUIMICA

Fig III.3

TESIS

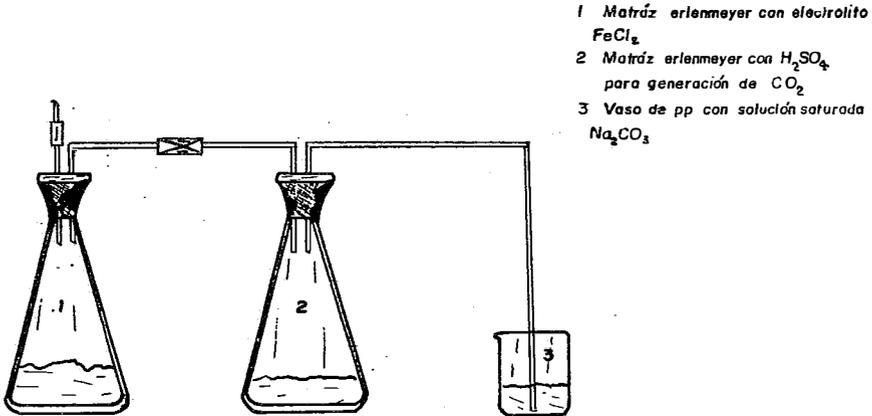
Ma. Alicia Mondragón
Sánchez

Yoselina Soto
Armendariz



- 1 Parrilla de calentamiento
- 2 Matraz erlenmeyer de 1000 ml.
- 3 Tapon de hule
- 4 Válvula de bunsen
- 5 Tubo de comunicación con pinzas de mohr
- 6 Solución de Fe + HCl

Fig III 1.A DISOLUCION DEL ELECTROLITO



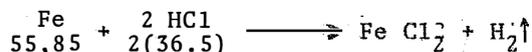
- 1 Matraz erlenmeyer con electrolito FeCl₂
- 2 Matraz erlenmeyer con H₂SO₄ para generación de CO₂
- 3 Vaso de pp con solución saturada Na₂CO₃

Fig III 1.B ENFRIAMIENTO DEL ELECTROLITO EN ATMOSFERA INERTE

En el matraz conteniendo el tapón con la válvula de Bunsen, se puso viruta de acero de bajo carbono tipo AISI 1010 en proporción de 15g de viruta por cada litro de solución que se quiera preparar. En el mismo matraz se colocan 50g de cloruro de amonio que corresponde al 50% del cloruro de amonio total requerido por litro de solución, se le agregó el ácido clorhídrico necesario para que reaccione la viruta de fierro y se disuelva sin que quede exceso de ácido clorhídrico, para lo cual se efectúan los siguientes cálculos:

Pureza del HCl 37.8%
Densidad HCl 1.192 g/cm³

de acuerdo a la siguiente reacción:



Como se van a preparar 2.5 l de electrolito es necesario disolver 37.5g de fierro para estar dentro de la concentración correcta. Entonces tenemos:

55.85g de Fe ————— 73g de HCl
37.5g de Fe ————— X g de HCl
X = 49.01g de HCl

pero como:

100g de sol.----- 37.8g de HCl
X g de sol.----- 49.01g de HCl
X = 130g de solución de HCl

$$D = \frac{M}{V} \implies V = \frac{M}{D} = \frac{130 \text{ g}}{1.192 \text{ g/ml}} = 109 \text{ ml}$$

En estas condiciones la preparación total del electrolito será:

37.5g Fe + 109 ml HCl_{conc.} + 250g NH₄ Cl

. o sea:

15g de Fe + 43.5 ml HCl_{conc.} + 100g de NH₄Cl para un litro de solución.

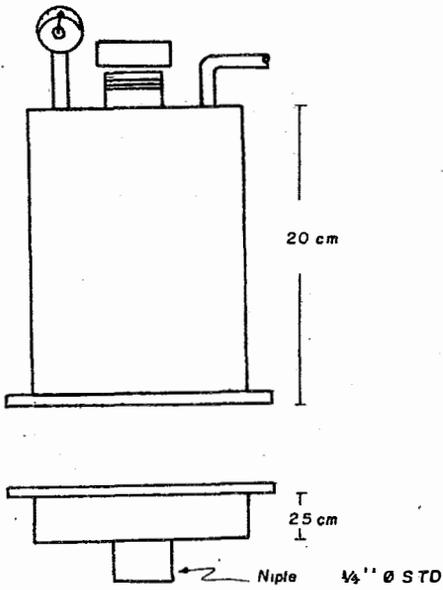
Una vez disuelta la viruta de fierro y enfriado la solución, se le adiciona el 50% de cloruro de amonio restante, se filtra la solución en ausencia de aire para evitar la oxidación del electrolito con un filtro diseñado especialmente cuyo esquema se muestra en la Fig. III.5.

~~Empieza~~
[A fin de complementar y apoyar el procedimiento de diseño de la celda electrolítica se menciona a continuación los principios electroquímicos que gobiernan la electrólisis.]

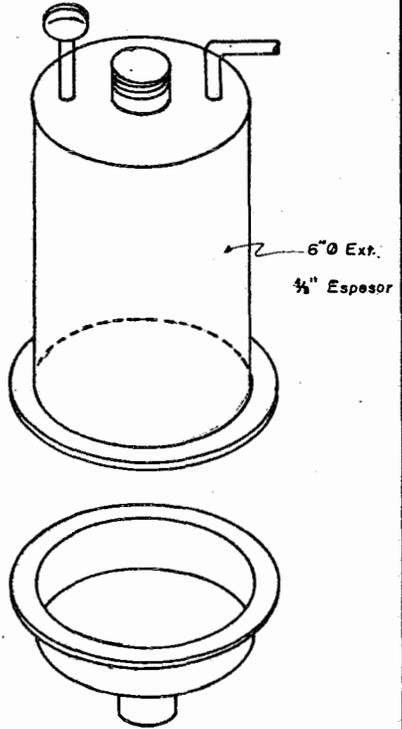
[Una celda electroquímica la componen placas metálicas llamadas electrodos, los cuales están conectados eléctricamente en su parte superior a un rectificador o fuente de energía, estos electrodos se encuentran sumergidos dentro de una solución iónica llamada electrolito, que tiene como principal función permitir el paso de la corriente de un electrodo a otro, estableciéndose en esta forma un circuito cerrado.]

[En la conducción electrolítica, el paso de la corriente lleva también consigo un transporte de materia, la cual se deposita o libera en la superficie de los electrodos.]

[Las investigaciones realizadas por Michael Faraday^{4.5} (1791-1867) llevaron al descubrimiento de las relaciones cuantitativas entre la cantidad de electricidad que pasa a través de una solución y la cantidad de materia liberada o depositada en los electrodos. Estas relaciones quedan concretadas en dos leyes que llevan el nombre de primera y segunda ley de Faraday.]



a)- VISTA FRONTAL



b)- VISTA LATERAL

FACULTAD DE QUIMICA	
Fig III.5 FILTRO	
TESIS	
Ma. Alicia Mondragón Sánchez	Yoselina Soto Armendáriz

La primera ley de Faraday establece que: Las cantidades de sustancias liberadas o depositadas en los electrodos son directamente proporcionales a las cantidades de electricidad pasadas.

La segunda ley de Faraday indica que: Si la misma cantidad de electricidad se pasa a través de diferentes soluciones, las cantidades liberadas o depositadas en los electrodos son directamente proporcionales a los equivalentes químicos de las sustancias en solución.

Las leyes mencionadas son de las pocas generalizaciones científicas exactas y aparentemente estas no tienen excepciones cumpliéndose 100% cuando se llevan a cabo cuidadosamente en el laboratorio. Sin embargo, al aplicarlos a procesos industriales, las eficiencias obtenidas son inferiores al 100% pero esto no implica falla de las leyes sino que la baja eficiencia es definitivamente atribuible a errores de operación.

La eficiencia de operación se determina dividiendo la cantidad práctica obtenida entre la cantidad teórica.

$$\eta = \frac{\text{cantidad práctica}}{\text{cantidad teórica}} \times 100$$

Ahora bien, basándonos en los conceptos hasta aquí explicados tenemos:

$$\text{SÍ P.M. Fe} = \frac{55.85}{2} = 27.925 \text{ g}$$

y si un Faraday es igual a 96,494 coulomb, cantidad que para fines prácticos se ha redondeado a 96,500 coulombs para depositar o liberar un equivalente químico y conociendo que:

$$I \text{ amp} = \frac{Q \text{ coulombs}}{t \text{ seg}}$$

$$Q \text{ coulombs} = I \text{ amp} \times t \text{ seg}$$

en donde I y t son conocidos, obtendremos la cantidad de coulombs que son utilizados durante el tiempo que dura el experimento electrolítico.

Habiéndose establecido la parte teórica en la que se basa principalmente el fenómeno de la electrodeposición el siguiente capítulo se dedicará al desarrollo de la parte experimental.

C A P I T U L O IV

IV.1 EXPERIMENTACION

La parte experimental de este proceso se llevó a cabo en el laboratorio para lo cual se diseñó el equipo que se describió con detalle en el capítulo anterior.

Las pruebas se efectuaron en la celda electrolítica con capacidad volumétrica de dos y medio litros y el electrolito utilizado en el proceso, como se explicó anteriormente, está basado en una solución acuosa de cloruro ferroso (FeCl_2), y cloruro de amonio (NH_4Cl): que atenúa la oxidación del ión ferroso a férrico

Los electrodos, van colocados dentro de la celda en forma vertical, montados en una solera, a cada lado de la celda, que se conecta eléctricamente a un rectificador o fuente de energía eléctrica. La conexión de los electrodos se hizo en paralelo, para aprovechar al máximo la intensidad del rectificador, colocando cada ánodo entre dos cátodos como se explicó en el capítulo anterior, figuras (IV.1) y (IV.2)

El material utilizado para la fabricación de los cátodos, fue lámina de acero inoxidable AISI-316 de 1/16" de espesor, y para los ánodos, lámina de acero bajo carbono tipo AISI - 1010 también de 1/16" de espesor teniendo todos los electrodos la misma superficie de trabajo (0.83dm X 1.0 dm

0.83 dm²). El número total de electrodos empleados fue de siete, de los cuales cuatro son cátodo y tres ánodo. La energía eléctrica fue suministrada por un rectificador de corriente alterna de 125 volts y un máximo de salida de 50 amp de C.D a 15 volts (Fig. IV.3)

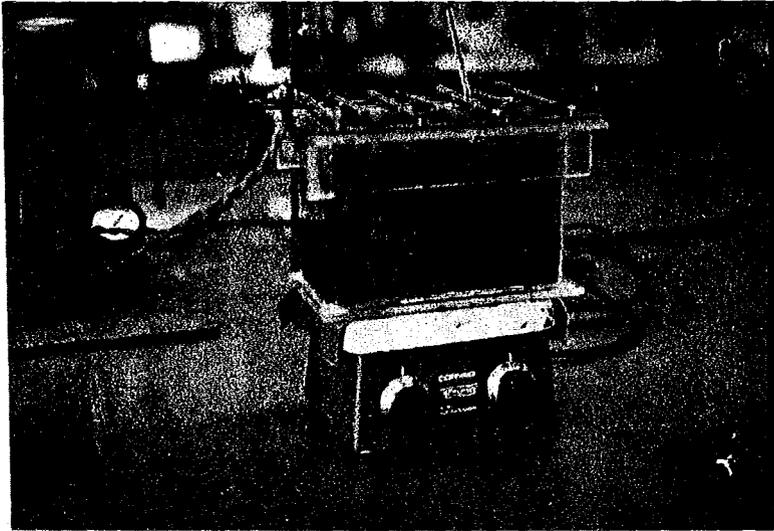


FIG. IV.1 CONEXION DE ELECTRODOS EN PARALELO

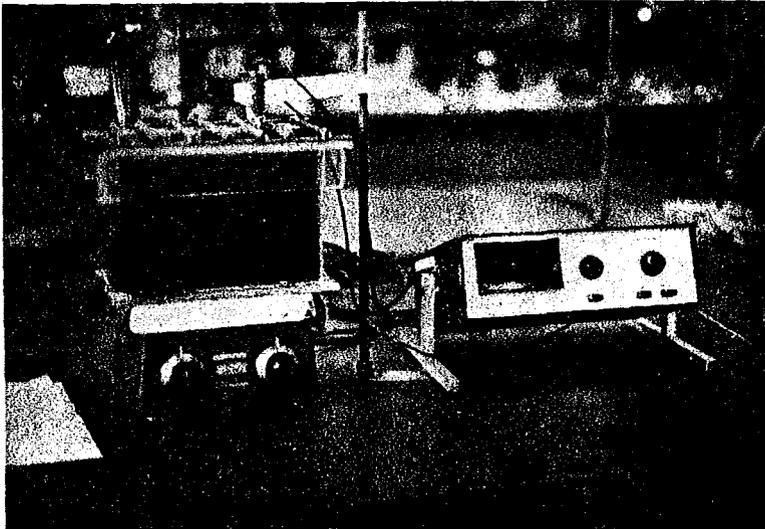


FIG. IV.2

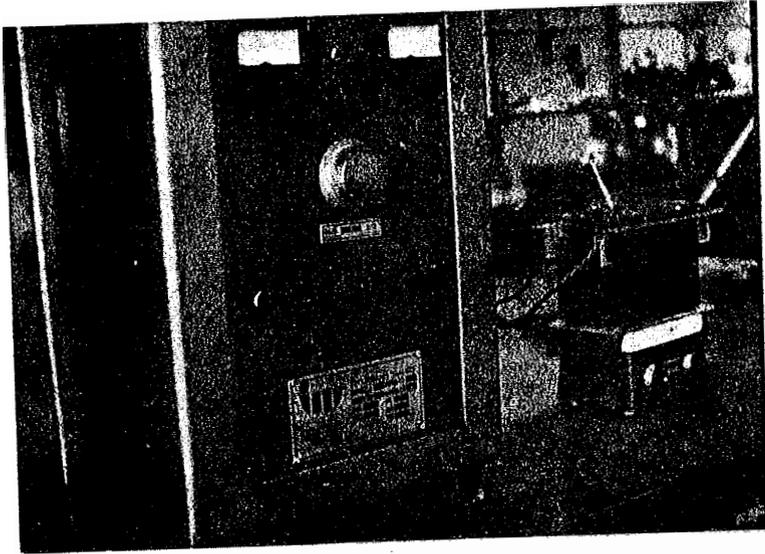


FIGURA IV.3

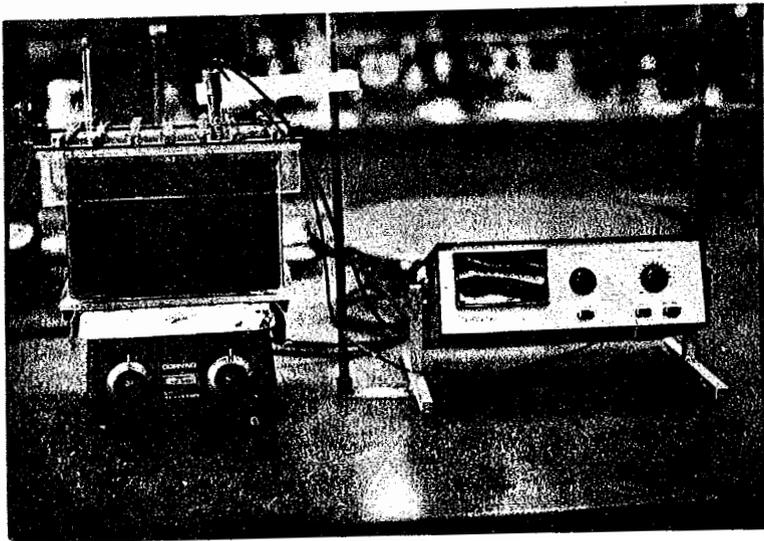


FIGURA IV.4

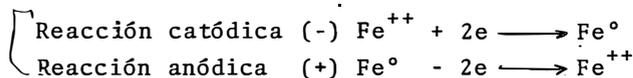
[La solución se mantuvo agitada con un dispositivo mecánico a una velocidad constante de 15 rpm, a fin de homogeneizar la concentración de la solución, pues de otra forma, hay elevación de concentración de ión Fe^{2+} en las regiones anódicas y disminución de éstos en las regiones catódicas, que originan una polarización por celda de concentración, que requiere de un voltaje adicional al necesario para la operación normal de la celda electrolítica.]

[Se controló el pH de la solución entre los valores de 5 y 7 mediante un medidor de pH marca] Gorning modelo 101 digital, [haciendo adiciones periódicas de ácido clorhídrico concentrado a medida que el pH se incrementaba.]

[Las condiciones de operación de la celda al inicio de la prueba, fueron las siguientes:]

Intensidad de corriente	= 50 amp
Densidad de corriente	= 10 amp/dm ²
Voltaje de operación	= 2.5 volts
Temperatura inicial	= 25°C
pH solución	= 6.5
Concentración iónica	= 15 g/l de Fe^{++} como $FeCl_2$ + 100 g/l de NH_4Cl

[Una vez iniciada la electrólisis, el hierro se deposita como polvo sobre los cátodos de acero inoxidable] (Figs. IV.4 y IV.5) [de acuerdo con las siguientes reacciones electroquímicas:]



[La primera de estas reacciones se realiza en el cátodo conjuntamente con un ligero desprendimiento de gas hidró.]

[geno, ocasionado por el bajo sobrevoltaje que este gas tiene en electrodos de acero inoxidable.]

[El polvo depositado, se remueve periódicamente de los cátodos para dar lugar a nuevos núcleos, acumulándose éste en el fondo de la celda, facilitándose este trabajo debido a la configuración estructural de las partículas, que en su mayoría se obtuvieron como hojuelas quebradizas.]

[La duración de cada una de las pruebas fue de una a dos horas, manteniendo las condiciones de operación mencionadas en los párrafos anteriores. Al final de cada operación, los cátodos se extraen y se raspan para desprender totalmente el polvo de hierro adherido a ellos.] Una vez desmontados y limpios los electrodos, se lavan, secan y pesan para llevar a cabo el balance de materiales.

antes de remover el polvo de Fe

El polvo de hierro acumulado en el fondo de la celda, se filtra, se lava en el filtro descrito en el capítulo III. Después de filtrado, se lava en primer término con alcohol y a continuación con acetona para evitar su oxidación y finalmente se termina su secado a 60°C en una estufa de circulación forzada.

En las tablas siguientes se presentan los datos obtenidos en cada uno de los experimentos realizados, así como los resultados de cada uno de ellos.

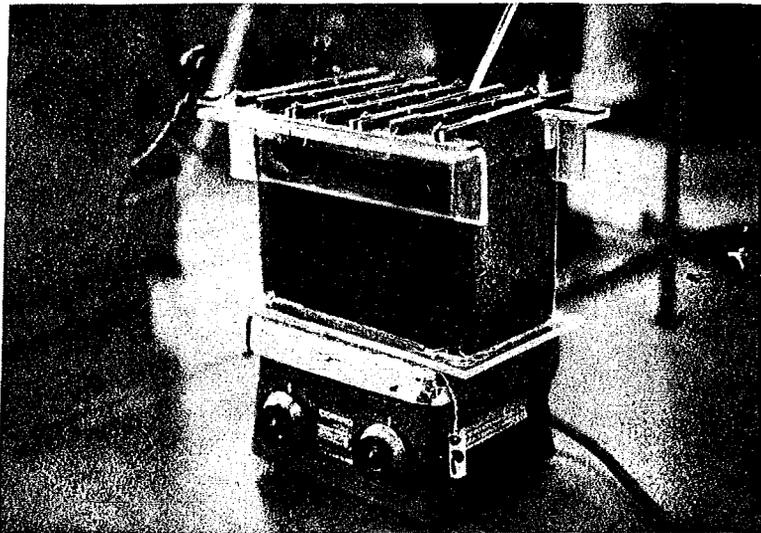


FIGURA IV. 5

FIG. IV.6 TABLA DE DATOS OBTENIDOS DEL EXPERIMENTO 1

TIEMPO (min.)	I (amp.)	E (volts)	pH	Temp. (°C)
0	50	2.50	5.0	28
10	50	2.50	5.0	30
20	50	2.48	6.82	32
30	48	2.40	5.56	35
40	50	2.40	5.03	38
50	49	2.00	7.01	40
60	50	2.00	6.89	43
70	50	2.00	5.48	44
80	50	2.00	6.23	46
90	51	2.00	6.91	48
100	50	2.00	5.07	49
110	50	2.00	5.49	49
120	50	2.00	6.01	51

La duración de este experimento fue de dos horas, durante las cuales el pH se mantuvo entre 5 y 7, habiéndose observado un incremento en la temperatura de operación, debido al efecto Joule durante el paso de la corriente eléctrica.

A medida que el tiempo de la electrólisis avanza, el depósito se hace cada vez más coherente a lo largo de los cátodos, quedando al final de la electrólisis un depósito laminar quebradizo.

Las fotomicrografías de las Figs. IV.7 y IV.8 muestran la forma y estructura del depósito así como el tamaño de grano a diferentes aumentos, para el experimento No. 1.

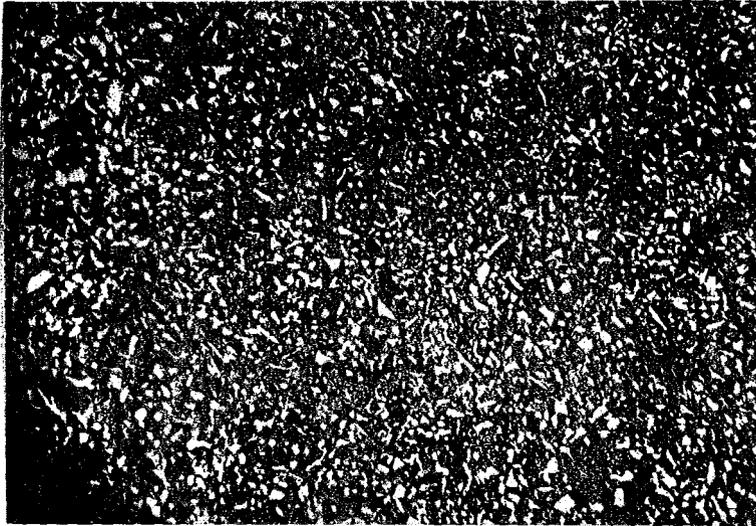


FIG. IV.7 Fotomicrografía a 98 X del experimento No. 1

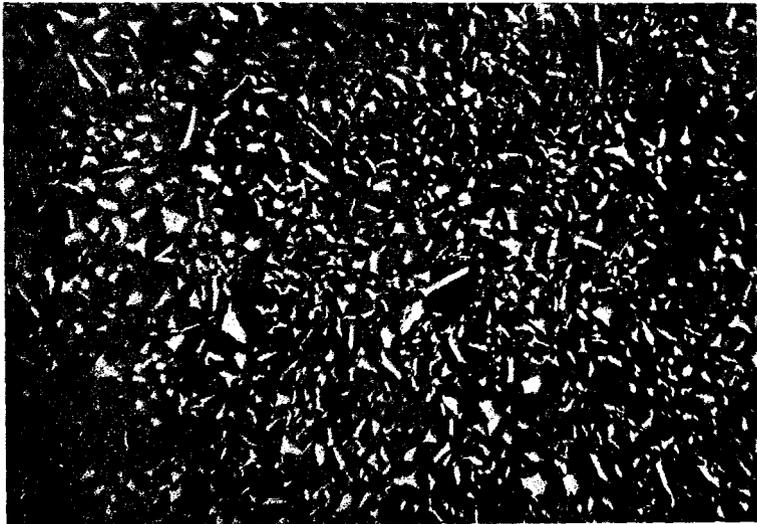


FIG. IV.8 Fotomicrografía a 1400 X del producto obtenido del experimento No. 1

En las fotomicrografías de las figuras (IV.7 y IV.8) se observa que el tamaño del material es relativamente homogéneo, aunque no uniforme, advirtiéndose esto, ya que existen -- partículas laminares y algunas de forma pulverulenta debido a la formación de hidróxido férrico que es causado por el aumento del pH.

Para dar una idea acerca del tamaño de partícula promedio del polvo de fierro obtenido se utiliza el sistema designado ASTM, el cual es un método que consiste en comparar la estructura del espécimen a tratar a un aumento de 100 X con una serie de tamaños de grano estandarizados gradualmente que van del No. 1 al No. 8, cada número indica el número de granos por pulgada cuadrada a un aumento de 100 X de acuerdo a la siguiente regla:

$$\begin{aligned} & \text{Número principal de granos por pulgada cuadrada a} \\ & 100 X = 2^{n-1} \end{aligned}$$

donde 'n' es el índice numérico de tamaño de grano ASTM.

Aplicando este proceso de medición para el depósito obtenido del experimento 1, se tiene que el índice numérico de tamaño de grano ASTM (n) tiene un rango de valor de 7 a 8, esto es:

Número de tamaño de grano - ASTM	Número de granos por in ² a 100 X		Diámetro calculado del equivalente esférico de granos sin aumento.	
	medio	rango	pulgadas	milímetros
7	64	48 - 96	0.00142	0.0359
8	128	96 - 192	0.00100	0.0254

FIGURA IV. 9

De estos datos se puede concluir que de acuerdo a la especificación ASTM el tamaño de partícula obtenido en el experimento, corresponde a la clasificación de "fino".

Balancé de materiales.

Los cátodos fueron lavados, secados y puestos en el desecador veinticuatro horas antes de pesarlos para iniciar el experimento. Los pesos obtenidos fueron los siguientes (Fig. IV. 10);

	Peso inicial	Peso final	diferencia de peso
cátodo 1	138.4098 g	144.8144 g	6.4046 g.
cátodo 2	138.7600 g	147.8759 g	9.1159 g
cátodo 3	135.7411 g	145.6410 g	9.8999 g
cátodo 4	138.2840 g	140.8848 g	2.6008 g
	TOTAL		28.0212 g

FIGURA IV. 10

El material precipitado y acumulado en el fondo de la celda fué de 65.5321 gramos, que sumado al peso del depósito --

que quedó adherido a los cátodos dan un peso total de 93.5533 gramos de polvo de hierro depositado.

La cantidad de corriente promedio que se utilizó fué de $I = 49.85$ amp.

Según las leyes de Faraday tenemos que:

$$Q \text{ Cb} = I \text{ amp} \times t \text{ seg} \dots\dots\dots(1)$$

sustituyendo en la ecuación (1) los datos del experimento No. 1 se tiene que:

$$Q = 49.85 \text{ amp} \times 7200 \text{ seg.}$$

$$Q = 358,920 \text{ Cb}$$

la cantidad teórica de polvo de hierro se calcula a partir de la corriente drenada.

$$\begin{array}{r} 96,500 \text{ Cb} \text{ -----} 27.925 \text{ g de Fe} \\ 358,920 \text{ Cb} \text{ -----} X \\ X = \frac{358,920 \text{ Cb} \times 27.925 \text{ g}}{96,500 \text{ Cb}} = 103.8636 \text{ g de Fe} \end{array}$$

Por lo que la eficiencia para el experimento No. 1 resulta ser:

$$\eta = \frac{\text{g de producto obtenido real}}{\text{g de producto teórico}} \times 100$$

$$\eta = \frac{93.5533 \text{ g}}{103.8636 \text{ g}} \times 100$$

$$\eta = 90.07 \%$$

FEIB. IV. 11 Tabla de datos obtenidos del experimento No.2

TIEMPO (min)	I (amp)	E (volts)	pH	TEMP. (°C)
0	50	2.50	5.50	22
5	50	2.40	4.50	25
10	50	2.40	5.50	31
15	50	2.40	6.10	33
20	50	2.30	7.00	36
25	51	2.30	4.21	37
30	51	2.10	4.99	40
35	49.5	2.00	5.26	40
40	51	2.00	5.74	43
45	50	2.00	5.94	44
50	50	1.80	5.72	45
55	50	1.80	7.60	46
60	50	1.80	6.32	47

Este experimento tuvo las mismas condiciones de trabajo que el anterior, es decir, el pH se mantuvo entre los valores de 5 a 7, reproduciéndose el mismo tipo de depósito laminar, coherente y quebradizo, únicamente el tamaño de grano fué mucho mayor que el obtenido en el experimento No. 1.

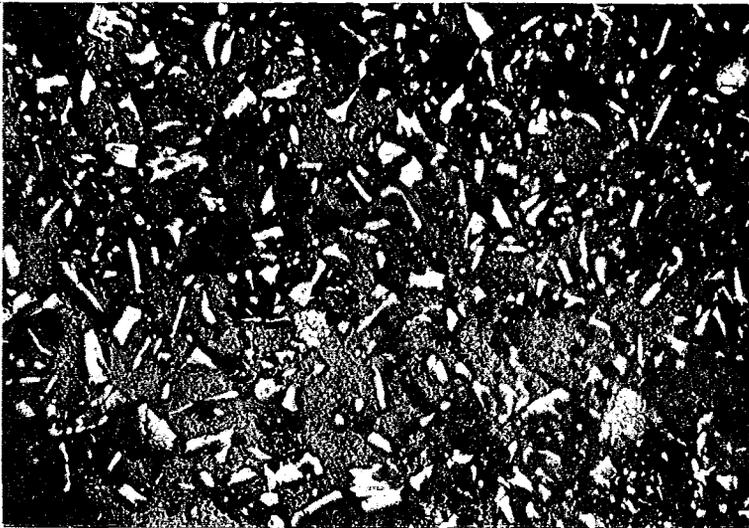


FIG. IV. 12 Fotomicrografía el experimento No. 2
a 98 X

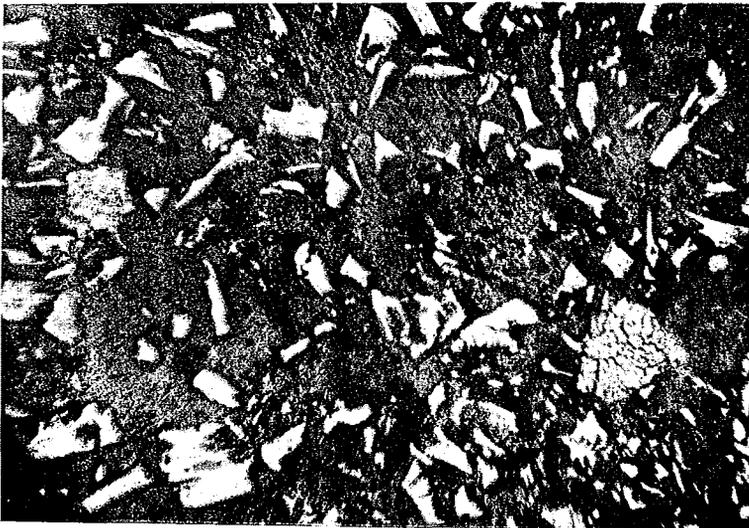


FIG. IV. 13 Fotomicrografía del depósito obtenido
del experimento No. 2 a 1400 X

En las figuras (IV.12 y IV. 13) se aprecia el depósito obtenido en el experimento No. 2 y que al igual que en el experimento No. 1 se mide el tamaño de partícula con el mismo método, siendo el índice numérico ASTM para éstas partículas igual a: $n = 3$ a 5

Número de tamaño de grano.	Número de granos por in^2 a $100 \times$		Diámetro calculado del equivalente esférico de grano sin aumento.	
	medio	rango	in	mm
ASTM 3	4	3 - 6	0.00567	0.144
4	8	6 - 12	0.00400	0.101
5	16	12 - 24	0.00283	0.0718

FIG. IV.14

Con los datos anteriores, se observa que el tamaño de grano no es uniforme, es decir, existen partículas muy grandes, a la vez que también las hay muy pequeñas.

El balance de materiales para este experimento, se hizo en base a no sólo los pesos de los cátodos, sino también a los ánodos, los cuales se muestran en la tabla de la fig. IV.15.

FIG. IV. 15 Tabla de datos de pesos de los electrodos para balance de materiales del experimento 2

ELECTRODO	PESO INICIAL	PESO FINAL	DIFERENCIA DE PESOS
cátodo 1	138.3816 g	141.3569	2.9753 g
cátodo 2	138.7120 g	141.7909	3.0789 g
cátodo 3	135.6945 g	142.1332	5.4387 g
cátodo 4	138.2618 g	141.1369	2.8751 g
TOTAL			14.3680 g
ánodo 1	71.6755 g	53.7588	17.9233 g
ánodo 2	72.9951 g	55.5881 g	17.4070 g
ánodo 3	70.4045 g	51.3775 g	19.0270 g
TOTAL			53.3573 g

Sumando la cantidad total de material adherido a los cátodos al material precipitado en el fondo de la celda dá un total de 47.1800 gramos.

La cantidad total de material disuelto durante la electrólisis fué de 53.3573 gramos, ésto, permite calcular la eficiencia de disolución-depositación.

$$\eta = \frac{\text{g material obtenido}}{\text{g material disuelto}} = x \cdot 100$$

$$\eta = \frac{47.1800 \text{ g}}{53.3573 \text{ g}} \times 100$$

$$\eta = 88.42\%$$

Para calcular la eficiencia de operación, se tiene -
los siguientes datos:

$$I_{\text{prom.}} = 50.20 \text{ amp.}$$

$$T_{\text{operación}} = 3600 \text{ seg.}$$

$$\text{e.q. Fe}^{++} = 27.925 \text{ g}$$

de la ecuación (1)

$$Q = 50.2 \text{ amp} \times 3600 \text{ seg.}$$

$$Q = 180,720 \text{ Cb.}$$

de las leyes de Faraday:

$$96500 \text{ ----- } 27.925 \text{ g/meq Fe}$$

$$180720 \text{ ----- } X$$

$$X = \frac{180,720 \text{ Cb} \times 27.925 \text{ g Fe}}{96,500 \text{ Cb}} = 52.2965 \text{ g}$$

$$\gamma = \frac{\text{g material obtenido}}{\text{g material teórico}} \times 100 = \frac{47.1800 \text{ g}}{52.2965 \text{ g}} \times 100$$

$$\gamma = 90.22\%$$

En vista de que en los experimentos 1 y 2, los cátodos de los extremos reciben depósito únicamente por una cara, se resolvió utilizar cuatro ánodos y tres cátodos para ver si la eficiencia aumentaba, tomando lecturas cada cinco minutos para observar los cambios.

Los datos obtenidos del experimento No. 3, se mues--

tran en la tabla de la fig. IV.16.

Antes de imprimir corriente, al principio del experimento, el pH de la solución era de 1.01 y como puede observarse al empezar a pasar corriente el valor del pH se incrementó, esto es debido a la diferencia de potencial que existe entre ánodo-cátodo, la cual interfiere en la medición del pH, ya que ésta se estuvo efectuando con electrodos de referencia dentro de la celda.

Esto se hace mas visible, cuando al término de la electrolisis, el valor del pH es 6.68 y al dejar de imprimir corriente, el pH baja a 5.68.

Al inicio del experimento, teniendo ese valor de pH, el depósito fué coherente, sin embargo, tan pronto se incrementó la temperatura y se formó hidróxido de fierro en la solución a pH de 6.5, la estructura del depósito cambió a una forma polvosa, siendo ésta la razón por la que el polvo que se muestra en las figuras IV.17 y IV.18, se ve informe y de diferentes tamaños, que comparado con el tamaño de partícula patrón del ASTM, dan que el índice de tamaño de partícula tiene un rango de 4 a 6, esto es:

Número de tamaño de grano	Número de granos por in ² a 100 X		Diámetro calculado del equivalente esférico de grano, sin aumento.	
	medio	rango	in	mm
ASTM 4	8	6 - 12	0.00400	0.101
5	16	12 - 24	0.00283	0.0718
6	32	24 - 48	0.00200	0.0507

FIG. IV. 19

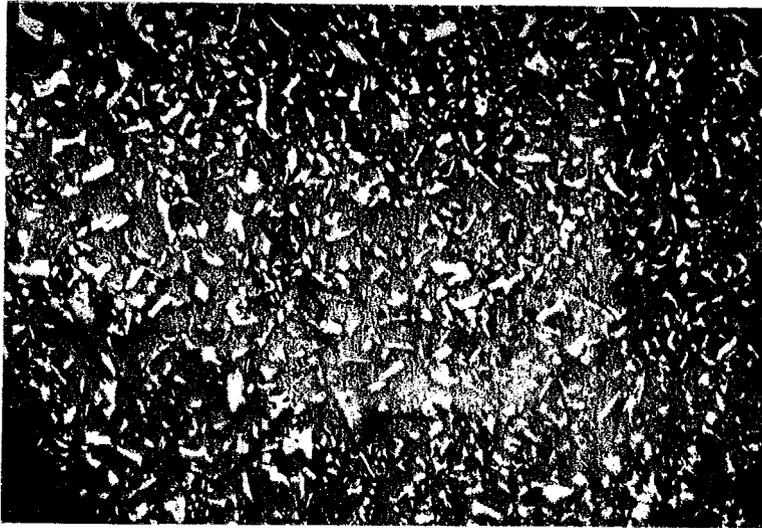


Fig. IV.17 Fotomicrografía a 98 X del producto obtenido en el experimento No. 3

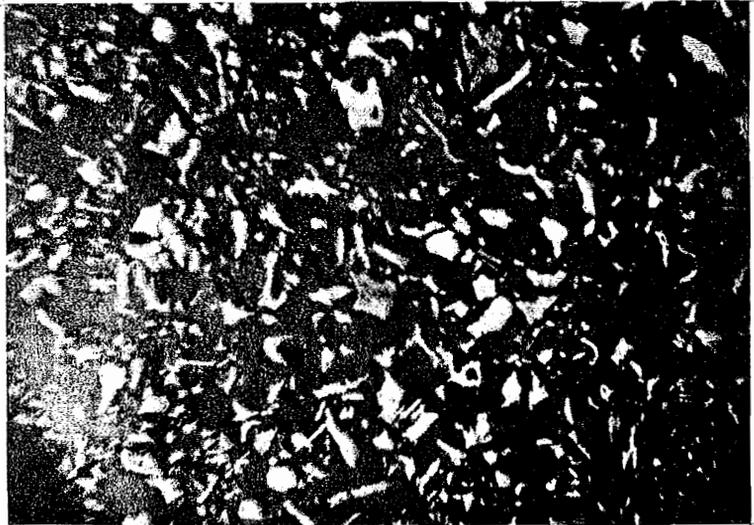


Fig. IV.18 Fotomicrografia a 1400 X del producto obtenido del experimento No. 3



Los datos anteriores indican que se tiene un tamaño medio de partícula promedio

FIG. IV. 16
TABLA DE DATOS DEL EXPERIMENTO 3

TIEMPO (min)	I (amp)	E. (volts)	pH	TEMP (°C)
0	50	2.50	1.01	28
5	51	2.50	3.02	30
10	48	2.50	3.12	31
15	50	2.40	5.44	34
20	50	2.40	4.94	36
25	50	2.00	7.24	38
30	50	2.00	6.86	40
35	51	2.00	7.32	42
40	50	2.00	7.28	44
45	52	1.80	5.52	45
50	49.5	1.80	5.53	46
55	48	1.80	7.50	47
60	50	1.80	6.80	48
65	50	1.80	6.94	49
70	50	1.80	6.39	50
75	50	1.80	6.40	51
80	50	1.80	6.39	51
85	50	1.80	7.33	52
90	50	1.80	6.80	52
95	50	1.80	6.81	53
100	50	1.80	6.66	54
105	50	1.80	6.09	54
110	50	1.80	6.70	54
115	50	1.80	6.08	54
120	50	1.80	6.68	55

Al igual que en el experimento No. 2, los ánodos y

cátodos fueron lavados, secados y puestos en el desecador 24 horas antes de ser pesados e iniciar el experimento.

El material disuelto en los ánodos fué de 108.2484 g, obteniéndose una cantidad de depósito de 97.9872 g con lo que la eficiencia de disolución-depositación resulta ser:

$$\eta = \frac{\text{material depositado}}{\text{material disuelto}} \times 100$$

$$\eta = 90.52\%$$

Siendo ésta eficiencia mayor que la eficiencia obtenida en el experimento 2 lo cual indica que el arreglo de ánodos y cátodos en este experimento es mejor que utilizando — cuatro cátodos y tres ánodos.

Lo anterior se puede comprobar calculando la eficiencia de operación:

$$I. \text{ prom } 49.98 \text{ amp.}$$

$$\text{tiempo } 7200 \text{ seg.}$$

de acuerdo a la ecuación (1)

$$Q = 49.98 \text{ amp} \times 72000 \text{ seg}$$

$$Q = 359,856 \text{ Cb}$$

$$96,500 \text{ Cb} \text{ ----- } 27.925 \text{ g Fe}$$

$$359,856 \text{ Cb} \text{ ----- } X$$

$$X = \frac{359,856 \text{ Cb} \times 27.925 \text{ g Fe}}{96500 \text{ Cb}}$$

$$X = 104.135 \text{ g Fe}$$

$$\frac{97.9872 \text{ g}}{\gamma} = 104.1350 \text{ g} \times 100 \quad 94.1\%$$

La tabla de la fig. IV.20, muestra los datos obtenidos en otro experimento, en el cual se estuvieron tomando muestras para medir pH, fuera de la celda con el fin de encontrar la interferencia del potencial que existe en los pares cátodo-ánodo durante la electrólisis usando para este fin los electrodos de referencia del medidor de pH. La electrólisis se lleva a cabo para dicho fin con un cátodo y un ánodo, pero empleando la misma concentración de electrolito de los experimentos anteriores.

FIG. IV.20

TABLA DE DATOS DEL EXPERIMENTO 4

TIEMPO (min)	I. (amp)	E (volts)	pH	TEMP. (°C)
0	8.3	3.20	5.99	22
5	8.4	2.75	6.13	24
10	8.4	3.0	6.15	28
15	8.2	2.75	6.18	30
20	8.3	2.80	6.25	31
25	8.2	2.80	6.16	32
30	8.3	2.80	6.23	34
35	8.2	2.70	6.09	35
40	8.2	2.75	6.15	35
45	8.3	2.50	6.14	36

De los datos de la fig. IV.20, se puede observar -- que el pH se mantuvo dentro de límites bastante aceptables, - sin necesidad de añadir ácido clorhídrico para conservarlo, -

circunstancia que indica la necesidad de medirlo fuera de la celda y no dentro para que no se tengan interferencias.

La forma adecuada de medir el pH es mediante el uso de un puente salino móvil que pueda ser colocado en el lugar que se desee.

El puente salino, consiste en una disolución que se prepara según las siguientes cantidades:

Agar-agar ----- 3 g
KCl -----10 g
Agua -----87 g

o bien:

Agar-agar ----- 3 g
KCl ----- 5 g
KNO₃ ----- 5 g
Agua -----87 g

La eficiencia de estas sustancias se debe relacionar probablemente, con el hecho de que en cada caso el anión y el catión tienen casi la misma velocidad y como la concentración de la sal que forma el puente salino es mucho mayor que la de los otros electrolitos, será la responsable del transporte de casi la totalidad de la corriente a través del contacto líquido⁴.

Como puede observarse en las fotomicrografías de las figuras IV.21 y IV.22 el tamaño y la forma del depósito obtenido en el experimento No. 4 es bastante irregular, haciendo ésto

difícil la medición del tamaño de partícula, el criterio a seguir para sacar el índice numérico de tamaño de grano ASTM, es ver qué tamaño de partícula se encuentra en mayor cantidad, haciéndose evidente que las partículas mas pequeñas existen en mayor cantidad, que las partículas grandes, sin que éstas presenten gran dificultad puesto que este depósito a pesar de verse como láminas coherentes iguales a las obtenidas en los experimentos, estas se desmoronan convirtiéndose en polvo de partículas muy finas.

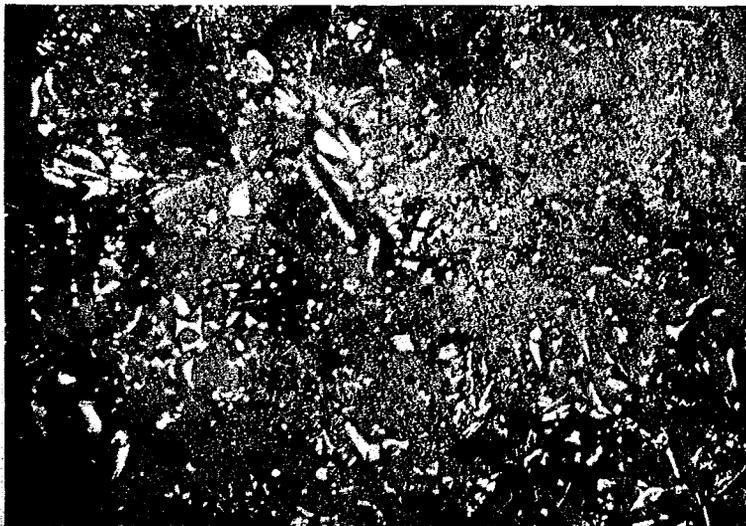


FIG. IV. 21

Fotomicrografía a 98 X del polvo de hierro obtenido en el experimento No.4



FIG. IV.22

Fotomicrografia a 1400 X del polvo de
fierro obtenido en el experimento No. 4

El rango del índice numérico para este tamaño de partícula es de 6 a 8.

Número de tamaño de grano ASTM	No. de partícula por in ² a 100 X		Diámetro calculado del equivalente esférico de grano si aumento.	
	medio	rango	in	mm
6	32	24-48	0.00200	0.0507
7	64	48-96	0.00142	0.0359
8	128	96-192	0.00100	0.0254

FIG. IV,23

El balance de materiales efectuado para este experimento es el siguiente:

peso del cátodo final ----- 139.0518 g
 peso de cátodo inicial 138.3672 g
 0.6846 g

Esta diferencia de peso es la cantidad de fierro que quedó en el cátodo, el cual, sumado al fierro precipitado en el fondo de la celda, da un total de fierro depositado de 5.9998 g de Fe.

La cantidad de corriente promedió utilizada fué de -
 8.28 amp.

De acuerdo a la ecuación (1):

$$Q = 8.28 \text{ amp} \times 2700 \text{ seg}$$

$$Q = 22356 \text{ Cb}$$

$$96.500 \text{ Cb} \text{ ----- } 27.925 \text{ g de Fe}$$

$$22.356 \text{ Cb} \text{ ----- } X$$

$$X = \frac{22,356 \text{ Cb} \times 27.925 \text{ g Fe}}{96500 \text{ Cb}}$$

$$X = 6.4693 \text{ g de Fe}$$

Con lo que la eficiencia resulta ser de:

$$\gamma = \frac{5.9998 \text{ g Fe real}}{6.4693 \text{ g Fe teórico}} \times 100$$

$$\gamma = 92.74\%$$

Esta eficiencia a pesar de no ser alta, el producto obtenido es mucho mejor que el obtenido en los experimentos 1, 2 y 3, puesto se obtuvo en forma pulverulenta y no como láminas coherentes.

IV.2 CONTROL QUIMICO

En todo proceso de laboratorio o industrial, es indispensable conocer la pureza de los productos obtenidos, por lo que en este punto se procederá a seleccionar el método de laboratorio mas adecuado para llevar a cabo el control de pureza que es mejor conocido como "control de calidad".

Para analizar la pureza del polvo obtenido se escogió un método rápido y preciso y para conseguirlo se hacen las siguientes reflexiones:

El análisis colorimétrico, se utiliza únicamente para la determinación de pequeñas cantidades en las muestras.

Lo anterior, conduce a examinar los métodos volumé-

tricos² de óxido - reducción que se pueden realizar rápida y fácilmente con elevado índice de precisión, habiéndose seleccionado como el más apropiado, el método dicromatométrico, ya que el dicromato de potasio es un patrón primario¹, por lo que se pueden preparar las soluciones por método directo sin necesidad de valorarlas posteriormente, además, la solución es muy estable.

Otra de las ventajas, es que el ión cloruro en disoluciones diluidas (1 a 2 N en HCl) no es oxidado por el dicromato, lo que resulta conveniente ya que sólo se puede usar en ausencia de cloruros.

El fenómeno de óxido-reducción se puede representar mediante la relación general:



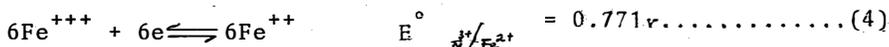
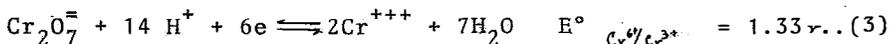
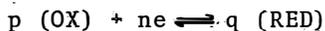
en donde p (OX) representa la forma oxidada, q (RED) la forma reducida de la sustancia que se transforma y "ne" el número de electrones intercambiados en la semirreacción.

La oxidación y la reducción se llevan a cabo en forma simultánea y no independientemente y para estudiarla es conveniente considerar los procesos de oxidación y de reducción - por separado expresándolos mediante semireacciones representados en la forma descrita en la ecuación (2).

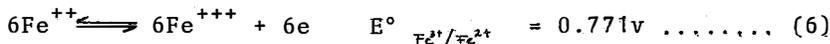
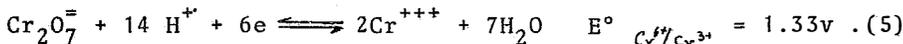
En el momento de ver los potenciales tipo de óxido-reducción, aquella media reacción que tenga el potencial más -

positivo será la que tiene el potencial más oxidante. Lo cual significa que posee mayor tendencia a aceptar electrones con respecto a aquella que tiene el potencial tipo óxido-reducción menos positivo, que tendrá por consiguiente mayor tendencia a ceder electrones, por lo que la media reacción de mayor potencial quedará escrita correctamente y la de menor potencial deberá invertirse para ceder los electrones que necesita la de mayor potencial

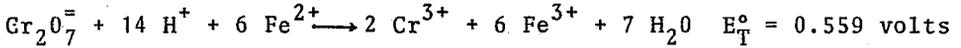
Lo anterior se puede expresar en reacciones como sigue:



Como el potencial tipo de la semirreacción (3) es mayor que el potencial tipo de la semirreacción (4), (3) es correcta y por consiguiente la media reacción (4) deberá invertirse



La reacción total será la suma de las dos semirreacciones correctas y la diferencia de potencial tipo será la diferencia de los potenciales tipo de óxido-reducción.



A partir de la isoterma de Vant-Hoff, se deduce la ecuación de Nernst y con ella el potencial total de la reacción.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(\text{prod})}{(\text{react})} \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \dots\dots\dots (6)$$

Sustituyendo:

(2) en (5)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(\text{RED})^q}{(\text{OX})^p} \dots\dots\dots (7)$$

$$\Delta G = -nEF \dots\dots\dots (8)$$

(8) en (7)

$$E = \frac{\Delta G^\circ}{-nF} + \frac{RT}{-nF} + \frac{(\text{RED})^q}{(\text{OX})^p} \dots\dots\dots (9)$$

(6) en (9)

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_e + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{OX})^p}{(\text{RED})^q} \dots\dots\dots (10)$$

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_e \dots\dots\dots (11)$$

(11) en (10)

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{OX})^p}{(\text{RED})^q} \dots\dots\dots (12)$$

que permite determinar la diferencia de potencial total de la reacción:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} (\text{H}^+)^{14} = E^\circ_{\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}} + \frac{0.059}{6} \log \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) (\text{H}^+)^{14}}{(\text{Cr}^{3+})^2 (\text{H}_2\text{O})^7}$$

$$E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = E^\circ_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} + \frac{0.059}{6} \log \frac{(\text{Fe}^{3+})^6}{(\text{Fe}^{2+})^6}$$

$$\Delta E_T = \left[E \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \frac{[\text{H}^+]^{14}}{[\text{H}_2\text{O}]^7} \right] - \left[E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} \right]$$

$$\Delta E_T = \left[E^\circ_{\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^7} \right] - \left[E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6} \right]$$

$$\Delta E_T = E^\circ_T + 0.0098 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7] [\text{H}^+]^{14} \cdot [\text{Fe}^{2+}]^6}{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^7 \cdot [\text{Fe}^{3+}]^6}$$

En esta ecuación el segundo término desaparece cuando se trata de los semielementos tipo ya que en éstos, las actividades de los reactivos y productos es la unidad y el $\log 1 = 0$ por lo que:

$$\Delta E^\circ = 1.330 - 0.771 = 0.559 \text{ volts.}$$

Establecido todo lo anterior, se observa que al pasar el dicromato a sal crómica, cada átomo de cromo pasa de valencia 6+ a 3+ y como el dicromato tiene dos átomos de ese elemento, el cambio total de valencia es de seis, por lo que el peso equivalente de dicha sal es igual a la sexta parte de su peso molecular:

$$\text{P. eq. } \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad \frac{294.21}{6} = 49.035 \frac{\text{g}}{\text{e. q}}$$

Como la solución normal de dicromato tiene un color muy intenso, es conveniente emplear una solución menos colorida, como la decinormal.

Al utilizar una solución decinormal de dicromato de potasio, es necesario calcular la cantidad de muestra que se debe pesar para que el volumen gastado en la titulación sea más o menos de veinte mililitros, con lo que se obtiene una precisión en el análisis bastante adecuada.

Como la reacción implica una oxidación del ión ferroso el cambio de valencia es uno, por lo que el peso equivalente de hierro resulta ser igual a su peso molecular.

$$P.eq = \frac{55.85}{1} = 55.85 \frac{g}{e.q.}$$

La ventaja de trabajar con normalidades, es que siempre un equivalente del elemento a titular, va a reaccionar con un equivalente de titulante.

$$V_t \times N_t = 20 \text{ ml} \times 0.1 \frac{\text{meq}}{\text{ml}} = 2 \text{ meq}$$

esto nos indica, que 20 ml de la solución 0.1 N de dicromato va a reaccionar con dos miliequivalentes de hierro.

$$\text{meq Fe} = 0.05585 \text{ g}$$

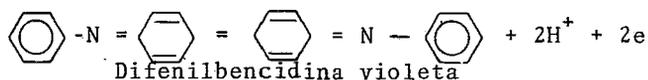
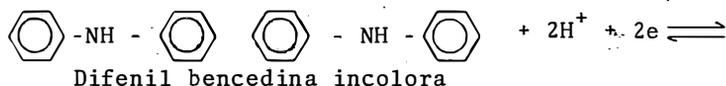
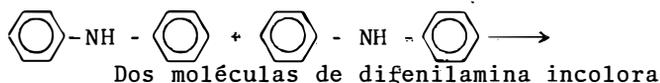
$$2 \text{ meq Fe} = 0.1117 \text{ g}$$

Por lo que la muestra que se debe pesar suponiendo que tiene una pureza de 100 % es de 0.1 a 0.12 g.

Para la titulación de la sal ferrosa (FeCl_2), se utiliza un indicador interno como es la difenilamina que da un producto de oxidación que pasa de incoloro a color azul o violeta y a veces verde, según el agente oxidante y su concentra-

ción. La difenilamina no es soluble en agua, por lo que el reactivo indicador se prepara haciendo una solución al 1% en ácido sulfúrico concentrado, poniendo de 5 a 7 gotas de este reactivo a la solución ferrosa, titulando posteriormente con el dicromato de potasio hasta coloración violeta.

Las reacciones que permiten la aplicación de la difenilamina, son una oxidación irreversible a difenilbencidina incolora, seguida por una reacción reversible a difenilbencidina-violeta:



Al emplear esta sustancia, es necesario adicionar a la solución de sales ferrosas, ácido fosfórico con el fin de reducir el potencial de oxidación y que el cambio de coloración sea más preciso; este efecto del ácido fosfórico es debido a la formación de un complejo con los iones férricos, por la cual son eliminados de la reacción de titulación.

El procedimiento para la determinación del hierro es el siguiente:

1.- Pesar de 0.10 a 0.12 g de la muestra de fierro a analizar.

2.- Disolver con 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, diluir con 10 ml de agua.

3.- Calentar.

4.- Agregar cloruro estanoso hasta decoloración y enfriar rápidamente. El cloruro estanoso, reduce las sales férricas que pueden existir en la solución a sales ferrosas.

5.- Añadir 10 ml de solución saturada de cloruro mercurico y esperar no más de tres minutos. El cloruro mercurico oxida el exceso de cloruro estanoso, obteniéndose un ligero precipitado de cloruro mercurioso, según la reacción:

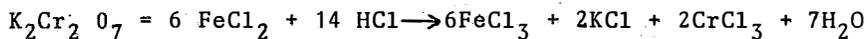


6.- Adicionar 5 ml de ácido fosfórico concentrado, el cual no sólo permite ver el final de la reacción con más claridad, sino que también tiene influencia en el potencial de oxidación aumentando el poder reductor del ión ferroso.

7.- Llevar el volumen final antes de la titulación a aproximadamente 150 ml, diluyendo con agua destilada, con objeto que la cantidad de cloruros no sea mayor de 1 a 2 N y no interfieran en la determinación de los iones ferrosos.

8.- Agregar de 5 a 7 gotas de difenilamina.

9.- Titular con la solución de dicromato de potasio 0.1 N llevándose a cabo la reacción que ya fue encontrada electroquímicamente.



La ecuación a seguir, una vez hecho el análisis, para saber la pureza del hierro es la siguiente:

$$\% \text{ Fe} = \frac{\text{Nt} \times \text{Vt} \times \text{meqFe}}{\text{peso de muestra}} \times 100$$

Siguiendo este procedimiento volumétrico y habiendo efectuado los cálculos respectivos para cuantificar la pureza del polvo de hierro obtenido de los experimentos realizados, los resultados se muestran en la tabla de la fig. IV.23

TABLA DE RESULTADOS DEL ANALISIS VOLUMETRICO.

EXPERIMENTO	PUREZA DEL FIERRO OBTENIDO EN %
1	99.50
2	99.28
3	98.42
4	99.76

FIG. IV,23

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Como conclusiones al presente trabajo de tesis profesional, se pueden establecer los siguientes puntos:

1.- En la actualidad, es de vital importancia para la obtención de energéticos el desarrollo y explotación de nuevos yacimientos petroleros en los cuales puede o no presentarse el ácido sulfhídrico durante la perforación de pozos que permitirán la explotación de dichos yacimientos.

Este ácido sulfhídrico no solamente provoca problemas intensos de corrosión en el equipo superficial y subsuperficial de perforación, sino que además puede ocasionar problemas de contaminación ambiental y de intoxicación y muerte del personal que labora en las cuadrillas de perforación, razones que hacen necesaria su eliminación de los lodos de perforación requeridos para este proceso.

2.- En la actualidad la técnica más favorecida para la eliminación del ácido sulfhídrico durante la perforación de los pozos petroleros, es adicionar un producto de patente denominado "Ironite Sponge", formado por óxidos de fierro finamente divididos y con gran área de contacto a los lodos de perforación, mencionados en el inciso anterior.

3.- El producto Ironite Sponge, al traerlo del extranjero a nuestro país, ocasiona fuga de divisas que no son en ninguna forma favorables para la economía de nuestro país, lo que obliga a buscar sustitutos de dicho producto de patente.

4.- En la búsqueda de sustitutos de Ironite Sponge, se plantea la posibilidad de usar fierro en polvo, para lograr el objetivo de la eliminación del ácido sulfhídrico durante la perforación de los pozos petroleros y en esta tesis, se analiza en forma teórico-experimental, la fabricación a nivel laboratorio, pudiendo concluirse que esto, es perfectamente realizable como se indica en el desarrollo del presente trabajo, ya que se pudo obtener fierro en polvo con buenas características de tamaño que permiten asegurar una elevada superficie de contacto que de antemano hará mas fácil la reacción del ácido sulfhídrico con el fierro finamente dividido por formación de sulfuros de fierro, que aseguran que los lodos de perforación llegarán a la superficie ya exentos de ácido sulfhídrico.

5.- La afirmación anterior, no fué desarrollada en el presente trabajo de tesis profesional, pero naturalmente facilitará la elaboración de una nueva tesis profesional que continúe la experimentación necesaria para poder ratificar la importante afirmación presentada en el punto 4 de estas conclusiones.

6.- Los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio de esta tesis, presentan claramente la importancia que tiene el trabajo teórico-experimental para el desarrollo de nuevos productos que sustituyan a productos y materias primas de importación, con lo cual logrará la creación de la infraestructura tecnológica tan necesaria para México, puesto que además de la eliminación de fuga de divisas, coadyuvará a la creación de nuevas fuentes de trabajo de las que tanto necesita nuestro país y en especial para la creación de áreas de desarrollo del Ingeniero Químico Metalúrgico egresado de la Facultad de Química.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ayres, Gilbert
Análisis Químico Cuantitativo
Ediciones del Castillo, S. A.
Madrid, España 1970
- 2.- Orozco,
Análisis Químico Cuantitativo
Imprenta Universitaria
México
- 3.- Gutiérrez, C., Mario.
Manual de Análisis Cuantitativo
Imprenta Universitaria
México 1964
- 4.- Glasstone, Samuel.
Tratado de Química Física
3a. Edición
Editorial Aguilar
- 5.- Mantell, C.L.
Electrochemical Engineering.
4a. Edición
Mc, Graw Hill Book Co., Inc.
New York, 1962
- 6.- Kehl, L., George.
The principles of Metallographic Laboratory
Practice.
Mc. Graw Hill Book Co.
New York 1949
- 7.- Perry, J. H.
Chemical Engineering Handbook
3a. Edición
Mac. Graw Hill Book Co., Inc.
New York 1950
- 8.- Wranglen, Gustav.
Electrodeposition of metal powders,
Journal of the electrochemical Society.
97 11 353-360 (november 1950).

- 9.- Manual Ironite Sponge.
The H₂S Scavenger.

Ironite Products Co. Inc.
(1978)
- 10.- Safranek, W.H., and others
Electroplated Coatings and allied process.
20.2 - 20.45.
- 11.- Sato, R. J.
Electrochemical Society
106 206 - 211 (1959)
- 12.- Mantell, C. L.
Electrodeposition of powder metallurgy
Journal of the electrochemical society,
106 70 - 74 (1959).
- 13.- Adrien., J. M., Le Duc, et all.
Electrolytic Iron Powder from a caustic soda
solution.
Journal of the electrochemical society.
106 8 659 - 667 (august 1959)
- 14.- Warriar, P. C., Vijayavalli R.,
Preparation of Iron Powders from mill scale
by direct electrochemical reduction
Journal of the electrochemical society.
10 4 199 210 (1975).
- 15.- S. N. Sinha., & others.
Production of electrolytic iron powder,
Chemical age of India
22 3 141 - 144 (march 1971).
- 16.- W. M. Shafer and C. R. Harr.
Electrolytic Iron Powders-Production and
Properties.
Journal of the electrochemical society.
105 7 413 - 417 (july 1958).
- 17.- J. Andrieux.
Rev. Met. 45 49 (1948).
- 18.- W. J. Kroll.
Trans electrochemical society
87 551 (1945).

- 19.- F. Mylius and O. Fromm, Ber.
27 630 (1894)
- 20.- Contreras, Ulises F. Ingeniería de lodos de perforación. Curso de lodos de perforación para ingenieros de yacimientos petrolíferos fiscales Bolivianos. Camiri, Bolivia (abril 1962).