



Universidad Nacional Autónoma de México

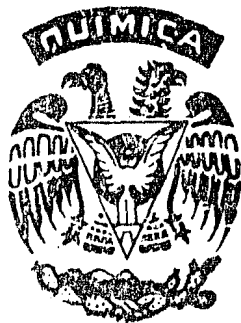
FACULTAD DE QUIMICA

"DETERMINACION DE TIUREA EN SOLUCIONES ACIDAS DE
 CuSO_4 POR UN METODO ELECTROQUIMICO"

T E S I S

ODILON MENDEZ GARCIA

INGENIERO QUIMICO METALURGICO



México, D. F.

1985



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

I N D I C E

| | PAG. |
|--|------|
| Nomenclatura | 1 |
| CAPITULO 1 | |
| 1. Introducción | 2 |
| 1.1 Generalidades | 2 |
| CAPITULO 2 | |
| 2. Teoría | 5 |
| 2.1 Fundamentos de la transferencia de masa en la electrólisis | 5 |
| I. Consideraciones Generales | 5 |
| II. Transferencia de masa en ausencia de convección | 8 |
| A. Ecuaciones Fundamentales | 8 |
| B. Corriente a concentración inter- facial constante (Corriente límite) | 10 |
| C. Cálculo del tiempo de transición a una densidad de corriente cons- tante | 11 |
| D. Observaciones de la aplicación de ecuaciones para la electrólisis - libre de convección | 12 |
| III. Transferencia de masa en presencia de convección | 13 |
| A. Principales métodos de acceso.... | 13 |
| B. Aplicación de la teoría de la ca- pa límite a la electrólisis..... | 14 |
| C. Análisis dimensional | 18 |
| D. Elección de las propiedades físicas | 23 |

| | PAG. |
|--|------|
| 2.2 Antecedentes Bibliográficos | 27 |
| CAPITULO 3 | |
| 3. Técnica Experimental..... | 35 |
| CAPITULO 4 | |
| 4. Resultados Experimentales y Discusión | 38 |
| Serie 3.1 | 40 |
| Serie 3.3 | 43 |
| Serie 6.1 | 46 |
| Serie 6.3 | 49 |
| Serie 15.1 | 52 |
| Serie 30.1 | 55 |
| Serie V | 59 |
| CAPITULO 5 | |
| 5. Conclusiones | 70 |
| CAPITULO 6 | |
| 6. Bibliografía | 71 |
| Apéndice I | 73 |
| Apéndice II | 74 |

N O M E N C L A T U R A

| | |
|------------|---|
| N | Número de moles. |
| i | Densidad de corrientes. |
| n_c | Número de transporte. |
| D | Coeficiente de difusión |
| j | Velocidad de transferencia de masa. |
| C_0 | Concentración en el seno de la solución. |
| C_e | Concentración en la interfase. |
| k_m | Coeficiente de transferencia de masa. |
| z | Valencia del catión. |
| z' | Valencia del anión. |
| D_s | Coeficiente de difusión de la sal. |
| T | Temperatura |
| R | Constante de los gases. |
| F | Constante de Faraday. |
| t | Tiempo |
| r | Radio |
| V | Velocidad de flujo hidrodinámico. |
| g | Aceleración de la gravedad. |
| ν | Viscosidad cinemática. |
| h | Altura del cátodo. |
| Sc | Número de Schmidt. |
| Re | Número de Reynolds. |
| Gr | Número de Grshof. |
| Nu | Número de Nusselt. |
| i_l | Corriente límite. |
| α^* | Factor de proporcionalidad para distintas densidades. |
| Δ | Conductividad a dilación infinita. |
| ρ | Densidad. |

C A P I T U L O I

1. INTRODUCCION

1.1 Generalidades.

En la actualidad, la refinación del cobre se hace por medios electroquímicos principalmente. En el proceso de electrorefinación de cobre se adicionan pequeñas cantidades de aditivos al electrolito de cobre, tales como tiourea, cola, cloruros, etc., que afectan al proceso de reducción electrolítica y al depósito catódico.

Es necesario mantener la concentración de estos aditivos dentro de ciertos intervalos con el fin de obtener depósitos de buena calidad en los cátodos. Altas concentraciones de aditivos tienen efectos negativos sobre todo en la estructura y aspecto de los cátodos, de igual forma, la ausencia de dichos aditivos trae como consecuencia depósitos catódicos defectuosos. Por esto, para obtener un depósito puro, liso y de buen aspecto, es necesario mantener una concentración constante de sustancias activas.

Mantener constante dicha concentración no se logra simplemente agregando cierta cantidad de aditivos al electrolito en intervalos regulares de tiempo ya que dichos aditivos se pierden o eliminan del electrolito por diversos medios que, se puede decir, son independientes del tiempo, estos medios pueden ser, por ejemplo: la co-depositación de aditivos en el cátodo (principalmente de la tiourea) y la hidrólisis.

Por las consideraciones anteriores se hace necesario poner a punto métodos cuantitativos para determinar la concentración de éstos aditivos, ya que para la mayoría de ellos no existe forma de determinarlos.

La empresa Cobre de México tuvo la inquietud de buscar un método para determinar la concentración de aditivos, principalmente de la tiourea, en sus baños electrolíticos. Una buena dosifica---

ción de los aditivos trae como consecuencia el ahorro de energía eléctrica y aditivos, ya que con el defecto de aditivos los granos depositados en el cátodo crecen en orientaciones preferenciales, ocasionando cortos circuitos al hacer contacto los electrodos por medio de estos granos con la consecuente pérdida de energía eléctrica.

Aunado a esto, y hasta ahora, por las características empíricas con las que se trabaja en las plantas de electrorefinación de cobre, solo se puede saber que la concentración de tiourea no fué la adecuada, hasta que se obtienen los cátodos defectuosos. Por esto, se hace verdaderamente necesario disponer de un método cuantitativo, que la vez de ser confiable sea rápido para conocer la concentración de tiourea activa en el electrolito de cobre, basado en conocimientos científicos el cual traerá una mejora en la economía del proceso industrial ya que se ahorrará tanto en energía eléctrica, aditivos y mano de obra, además se obtendrá una mejor calidad en los cátodos y un menor número de rechazos de cátodos debido a defectos en éstos.

La superficie de las sustancias activas influencia en la polarización del cátodo. En este trabajo, en base al estudio de la dependencia del potencial con la concentración de tiourea, se propone un método electroquímico para la determinación de la concentración de tiourea en los electrolitos industriales utilizados en las plantas de electrorefinación de cobre.

Para llegar a la proposición del método se hizo el estudio de la dependencia de la polarización del sistema con respecto a la concentración de tiourea utilizando la técnica de voltametría cíclica, además, se investigó la influencia de las siguientes variables:

- a) Velocidad de barrido
- b) Concentración de tiourea
- c) Condiciones hidrodinámicas
- d) Características de la superficie del microcátodo
- e) Intervalo de barrido del potencial

El método presentado se basa en estudios anteriores sobre la determinación simultánea de tiourea y cola en electrolitos industriales de cobre hechos por Krezewska et al. (16), en los cuales, haciendo modificaciones tales como la velocidad de barrido, superficie anódica y catódica, posición del cátodo, volumen de electrolito usado, se obtuvieron ventajas tales como una mayor rapidez en el método, mayor reproducibilidad en las curvas y una mejor exactitud en las lecturas de la concentración de tiourea.

En la primera parte de este trabajo se presenta una breve reseña de los fundamentos de la transferencia de masa en la electrólisis debido a que el proceso estudiado la transferencia de masa es característica en él ya que en este está vigente la transferencia de masa por difusión, por flujo hidrodinámico y -- por la presencia de un campo eléctrico, además de que en el plan de estudios vigente para la carrera de Ingeniero Químico Metalúrgico este tema no se toca a fondo, todo esto con el fin de establecer la terminología que se utilizará en lo largo del presente trabajo. Después de esto se presentan unas citas obtenidas de una revisión bibliográfica de trabajos relacionados con el -- tema las cuales se tomaron en cuenta para poner a punto de técnica experimental a utilizar. Dicha técnica y los resultados obtenidos al aplicarla se presentan al terminar con la revisión bibliográfica.

C A P I T U L O I I

2. TEORIA

2.1 FUNDAMENTOS DE LA TRANSFERENCIA DE MASA EN LA ELECTROLISIS

I. Consideraciones Generales.

En la electrodeposición de un metal, la concentración de el ión metálico es menor en la cercanías del cátodo que en el seno de la solución. La zona localizada en la vecindad del cátodo se llama capa de difusión.

A una corriente dada, o más exactamente, a una velocidad de deposición de metal dada, la concentración justo en la superficie del electrodo es determinada por el proceso de transferencia de masa, por medio del cual, los iones metálicos son transportados hacia el electrodo. Si la corriente se incrementa por el aumento del voltaje aplicado a la celda, la concentración en la interfase decrece. La corriente a la cual la concentración en la interfase vale cero se le conoce como corriente límite. Esta, corresponde a la máxima velocidad a la cual la deposición del metal puede ser llevada a cabo bajo ciertas condiciones experimentales dadas, determinadas por el proceso de transferencia de masa. La concentración en la interfase por un lado, y la corriente límite por el otro, son las dos principales cantidades de interés práctico que pueden ser medidas considerando el proceso de transferencia de masa.

Los procesos de transferencia de masa en la electrólisis son: (a) difusión, un proceso de transporte molecular; (b) convección, en el cual la sustancia es transportada por un flujo hidrodinámico macroscópico; (c) migración de iones bajo la influencia de un campo eléctrico.

Justo en la superficie de un electrodo sólido, la velocidad de flujo hidrodinámico es cero. La última capa de solución en la vecindad inmediata al electrodo no se mueve con la corriente debido a las fuerzas de fricción.

En la interfase no hay transferencia de masa por convección y la velocidad de transferencia de masa total N (el número de moles que pasan a través de una sección transversal de área unitaria de solución inmediata adyacente al electrodo por unidad de tiempo) está dada por:

$$N = D(dC/dY)_e + in_c/ZF \quad (1)$$

El primer término del lado derecho ec. 1 representa la transferencia de masa por difusión, la cual es proporcional al gradiente en la interfase $(dC/dY)_e$. El segundo término representa la transferencia de masa por migración eléctrica, el cual es proporcional a la densidad de corriente i y al número de -- transporte n_c del cation considerado.

La densidad de corriente i está dada por el número de cationes que alcanzan el electrodo por unidad de área por unidad de tiempo y es proporcional a N :

$$i = ZFN = (ZFD/(1 - n_c))(dC/dY)_e \quad (2)$$

Mediciones interferométricas muestran que la concentración se incrementa linealmente con la distancia del electrodo, sobre una parte substancial de la capa de difusión. Siguiendo la idea originalmente desarrollada por Nerst que asume como primera aproximación que lo anterior conduce a la verdadera capa de difusión y que la pendiente $(dC/dY)_e$ permanece constante hasta que alcanza un punto en el que la concentración se iguala a la concentración del seno de la solución. El perfil de concentraciones está presentado en la figura (1), la cual caracteriza la capa de difusión de Nerst de espesor δ_N . Esta es evidentemente una capa de difusión ficticia ya que la verdadera distribución de concentración es de la forma de la línea continua de la figura (1). δ_N se conoce como capa de difusión efectiva. Se obtienen resultados más satisfactorios usando el espesor verdadero de la capa que el ficticio; sin embargo, es más fácil determinar δ_N experimentalmente que el -

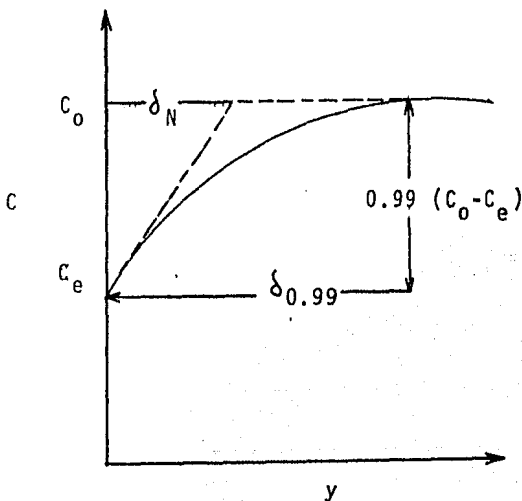
espesor verdadero. Hay que hacer notar que debido a la tendencia asintomática a la cual se acerca el perfil de concentración, el espesor de la capa verdadera no está bien definido, a menos - de que se haga una definición arbitraria, por ejemplo, que sea - igual al espesor $\delta_{0.99}$ de la extensión de la capa en el punto - donde la concentración sea igual al 99% del valor en el seno de la solución. La relación $\delta_N = 0.57 \delta_{0.99}$, derivada de la teoría de la capa límite ("capa frontera") para electrodos verticales - bajo condiciones de convección natural, da una idea de la magnitud de la diferencia entre el espesor de la capa verdadera y la efectiva.

Si se desprecia la contribución de la migración, la velocidad de transferencia de masa, j , toma la siguiente forma:

$$j = D(dC/dY)_e = D (C_0 - C_e) / \delta_N \quad (3)$$

Tomando las ecs. 1 y 2, j también se puede escribir:

$$j = N(1 - n_c) = i(1 - n_c) / ZF = D(C_0 - C_e) / \delta_N \quad (4)$$



La velocidad de transferencia de masa (y en consecuencia la corriente), es proporcional a la diferencia de concentración entre el seno de la solución (C_o) y la interfase (C_e) e inversamente proporcional al espesor de la capa de difusión δ_N . $C_o - C_e$ puede ser considerada como la fuerza motriz en el proceso de difusión y δ_N como la resistencia opuesta por la capa de difusión a la transferencia de masa. El concepto clásico de Nernst tiene la ventaja de poner los problemas de transferencia de masa de una forma sencilla. Un camino alternativo para relacionar la velocidad de transferencia de masa j con el impulso de la diferencia de concentración, $C_o - C_e$, en una forma simple es:

$$j = k_m (C_o - C_e) \quad (5)$$

donde el factor de proporcionalidad k_m es el coeficiente de transferencia de masa.

La concentración interfacial, C_e , a una corriente dada i , o la corriente, a una reducción de concentración $C_o - C_e$ dada, puede calcularse con la ec. 4, previendo que δ_N y D son conocidas; sin embargo, δ_N , es un valor que depende de la situación hidrodinámica, determinada experimentalmente a partir de un conjunto de condiciones experimentales dadas. El punto débil del método de Nernst es que no se puede calcular a priori el valor de δ_N , a partir de las propiedades generales del sistema considerado.

Para hacer estos cálculos, un tratamiento más refinado, requiere de las ecuaciones diferenciales fundamentales de la transferencia de masa. La solución de problemas de transferencia de masa depende de si hay presente flujo hidrodinámico o no. En primer lugar, se va a considerar el caso de ausencia de convección.

II. Transferencia de masa en ausencia de convección.

A. Ecuaciones fundamentales.

En este caso, la velocidad del flujo hidrodinámico se supone cero. La ecuación 1 ya no queda restringida a la interfase, y -

es válida para toda y 0 , estipulado que la concentración es función de la coordenada y solamente (difusión lineal). El subíndice e puede ser omitido del término de difusión de la ecuación 1. Para obtener las relaciones que serán usadas en la práctica, podemos considerar la variación de la concentración con el tiempo (dC/dt) en un volumen infinitesimal de líquido. Aplicando el principio de la conservación de la masa a un volumen infinitesimal la ecuación 1 queda:

$$dC/dt = dN/dy = D d^2C/dy^2 = (i/ZF) dn_c/dy. \quad (6)$$

Esta se reduce a la segunda ley de Fick:

$$dC/dt = D d^2C/dy^2 \quad (7)$$

Se puede considerar dos casos: (a) Si las especies iónicas consideradas están presentes en pequeñas cantidades en comparación con otras especies iónicas (exceso de electrolito indiferente); (b) si hay solamente dos especies iónicas (electrolito binario).

En el primer caso (exceso de electrolito indiferente), n_c es despreciable y el último término de la ecuación 6 se elimina. Los iones de las especies presentes en pequeñas cantidades difunden libremente sin interferencia de un campo eléctrico externo o de un campo resultante de la difusión de las especies iónicas de movilidades diferentes. El coeficiente de difusión para la difusión libre puede ser calculado de la conductividad, Δ , a dilución infinita por la relación:

$$D = RT \Delta / ZF^2$$

el cual es frecuentemente usado en palarografía, además, parece que el coeficiente de difusión depende muy poco de la concentración de las especies que difunden en caso de un exceso de electrolito indiferente.

En el segundo caso (electrolito binario), n_c se muestra independiente de Y , y la ecuación 6 se reduce a la ecuación 7. Además, la influencia del campo eléctrico resultante de las diferentes movilidades de las dos especies iónicas no es considerable, por lo cual, el coeficiente de difusión de la sal, D_s , puede utilizarse en la ecuación 7 en lugar de aquellos de los iones individuales libres de difusión (ecuación 8). Estos resultados también pueden ser presentados como sigue: en caso de un electrolito binario, la difusión procede de la misma manera, independientemente de que exista un flujo de corriente eléctrica a través del electrolito o no. En el caso de una solución ideal, D_s es relacionada a la conductividad a la dilución infinita del catión y del anión, Λ y Λ' , por:

$$D_s = (RT/F^2) (\Lambda\Lambda' / (\Lambda + \Lambda')) \left(\frac{1}{Z} + \frac{1}{Z'} \right). \quad (9)$$

Z y Z' son las valencias del catión y del anión respectivamente. La ecuación 9 es menos confiable que la ecuación 8. Con excepción de soluciones a dilución infinita es preferible usar valores experimentales de D_s cuando estén disponibles.

B. Corriente a concentración interfacial constante (Corriente Límite).

Consideramos el caso de una electrólisis en la cual la concentración interfacial, C_e , permanece constante (independiente de el tiempo). Esto se puede lograr manteniendo el potencial de cátodo constante. Un caso importante es el de la corriente límite: El potencial catódico se hace tan negativo que la concentración interfacial permanece en cero (empezando en el momento en que se aplica la corriente).

Si la concentración en el seno C_0 , permanece constante las condiciones a la frontera son:

$$\begin{array}{lll} C = C_e = \text{Constante.} & Y = 0 & t > 0 \\ C = C_0 = \text{Constante.} & Y = & t > 0 \\ C = C_0 & Y \geq 0 & t = 0 \end{array}$$

Con estas condiciones a la frontera, la integración a la ecuación 7 da la siguiente relación:

$$i\sqrt{t} = (ZF/(1-n_c))(C_0 - C_e) \sqrt{(D/\pi)} \quad (10)$$

La corriente i es proporcional a la diferencia de la concentración entre el seno de la solución y la interfase, e inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, tomando desde el inciso de la electrólisis.

C. Cálculo del tiempo de transición a una densidad de corriente constante.

A una densidad de corriente constante, en ausencia de convección, la concentración interfacial decrece continuamente con el tiempo. La relación de la concentración interfacial con la corriente y el tiempo se obtiene integrando la ecuación 7 con las siguientes condiciones a la frontera:

$$\begin{array}{lll} dC/dY = \text{Constante} & Y = 0 & t > 0 \\ C = C_0 & Y = & t \neq 0 \\ C = C_e & Y \geq 0 & t = 0 \end{array}$$

$$i t = (ZF/2(1 - n_c))(C_0 - C_e) (D) \quad (11)$$

Esta relación permite calcular, para una corriente i dada, el tiempo que toma desde el inicio de la electrólisis hasta que la concentración en la interfase alcanza el valor de C_e . El tiempo que toma el que la concentración interfacial C_e caiga a cero se llama tiempo de transición.

Las ecuaciones 10 y 11 se aplican en el caso de difusión lineal. Las relaciones correspondientes a las ecuaciones 10 y 11 para electrodos cilíndricos y esféricos están dadas por Rius, Llopis y Polo (1). La relación para una corriente constante en un electrodo cilíndrico de radio r es:

$$FZD(C_0 - C_e)/(1 - n_0) = ir(2(Dt/\pi r^2))^{1/2} - (1/2)(Dt/r^2) + (1/2\pi)(Dt/r^2)^{3/2} - \dots \quad (12)$$

d. Observaciones de la aplicación de ecuaciones para la electro-
lisis libre de convección.

Las ecuaciones 11 y 12 con validez solamente en electrólisis libres de convección. Hay que hacer notar que es necesaria la ausencia de agitación artificial, pero no es condición suficiente para la ausencia de flujo hidrodinámico. Normalmente, las diferencias de densidades (correspondientes a las diferencias en la concentración) están presentes en una solución electrolizada dando una fuerza boyante, provocando un flujo hidrodinámico llamado convección natural o libre. Un caso en el cual no es necesario considerar la influencia de la convección natural, es cuando el periodo de electrólisis es pequeño, por que entonces la capa de difusión permanece delgada y el flujo convectivo natural no es considerable. En la mayoría de los casos, esta condición es válida para electrólisis que duran de 5 a 15 segundos.

Las ecuaciones 10 a la 12 corresponden a condiciones de estado inestable. En ambos casos (corriente constante y concentración interfacial constante), el espesor de la capa de difusión se incrementa con el tiempo. Excepto para el caso de electrodos esféricos, puede establecerse un estado solamente después de dos capas de difusión formadas cerca de dos electrodos sumergidos en la celda. Sin embargo, a menos que los dos electrodos estén muy cercanos, el alcanzar esta condición requerirá de largo tiempo, debido a la lentitud del proceso de difusión. Con un coeficiente de difusión $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ toma alrededor de 9 horas antes de que δ_N alcance un espesor de 1 cm., a una concentración interfacial constante.

En ausencia de convección y condiciones de estado inestable (ecuaciones 10 y 11), esto generalmente prevalece. La corriente, la cual puede mantenerse un tiempo razonable, es pequeña para propósitos técnicos. De acuerdo a la ecuación 10, la corriente

límite para la deposición de cobre de una solución de sulfato de cobre 1 M decrece después de 2 horas a cerca de 5 mAmp/cm^2 . Para prevenir valores bajos de corriente límite hay que usar dos electrodos de cobre paralelos separados menos de 4 mm.

En presencia de convección, el flujo hidrodinámico asegura la mezcla de la solución a cierta distancia del electrodo y previene la propagación ilimitada de la capa de difusión en el interior del baño. Inmediatamente después de empezar la electrólisis (en un periodo de 1 minuto), se establece un estado estable, en el cual, el espesor de la capa límite no se incrementa con el tiempo y el perfil de concentración se torna independiente del tiempo. La capa de difusión permanece delgada y la transferencia de masa se acelera.

III. Transferencia de masa en presencia de convección.

A. Principales métodos de acceso.

Por las razones anteriores, la electrólisis sin convección es inadecuada para propósitos técnicos. Afortunadamente la convección está presente en general, aún cuando la solución no este agitada artificialmente, debido a la convección natural. Desde el punto de vista teórico, sin embargo, la presencia de flujo hidrodinámico hace que la solución de los problemas de transferencia de masa sea muy complicada, por que las ecuaciones diferenciales fundamentales son no lineales aún en el caso de electrolito binario. La relación correspondiente a la ecuación 7 es:

$$dC/dt = D \text{div grad } c - V \text{ grad } c \quad (13)$$

Donde el vector V es la velocidad de flujo hidrodinámico. dC/dt es igual a cero en estado estable, el cual es el caso usualmente considerado en transferencia de masa convectiva. La ecuación anterior es resuelta simultáneamente con la relación de Navier-Stokes, la cual expresa la conservación del momentum

en un fluido incompresible. Una solución a estas ecuaciones en forma general no se ha calculado, sin embargo, haciendo uso de la analogía entre la transferencia de calor y de masa así como de los modernos métodos hidrodinámicos se han obtenido grandes progresos en el tratamiento teórico de la transferencia de masa con vectiva. Este progreso fué logrado principalmente con la ayuda de la teoría de la capa límite por un lado, y el análisis dimensional por el otro. Los principios generales involucrados se exponen brevemente a continuación:

B. Aplicación de la teoría de la capa límite a la electrólisis.

a. Descripción del método.

En la superficie de una frontera sólida, la velocidad de flujo es cero debido a las fuerzas de fricción y se incrementa con la distancia a la frontera sólida hasta que se alcanza el valor de la velocidad del seno de la solución. La zona cercana a la frontera, en la cual la velocidad de flujo varia, es llamada capa límite hidrodinámica, en analogía con la capa de difusión, la cual es la región donde varía la concentración.

La idea principal de la teoría de la capa límite asume que en dirección perpendicular a la frontera, la capa de difusión y la capa límite hidrodinámica son muy delgadas comparadas con las dimensiones principales de la fase frontera. Esta conside ración simplifica las ecuaciones diferenciales fundamentales, las cuales pueden ser integradas en situaciones de flujo en geome trías simples (principalmente en flujo laminar). Se pueden distinguir dos casos: Si se calcula la corriente límite, la condición a la frontera es que la concentración es cero en cualquier lugar de la interfase líquido-cátodo. Por otro lado, si la corriente es mucho menor que el valor de la corriente límite, la concentración puede variar a lo largo de la interfase y la distribución normalmente es desconocida. En tal caso, es generalmente preferible empezar de un planteamiento acerca del gradiente de concentración en la interfase, el cual es proporcional a -

la corriente. La distribución de la densidad de corriente en el electrodo puede considerarse conocida para resolver problemas matemáticamente.

Existen dos casos típicos, para los cuales las ecuaciones - diferenciales fundamentales se han resuelto con la ayuda de la teoría de la capa límite.

b. Convección natural en electrodos verticales.

Si se considera una electrólisis con electrodos verticales bajo condiciones de convección natural, y si no se agita artificialmente la solución, debido a las diferencias de densidad entre la capa de difusión y el seno de la solución, una fuerza boyante actúa sobre la solución cercana al cátodo, resultando un flujo ascendente a lo largo del cátodo. La solución más cercana a este problema fué obtenida por Ostrach (2). Los cálculos fueron hechos por la teoría de transferencia de calor, pero debido a la cercana analogía entre la transferencia de calor y de masa los resultados pueden ser transportados fácilmente a la electrólisis. De los cálculos de Ostrach se puede derivar la siguiente relación para la corriente límite, i_l , (condición de frontera - $C=0$ en cualquier lugar de la interfase):

$$i_l = (0.67ZF/(1-n_c))C_0^{5/4}D^{3/4}(g\alpha^*/\nu h)^{1/4} \quad (14)$$

donde g es la aceleración de la gravedad, ν es la viscosidad cinemática y h es la altura del cátodo. Esta relación ha sido verificada experimentalmente.

α^* es el factor de proporcionalidad que relaciona la diferencia de densidad entre la interfase y el seno de la solución - con la concentración del seno de la solución C_0 del ión metálico que se deposita. En la electrólisis de un electrolito binario - (por ejemplo, CuSO_4 sin otras sales presentes), α^* es igual al -- coeficiente de densificación del electrolito binario ($\alpha = 1/\rho \text{ d}\rho/\text{d}C$, donde ρ es la densidad de la solución. Si la solución -

contiene un electrolito indiferente, además de la sal de la cual el metal es depositado, hay que tomar en cuenta el factor de los iones del electrolito indiferente, aunque estos no reaccionen en el electrodo, son transportados a través del campo eléctrico y la concentración no es la misma en la cercanía del electrodo que en el seno de la solución. En el cálculo de la reducción de la densidad en la interfase hay que considerar el cambio de concentración del electrolito indiferente, así como la de la sal de la cual se hace la deposición. Se tiene la siguiente relación para :

$$\alpha^* = \alpha - n'_c \alpha' (Z/Z^*)(D/D')^{3/4} \quad (15)$$

donde α y D' son, respectivamente, el coeficiente de densificación y el coeficiente de difusión del electrolito indiferente, y α' y D lo son para la sal del metal que será depositado.

n'_c es el número de transporte del catión del electrolito indiferente y Z^* es el número de gramos equivalente por mol de electrolito indiferente (por ejemplo, $Z^* = 2$ para H_2SO_4 y 1 para KCl).

Hay que hacer notar que i_l es el promedio de la corriente límite sobre toda la superficie del electrodo. Aunque la distribución primaria de la densidad de corriente, por ejemplo, en el caso de dos electrodos paralelos, la corriente límite catódica local es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la altura medida desde la parte más baja del cátodo. Debido al flujo convectivo natural, la corriente en ocasiones es menor en las partes superiores que en las partes inferiores de un cátodo vertical. Otros tipos de flujo pueden causar una distribución de corriente no uniforme a la corriente límite.

Sin embargo, si la densidad de corriente es sustancialmente más pequeña que el calor límite de la distribución de corriente, es gobernada por la geometría de la celda, la conductividad del baño, el sobrevoltaje característico de los electrodos. Para el caso de la convección natural en electrodos verticales, la distribución de corriente es virtualmente uni-

forme para las condiciones que prevalecen en las celdas técnicas. Se estipula que la corriente en las celdas técnicas debe estar en el intervalo de 1/3 a 1/2 de la corriente límite. Para la condición de frontera de un gradiente de concentración constante en la interfase puede derivarse la siguiente relación de los cálculos hechos por Sparrow y Cregg (3) para la transferencia de calor:

$$C_0 - C_e = 1.62 (\gamma x / g \propto D^3)^{1/5} (i(1-n_c)ZF)^{4/5} \quad (16)$$

Esta relación permite calcular la reducción de concentración $C_0 - C_e$, en la interfase a una altura x medida desde la parte inferior del cátodo. Se ve que $C_0 - C_e$ varía del fondo a la superficie del electrodo. Esto es acorde a la teoría de que el grosor de la capa de difusión aumenta con la altura. La simple representación de la capa de difusión de Nernst permite evaluar cuantitativamente la variación de $C_0 - C_e$ (fig 1); si la pendiente de la línea de concentración ficticia permanece constante, pero δ_N se incrementa, $C_0 - C_e$ en consecuencia se amplía.

c. Convección laminar forzada a lo largo de un electrodo plano.

La dirección del flujo convectivo forzado es paralelo al electrodo. La densidad de corriente límite promedio es proporcional a la raíz cuadrada del flujo de la velocidad e inversamente proporcional a la longitud del l del electrodo:

$$i_l = 0.68(ZFC_0/(1-n_c))D^{2/3} \gamma^{-1/6} \sqrt{(v/l)} \quad (17)$$

En este ejemplo, la densidad de corriente límite local varía con el flujo (en su misma dirección) a lo largo del electrodo: es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la distancia del eje principal. La relación válida para un gradiente de concentración constante en la interfase es:

$$C_0 - C_e = 2.931(1-n_c) \gamma^{1/6} x^{1/2} / ZFD^{2/3} v^{1/2} \quad (18)$$

donde x es la distancia al eje principal del electrodo en la dirección del flujo.

El espesor de la capa límite hidrodinámica se incrementa -- con la distancia al eje principal, por que debido a las fuerzas de fricción la velocidad de flujo a una menor distancia de la pared decrece. La transferencia de masa por convección forzada se torna menos efectiva y la capa de difusión crece en dirección -- del flujo. Esto explica por que a una densidad de corriente constante la reducción de la concentración interfacial se incrementa, mientras que a la corriente límite (donde la concentración interfacial es constante), la densidad de corriente local decrece con la distancia al eje principal.

Hay que hacer notar que las ecuaciones 14, 16, 17 y 18 son válidas solo para flujo laminar. El caso de flujo turbulento la situación se torna compleja. La teoría de la capa límite no provee de alguna solución completa para estas condiciones.

C. Análisis Dimensional.

En contraste con la teoría de la capa límite, el análisis dimensional no permite un cálculo completo de las cantidades de interés práctico, pero es mucho más aplicable y simplifica los problemas.

La idea principal del método es la siguiente; parte de la -- premisa de que la relación que conecta las variables envueltas en el problema es dimensionalmente correcta (la validez de la relación no depende de las unidades fundamentales de medida). Bajo estas condiciones es posible combinar las variables en grupos adimensionales que puedan ser usados como nuevas variables en lugar de las originales. Estas combinaciones pueden envolver multiplicaciones y/o divisiones de las variables originales entre si. La simplificación obtenida es que el número de grupos adimensionales requeridos para describir completamente un problema es me

nor que el número de variables originales. De acuerdo con el teorema II de análisis dimensional, es necesario que el número de grupos adimensionales sea igual al número de variables originales menos el número de dimensiones fundamentales involucradas en el problema. El camino por el cual se forman los grupos adimensionales es arbitrariamente tan largo como se quiera. La elección es gobernada por las consideraciones convenientes en cada caso.

Como ejemplo se considerará la variación de la corriente límite con el tiempo en ausencia de convección. Primero se hace una lista de las variables involucradas en el problema. La cantidad que nos interesa es la velocidad de transferencia de masa j , de la cual, la corriente puede ser fácilmente calculada de la ecuación 4. j es proporcional a $(dC/dY)_e$. Una inspección de la ecuación diferencial fundamental del problema (Ley de Fick, ecuación 7) muestra que $(dC/dY)_e$ y, en consecuencia, j depende del coeficiente de difusión D , del tiempo y de la concentración en el seno de la solución C_0 . Incluyendo j , se tienen 4 variables, el número de dimensiones fundamentales son 3 (longitud L , Masa M y tiempo T). De acuerdo al teorema II, un grupo adimensional es suficiente para describir el problema. Denotando el grupo adimensional por A se tiene:

$$A = j^{-1} D^2 t^2 C_0^3, \quad (19)$$

Las dimensiones originales de las variables son;

$$(j) = (L^{-2} M T^{-1}) .$$

$$(D) = (L^2 T^{-1}) .$$

$$(t) = (T) .$$

$$(C_0) = (L^{-3} M) .$$

Como A es adimensional en L , M y T se pueden escribir las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 -2\alpha + 2\beta - 3\delta &= 0 \\
 \alpha + \delta &= 0 \\
 -\alpha - \beta + \gamma &= 0
 \end{aligned}$$

α , β , γ y δ no están totalmente determinadas, pero podemos elegir un valor, por ejemplo $\alpha = 1$ y obtenemos $\beta = -1/2$, $\gamma = 1/2$ y $\delta = -1$. Como no se introdujeron otras variables adimensionales además de A , A es constante y puede escribirse correctamente como:

$$A = \frac{j}{C_0} \sqrt{t/D} = \text{Constante} . \quad (20)$$

La relación buscada está completamente determinada excepto por el valor de la constante, pero se puede obtener experimentalmente. En el caso considerado puede obtenerse una solución completa fácilmente por la integración de la ley de difusión de Fick, cuya expresión está dada por la ecuación 10 y que fué discutida con anterioridad.

El análisis dimensional puede aún aplicarse cuando la formulación matemática del problema es muy complicada y no se encuentra la solución.

Cuando la convección toma parte en el proceso de transferencia de masa, el número de variables es mayor que en el caso simple considerado anteriormente y se debe introducir más de un grupo adimensional. La relación que conecta estos grupos adimensionales que permanecen indeterminados, tal como en el ejemplo previo del análisis anterior, no dan información acerca del valor de la constante.

Los grupos adimensionales usados en transferencia de masa convectiva son:

$$\text{Número Nusselt} = Nu = j\bar{w}/D(C_0 - C_e) = i_l(1 - n_c)/ZFD(C_0 - C_e) \quad (24)$$

El cual a la corriente límite se reduce a:

$$Nu = i_l l(1 - n_c)/ZFD C_0 \quad (21')$$

$$\text{Número Schmidt} = Sc = \gamma/D \quad (22)$$

$$\text{Número Reynolds} = Re = Vl/\gamma \quad (23)$$

$$\text{Número Grashof} = Gr = g\alpha(C_0 - C_e) l^3/\gamma^2 \quad (24)$$

V es la velocidad de flujo característica, l es la longitud característica y depende del sistema. El número de Reynolds se usa en problemas de convección forzada y el número de Grashof se usa en casos de convección natural.

Con los grupos adimensionales anteriores, la relación para la velocidad de transferencia de masa en un electrodo vertical - bajo condiciones de convección natural (ecuación 14) puede reescribirse de la siguiente forma:

$$Nu = 0.67 (ScGr)^{1/4} \quad (25)$$

La longitud característica l, es en este caso la altura del cátodo h. La intriducción de grupos adimensionales es conveniente cuando la analogía entre transferencia de calor y de masa es usada para predecir corrientes límites de las correspondientes velocidades de transferencia de calor. Su principal ventaja es simplificar la determinación empírica de relaciones que no pueden ser derivadas teóricamente.

La necesidad de una investigación experimental es común. Se darán dos ejemplos de relaciones para transferencia de masa electrolítica establecidas cuidadosamente.

Para cátodos rotatorios cilíndricos verticales, Eisemberg (4) obtuvo la siguiente relación:

$$Nu = 0.070 Re^{0.7} Sc^{0.356} \quad (26)$$

válida en el rango de $1000 < Re < 100,000$. La longitud característica y la velocidad en las ecuaciones 21' y 23, en este caso son el diámetro del cilindro y la velocidad periférica respectivamente.

En el caso de la deposición de un metal en cátodos horizontales con flujo convectivo turbulento bajo condiciones cercanas a las prácticas, en contraste con el caso de los electrodos verticales, no hay solución analítica. La correlación general es:

$$Nu = 0.19 (ScGr)^{1/3} . \quad (27)$$

válida en el rango de $10^8 < ScGr < 1.4 \times 10^{12}$. La longitud característica de las ecuaciones 21' y 24 en este caso es la distancia entre ánodo-cátodo. Las ecuaciones 26 y 27 se aplican en el caso de concentración interfacial uniforme (corriente límite).

Hay que notar que con cátodos verticales, el flujo convectivo natural es turbulento en el caso de electrodos altos con valores de $ScGr$ mayores a 4×10^{11} , por ejemplo, en la electrólisis de sulfato de cobre el flujo es turbulento a alturas mayores a 14 cm. Si la corriente es de 4 mamp/cm². El flujo convectivo natural es turbulento en el caso de tamaño de los electrodos usados en la refinación técnica del cobre. Las velocidades de transferencia de masa en el rango de $2 \times 10^{11} < ScGr < 10^{15}$ fueron estudiadas por Fouad e Ibl (4). Obtuvieron la siguiente relación válida para valores de $ScGr$ entre 4×10^{13} a 10^{15} :

$$Nu = 0.31 (ScGr)^{0.28} . \quad (28)$$

Sin embargo, las velocidades de transferencia de masa calculadas con esta ecuación no difieren en más de 30% de las obtenidas con la ecuación 25.

Las relaciones de las ecuaciones 25 a la 28 pueden usarse para calcular, para varias situaciones hidrodinámicas, la corriente límite, la cual es conectada con el número de Nusselt a través de la ecuación 21'.

D. Elección de las propiedades físicas.

Las soluciones propias (D, γ, α, n_c) que ocurren en los cálculos de transferencia de masa dependen de la concentración y en consecuencia varían con la extensión de la capa de difusión. En principio, esta variación puede tomarse en cuenta en la derivación de la transferencia de masa electrolítica. La pregunta que surge es: ¿cuáles valores numéricos pueden usarse para la aplicación de las ecuaciones teóricas?. Dos selecciones extremas son: El valor de la concentración interfacial por un lado, y el valor de la concentración en el seno de la solución por el otro. El uso de un promedio de las propiedades de la solución es la aproximación más razonable.

IV. Velocidades de transferencia de masa en superficies irregulares y en microperfiles.

El cálculo de la velocidad de transferencia de masa en microperfiles y en superficies curvas es de interés para varios problemas de electrodeposición, por ejemplo, en la teoría de nivelación, o en la electrodeposición en electrodos cubiertos con polvos. - - Desafortunadamente hay poco material disponible en este campo.

Ibl ha calculado corrientes límites para electrodos verticales de alambre para el caso de convección natural. En estas condiciones, la corriente límite, w_i , no depende solo del electrodo, sino también de algunas variables involucradas en la ecuación 14 ($D, \gamma, \alpha, h, C_0$). Para un conjunto de propiedades dadas de la solución ($\gamma = 10^{-2}$ cm²/seg, $\alpha = 100$ cm³/mol, $D = 10^{-5}$ cm²/seg), a una concentración C_0 de 10^{-2} mol/litro, y una altura h de 1 cm., la relación w_i/i_1 es, por ejemplo, 1.3 para un alambre de radio de 0.15 mm y 2.1 para un alambre de 0.02 mm de radio. Tales resultados pueden ser usados como una guía para la estimación de la velocidad de transferencia de masa en superficies curvas que pueden extrapolarse a superficies cilíndricas.

Esto puede dar una idea de la curvatura o del tamaño de los picos del electrodo en los cuales el coeficiente de transferencia de masa es notablemente diferente del valor en una superficie lisa. En este caso, la situación no es la misma que en la de un alambre totalmente redondeado por el líquido debido a la fricción entre el líquido y los picos y a los cambios de concentración causados por la difusión hacia la superficie.

Considerando el caso de superficie rugosas que tienen picos de menor altura que la capa de difusión, la sección transversal efectiva para el proceso de difusión está dada por el área proyectada de la superficie, y la velocidad de transferencia de masa será la misma que para una superficie lisa que tenga una sección transversal igual al área proyectada por la superficie rugosa, sin que las irregularidades de la superficie modifiquen la situación hidrodinámica. Sin embargo, el coeficiente de transferencia de masa k_m , es mayor en los picos que en los recesos y el transporte de masa hacia los picos es más fácil. Si la altura de los picos es menor que la media del espesor de la capa límite, la variación de δ_N o k_m a lo largo del microperfil fué calculada para este caso por Wagner (5). Los dos casos mencionados anteriormente se pueden distinguir:

- a) La concentración es constante a lo largo de la interfase, por ejemplo, cero (corriente límite). De acuerdo con las ecuaciones 4 y 5, la densidad de corriente local es proporcional a k_m y es mayor en los picos que en los recesos. La distribución de la densidad de corriente para concentración interfacial constante fué calculada por Wagner (5) para el caso cuando las irregularidades de la superficie toman una forma sinusoidal y la longitud de onda λ es mucho mayor que la amplitud pero más pequeña que δ_N .
- b) La corriente media es mucho menor que el valor límite. En este caso, la distribución de la corriente esta gobernada por cantidades electroquímicas (conductividad del baño, pendiente de la curva corriente-potencial).

Dos subcasos pueden distinguirse:

α. Polarización despreciable. En el modelo de Wagner, la longitud de onda es mucho mayor que el parámetro de polarización k definido como el producto de la conductividad de la solución y la pendiente absoluta de la curva corriente-potencial. La distribución de corriente es gobernada por la conductividad de la solución así como por la geometría del sistema y es lo mismo para el control difusional (caso a) por la similitud de la ecuación de Laplace y la segunda ley de Fick para estado estable. La concentración de las especies electrodepositadas puede ser la misma a lo largo de la interfase, sin embargo, la condición de que $a > k$ se cumple raramente en el caso de microperfiles con picos de altura menor a δ_N , por que el parámetro de polarización es frecuentemente en su valor mínimo tan largo como δ_N . Un orden de magnitud común es de 0.1 cm para soluciones de sales metálicas no complejas.

β. La polarización es grande (considerable). En este caso, en el modelo de Wagner, k es mayor que a . La distribución de la corriente tiende a ser uniforme y j toma el mismo valor en todo el microperfil. La reducción de la concentración, $C_0 - C_e$, es menor en los picos que en los recesos, por que k_m en la ecuación 5, es mayor en los picos.

Se ha tomando la consideración de que el parámetro de polarización k es constante en el microperfil. En la práctica, este puede no ser el caso, por que la actividad del electrodo puede variar en cada lugar debido a la inhomogeneidad de la superficie inherente en el metal o, por la adsorción preferencial de inhibidores. Este problema lo discuten con más detalle Kardos y Foulke (6).

Otros problemas en la transferencia de masa en microperfiles se presentan. Se sabe en hidrodinámica que las rugosidades de la superficie afectan al número de Reynolds tornando el flujo a régimen turbulento. Las rugosidades en la superficie del electrodo pueden cambiar la velocidad de transferencia de masa por la modificación de la situación hidrodinámica. Debido a la analogía entre el transporte de masa y de momento, es de esperarse que la -

velocidad de transporte de masa sea mayor en las superficies rugosas que en las lisas.

2.2 Antecedentes Bibliográficos.

M. Fleischmann et al (12) hicieron un estudio de espectroscopía Raman para determinar la cantidad de tiourea adsorbida sobre electrodos de cobre. Los resultados muestran que la tiourea es adsorbida por la vía del sulfuro.

N.R. Barucha et al (11) se dedicaron a desarrollar métodos para determinar concentraciones activas de aditivos en electrolitos de cobre. Desarrollaron un método para determinar la concentración activa de cola en electrolitos usados para la electrorefinación de cobre. El procedimiento consta de dos pasos:

- i) Separación de la Fracción de cola activa del electrolito que contiene otros aditivos orgánicos por medio de filtración molecular ultrafina.
- ii) Determinación cuantitativa por mediciones de sobrepotencial-catódico.

La concentración de cola se determina a partir de una curva de calibración, usando las medidas de polarización catódica realizadas a una densidad de corriente preestablecida.

T. N. Andersen et al (8) desarrollaron un método electroquímico rápido para determinar la concentración de cola activa en electrolitos usados en la refinación de cobre, los cuales contienen tiourea. El método se basa en la fuerte influencia que tiene la cola sobre la curva de polarización de un cátodo dentro del electrolito. Las curvas de polarización también son influenciadas por las concentraciones de cobre, níquel y tiourea. Realizaron curvas para electrolito fresco, electrolito estandar (sintético) y para electrolito calentado, en el cual se destruyó la cola por hidrósilis. El calentamiento no afecta la concentración de tiourea Cu^{2+} , y Ni^{2+} . La concentración de la cola es determinada a partir de las diferencias entre las curvas de polarización del electrolito fresco y del que ha sido previamente calentado. La diferencia puede ser cuantificada por adiciones estándares de cola al electrolito calentado y midiendo su curva correspondiente.

Adiciones constantes de reactivos al electrolito no aseguran una concentración instantánea óptima de éstos, debido a diversos factores que afectan su consumo. Por lo tanto, se hace necesario un método para determinar su concentración en los baños electrolíticos.

La refinería Boliden (10) reporta el uso de un método electroquímico para el control del nivel de concentración de cola y tiourea. Esta técnica especifica el empleo de un electrolito de prueba en una celda que contiene dos electrodos de cobre. La densidad de corriente se elige manualmente y se mide el incremento del potencial. La curva de polarización resultante depende de la concentración de tiourea y cola conjuntamente, pero un incremento de estos reactivos cambia la posición de la curva en direcciones opuestas. Por consiguiente, éste método no define la concentración de tiourea o de la cola per se, ya que la curva no es única para una concentración dada de cada reactivo, sino para una familia de concentraciones.

En el método de Andersen et al (8), la determinación de cola activa no se ve interferida por la concentración de otros componentes tales como la tiourea, cobre o níquel. El método se desarrolló en base al conocimiento previo de que la polarización del cátodo de cobre se incrementa con la concentración de cola en el electrolito, en el intervalo aplicable en las operaciones de refinación. También se basaron en el descubrimiento de que con un calentamiento apropiado se destruye la cola por hidrólisis y se eliminan sus efectos sobre la curva de polarización, pero sin causar efectos en la concentración de tiourea no en la de los iones inorgánicos.

Para las mediciones electroquímicas emplearon un arreglo potencioestático (tres electrodos) y una unidad de barrido. La celda utilizada fué rectangular (2.5 cm x 2.5 cm x 4.5 cm

de profundidad). El electrodo de trabajo es una lámina de platino y el contraelectrodo es una lámina de cobre, cada una de 2.5 cm x 4.5 cm. El electrodo de referencia es un alambre de cobre que se conecta a la celda por medio de un capilar de Lugin.

Alternativamente se usó un polarógrafo convencional en algunas pruebas. El cátodo consistió de un alambre de platino de 0.5 cm de diámetro montado en vidrio donde sólo se exponía la sección transversal. El contraelectrodo es el mismo que el del párrafo anterior y también funcionó como electrodo de referencia. Las dos técnicas arrojaron resultados similares, pero el arreglo polarográfico es más sencillo de ensamblar y operar. Se preparó una solución estandar para depositar cobre en el electrodo de trabajo antes de cada experimento, esta solución consistió de: 190 g/l, de H_2SO_4 , 45 g/l de Cu^{2+} , 12 g/l de Ni^{2+} y 0.02 g/l de Cl, como HCl.

Las curvas obtenidas en el arreglo potencioestático muestran un incremento continuo de la corriente, al aumentar el potencial catódico desde 0 V, hasta obtener la corriente límite de difusión para la deposición de Cu^{2+} . Observaron que al incrementar la concentración de cola disminuía la densidad de corriente. En ausencia de cola, a bajas concentraciones de tiourea, se obtenían corrientes menores, pero a altas concentraciones de tiourea (10 mg/l) se obtenían valores mayores de corriente, y que en presencia de cola la tiourea incrementa la corriente en proporción a su concentración.

Observaron que el calentar a 45°C de cola se destruía y se eliminaba su efecto ya que las curvas obtenidas de soluciones previamente calentadas eran muy similares a las obtenidas en ausencia de cola. Para obtener el equilibrio en la solución fue necesario esperar 15 minutos antes de introducir a la celda. La cantidad de cola adsorbida es proporcional a la concentración de ésta en la solución.

Encontraron que con el incremento de la temperatura se obtenían corrientes elevadas, y que al incrementar la velocidad -

de barrido también se incrementa la corriente, por lo que todas las curvas se hicieron a una misma velocidad. Observaron que al variar la concentración del electrolito también variaban las características de polarización del sistema, además de que a bajas concentraciones de cloruros, de 0.01 a 0.1 g/l (rango utilizado en las refinerías), éstos no afectan los resultados.

Un método electroquímico para la determinación simultánea de las concentraciones de tiourea y cola en el electrolito empleado industrialmente para la electrorefinación del cobre fué desarrollado por Krzewska et al (16). Para la realización de los experimentos electroquímicos emplearon un microcátodo de cobre de 0.03 cm de diámetro ó bien un microcátodo de platino cubierto electroquímicamente con cobre. Como ánodo emplearon un cilindro fabricado de lámina de cobre refinado, cuya área superficial fué de 80 cm². el microcátodo fué colocado concéntricamente al ánodo cilíndrico en la celda que contenía la solución investigada. Dado que el potencial anódico era independiente de la corriente, el potencial de polarización de microcátodo fué medido contra el ánodo. El electrolito estandar contenía 45 g/l de Cu²⁺ y 160 g/l de H₂SO₄. El electrolito industrial contenía 47 g/l de Cu²⁺, 171 g/l de H₂SO₄, 13.5 g/l de Ni²⁺, 50 g/l de Cl⁻ y 1 g/l de Fe²⁺. Además se empleó gelatina de Peso Molecular 100,000 y cola cuya densidad fué de 1.90 g/l. Las mediciones fueron realizadas a una temperatura constante de 20°C y a una velocidad de barrido constante de 125 mV por minuto, la solución fué agitada por un agitador magnético.

Las curvas corriente-potencial para electrolito estandar mostraron una marcada dependencia con el tiempo; sin embargo, con la adición de tiourea al electrolito se encontró una estabilización de dichas curvas después de 5 minutos. Consecuentemente, los experimentos fueron considerados después del segundo barrido de potencial dada la estabilidad observada. Encontraron que a una densidad de corriente constante, existía una dependencia entre el potencial del microcátodo y la concentración de tiourea y que al variar la temperatura entre 20/50°C se producían cambios significativos en el valor del potencial.

Dado que el electrolito industrial contenía otras sustancias además de tiourea, las cuales afectaban la polarización del microcátodo de cobre, se intentó la concentración de tiourea en dicho electrolito. Para ello realizaron pruebas adicionando diferentes sustancias presentes en el electrolito industrial al electrolito estandar y de esa forma estudiar su influencia, primero por separado y después en conjunto. Al electrolito estandar le adicionan cola de tal forma que su concentración fuese de 10 mg/l y en presencia de ésta cantidad de cola y para diversas concentraciones de tiourea obtuvieron las curvas corriente-potencial, y concentración de tiourea-potencial. Observaron que ambas curvas eran idénticas a las obtenidas en ausencia de cola, obteniendo relaciones similares para uno, dos, cinco y veinte miligramos por litro de concentración de cola.

El efecto que ejercen los cloruros en la forma de las curvas estudiadas fué también investigado. Encontraron que la adición de hasta 10 mg/l de Cl^- en presencia de diferentes cantidades de tiourea, incrementan el potencial de polarización y que adiciones mayores de Cl^- daba como resultado una despolarización del cátodo. Encontraron que para determinar tiourea en electrolitos industriales había que disminuir la concentración de Cl^- a menos de 10mg/l lo cual puede obtenerse mediante una dilución apropiada del electrolito industrial con el electrolito estandar.

Para la determinación de cola es necesario remover la tiourea, ya que esta produce aumentos considerables de hasta 100 mV en el potencial de polarización. Esto se logró mediante la adición de H_2O_2 en exceso. El H_2O_2 no produce ningún cambio en las curvas corriente-potencial obtenidas para la cola en el electrolito estandar. Encontraron que a una densidad de corriente constante, la relación concentración de cola vs potencial dependía de la composición del electrolito, consecuentemente el mismo electrolito fué empleado tanto para la calibración como para la determinación de la concentración de cobre.

Los autores (16) concluyeron que para determinar la concentración de cola y tiourea simultáneamente es necesario tomar en -

cuenta las siguientes consideraciones:

1. Las mediciones deben efectuarse a temperatura constante.
2. El cambio en el potencial de polarización no es la suma de los cambios causados por cada uno de los reactivos separadamente. Así pues, para determinar alguno de los agentes niveladores, los otros deben ser removidos del electrolito.
3. La concentración de iones Cl^- debe ser reducida alrededor de 10 mg/l por medio de una dilución quintuple del electrolito industrial con el electrolito estandar. De esta manera la concentración de todas las sustancias presentes en el electrolito disminuyen 5 veces excepto las de cobre y las de H_2SO_4 .
4. La tiourea debe ser removida de la solución en la cual se determinará la cola adicionando un ligero exceso de H_2O_2 .
5. Para la determinación de la tiourea, la cola debe ser removida hidrolizandola a temperaturas no mayores de 60°C .
6. La curva de calibración debe prepararse para la solución en la cual se determinarán las concentraciones de reactivo. Para la determinación de cola se obtiene una curva: concentración de cola-potencial en el electrolito en el que se ha removido tanto la cola como la tiourea por un calentamiento a 90°C durante dos horas. Las curvas de calibración para la de-erminación de tiourea se obtienen de manera similar.
7. Alternativamente, el Método de Barusha et al (11) puede ser empleado para determinar la cantidad de cola en el electrolito industrial.

La ventaja del método propuesto descansa en el hecho de la determinación simultánea de los dos agentes niveladores más importantes. Ambas sustancias pueden ser determinadas por el mismo

equipo el cual es fácil de manejar. La principal desventaja es causada por el tiempo tan largo que consume el procedimiento (alrededor de 8 horas).

Estas conclusiones hechas por los autores (16) son muy importantes para tener el método de determinación de tiourea, tomándolas en consideración para montar la técnica experimental - en este trabajo, aunando a lo anterior, se propone lo siguiente:

1.- Para obtener la máxima reproducibilidad en las lecturas se recomienda la utilización de un microcátodo, el cual siempre - se debe colocarse en una posición fija.

2.- Hacer las mediciones a una temperatura constante, alrededor de 20°C, ya que la temperatura tiene un efecto significativo sobre el valor del potencial del microcátodo.

3.- Debido a que los electrolitos industriales contienen cola y cloruros además de la tiourea, y a que estos también afectan la polarización de microcátodo, es necesario hidrozilar la cola mediante calentamiento a temperaturas no mayores de 60°C y disminuir la concentración de cloruros a menos de 10 mg/dm³, ya que - se ha observado que las curvas correspondientes al potencial contra la concentración de tiourea con una concentración constante de cola son iguales a las curvas obtenidas con el electrolito -- libre de cola, pero las curvas si varían cuando están presentes los cloruros, por lo tanto se hace necesario eliminar completamente la cola ya que los cloruros únicamente se puede disminuir su concentración.

4.- Para comprobar las lecturas de concentración medida de tiourea se harán mediciones de concentraciones conocidas de tiourea en electrolito estandar y estas se comparan con las lecturas en electrolito industrial.

Tomando en cuenta las condiciones anteriores se montó la técnica que a continuación se presenta para hacer las mediciones de polarización del sistema.

C A P I T U L O I I I

3. TECNICA EXPERIMENTAL.

A. Aparatos y Reactivos.

Las mediciones de la polarización del sistema fueron llevadas a cabo en un equipo de voltametría cíclica BAS (Bionalytical System) modelo CV-1B.

Los resultados fueron graficados en un registrador Houston tipo 100.

Las soluciones fueron agitadas con un agitador magnético - marca Termolyne tipo 1000 (stir plate). A su vez, también se utilizó para calentar las soluciones ya que también cuenta con - termostato para plancha caliente.

Para calibrar el equipo BAS dentro de los límites de barrido se utilizó un multímetro digital marca Fluke modelo 8050A.

Para mantener las soluciones a la temperatura requerida - por tiempos largos se utilizó un termostato marca Thelco modelo 83.

Se utilizó un arreglo potenciostático con un microcátodo - de cobre de 0.0028 cm^2 de superficie expuesta a la solución. El ánodo utilizado fué un cilindro de cobre refinado de 30.00 cm^2 - de superficie expuesta a la solución. Se utilizó un electrodo - de referencia de Cu/CuSO_4 .

El electrolito estandar contiene 45 g. de Cu^{2+} como CuSO_4 - y 160 g./l de H_2SO_4 . El electrolito industrial utilizado fué - proporcionado por la empresa Cobre de México, S.A.

Para observar el efecto de la concentración de tiourea sobre la polarización del electrolito se hicieron adiciones de tiourea a partir de una solución de 0,1 g/l de tiourea. Para eliminar el efecto de la tiourea se utilizó agua oxigenada de 30% -

de concentración.

La celda electrofítica fué hecha en un vaso de precipitados de 250 ml. de capacidad con tapón trioradado. Los electrodos deben estar en la misma posición para cada medición.

Se hicieron mediciones a velocidades de barrido de 1,2,3,6 - 15 y 30 mV/seg. con el fin de encontrar la velocidad de barrido óptima encontrándose que fué la de 6 mV/seg. por lo que para la determinación de tiourea las mediciones fueron hechas a una temperatura constante de 20°C y a una velocidad de 6 mV/seg.

Procedimiento Experimental.

1.- Tomar 100 ml. de electrolito industrial y enfriar a 20°C, diluirlo 5 veces con electrolito estándar (45 g/dm³ de Cu²⁺, 160 g/dm³ de H₂SO₄ (solución 1)).

2.- Tomar 200 ml. de la solución 1 y calentar a 60°C durante 7 horas con el fin de remover la cola.

3.- Calentar la solución 1 remanente a 90°C durante 1 a 2 horas con el fin de remover conjuntamente la cola y la tiourea. Enfriar a 20°C (solución 2).

4.- Curva de calibración para la determinación de la Tiourea. Tomar 100 ml. de la solución 2. Obtener una curva corriente-potencial en un barrido catódico de 0 a -300 mV. Adicionar sucesivamente porciones de tiourea conocidas de la solución de concentración de 0.1 g/l. Lijar, pulir y enjuagar el microcátodo. Después de obtener las curvas para el intervalo de concentración requerido, se obtiene una gráfica del potencial del microcátodo contra la concentración de tiourea a una densidad de corriente constante.

5.- Tomar 100 ml. de la solución obtenida en el paso 2 y ponerlos en la celda de medición. Graficar la curva corriente-potencial para la determinación de la concentración de la tiourea. Al valor de corriente elegido para hacer la curva de calibración para la determinación de tiourea, leer el potencial de la solución de concentración desconocida.

6.- De la curva de calibración, determinar la concentración de tiourea correspondiente al valor del potencial leído de la solución de concentración desconocida del paso anterior.

C A P I T U L O I V

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.

Procedimiento de Medición.

La preparación de la superficie del microcátodo tiene una influencia significativa en la reproducibilidad de las medidas. Cada medida en una serie va precedida por una lijada y una pulida finalizando con una enjuagada con agua destilada del microcátodo. El microcátodo debe ponerse en una posición siempre fija dentro del ánodo cilíndrico que contiene a la solución investigada.

Por experiencias anteriores se observó que a una concentración constante de tiourea, solo la primera curva de polarización difiere de las curvas subsecuentes las cuales ya permanecen constantes, de modo que para fines prácticos de esta investigación solo se tomará en cuenta la segunda curva, ya que las siguientes serán iguales. También se observó que el agua oxigenada elimina el efecto de la polarización que ejerce la tiourea sobre el sistema.

Efecto de la tiourea sobre el potencial de polarización del microcátodo.

Las curvas típicas corriente-potencial para electrolito estandar difieren con la concentración de tiourea. El potencial del microcátodo contra el electrodo de referencia de Cu/Cu^{2+} a una densidad de corriente constante depende de la concentración de tiourea. Esta relación puede usarse para la determinación de la concentración de tiourea en electrolitos de cobre. Es importante mantener la temperatura constante de todas las mediciones, alrededor de 20°C , ya que la temperatura tiene un efecto significativo sobre el valor del potencial del microcátodo.

Determinación de tiourea en presencia de otros aditivos en el electrolito de cobre.

Los electrolitos industriales contienen otras sustancias aparte de la tiourea (Cola y cloruros por ejemplo), las cuales

afectan la polarización del microcátodo. Se ha observado que en las curvas de potencial contra concentración de tiourea en presencia de una concentración constante de cola son idénticas a las obtenidas en electrolitos libres de cola.

Los iones cloruro afectan a la polarización de la siguiente manera: a bajas concentraciones del ión cloruro (arriba de 10 mg/dm^3 en el electrolito causa un incremento en la polarización. Altas concentraciones de cloruros ocasionan una depolarización en el sistema. En el electrolito industrial, la concentración de cloruros varía en el rango de 30 a 50 mg/dm^3 , pero antes de determinar la tiourea hay que disminuir la concentración de cloruros a menos de 10 mg/dm^3 . Esto se logra fácilmente diluyendo la solución del electrolito industrial 5 veces con electrolito estandar.

El electrolito industrial contiene usualmente tres aditivos: tiourea, cola y cloruros. Si un tercer componente se adiciona a un electrolito que contenga dos componentes (Cloruro y cola, cola y tiourea, tiourea y cloruro), el valor de la polarización se incrementa considerablemente. Este incremento ocurre aún a bajas concentraciones del tercer componente. Por esto, para determinar la concentración de tiourea en el electrolito es necesario eliminar no solo el exceso de cloruros sino también la cola. Se sabe que la cola se hidroliza en una solución de ácido sulfúrico. Para remover la cola totalmente hay que calentar la solución. La concentración de tiourea no sufre ningún cambio al calentarla a 60°C , pero un incremento arriba de esta temperatura ocasiona un decremento en la concentración de tiourea. Después de calentar la solución a 60°C durante 7 horas se elimina totalmente la cola. Para hacer la curva corriente - potencial con el fin de determinar la concentración de tiourea, se utiliza electrolito diluido, en el cual se ha removido la cola. Para verificar la concentración medida de tiourea se hacen mediciones de concentraciones conocidas de tiourea en electrolito estandar. La tiourea se elimina con la adición de agua oxigenada.

Para hallar la velocidad óptima de barrido se hicieron corridas a distintas velocidades y características del sistema. Estas corridas arrojan los siguientes resultados:

Serie 3.1.

Características: Barrido catódico de 0 a-230 mV. Velocidad de barrido de 3 mV/seg. Agitación máxima posible por el agitador magnético. Se pulió el microcátodo después de cada curva correspondiente a cada concentración de tiourea. Escalas: 15 mV/cm. y 25 μ Amp/cm. Electrolito estandar.

| [T.U.*] | -E*40 I ₁ * | -E*80 I ₂ * | -E*120 I ₃ * | -E*160 I ₄ * | -E*200 I ₅ * | -E*230 I ₆ * |
|---------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0 | 30 | 71 | 123 | 320 | --- | --- |
| 0.2 | 29 | 59 | 100 | 309 | 659 | 776 |
| 0.9 | 30 | 50 | 59 | 170 | 547 | 788 |
| 1.4 | 30 | 41 | 59 | 141 | 582 | 842 |
| 2.1 | 29 | 41 | 47 | 88 | 500 | 841 |

(Ver figura 2).

Curva de Calibración:

| [T.U.*] | I*100 -E ₁ * | I*200 -E ₂ * | I*400 -E ₃ * |
|---------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0 | 87.5 | 142 | 167 |
| 0.4 | 142 | 165 | 197 |
| 0.8 | 155 | 168 | 195 |
| 1.2 | 162 | 173 | 192 |
| 1.6 | 169 | 179 | 194 |
| 2.1 | 179 | 185 | 193 |

* E = mV ; I = μ Amp. ; [T.U.] = ppm.
(Ver figura 3).

ELECTROLITO ESTANDAR.

VELOCIDAD 3 mV/seg.

[T.U.] = 0
PPM

[T.U.] = 0.2
PPM

[T.U.] = 0.9
PPM

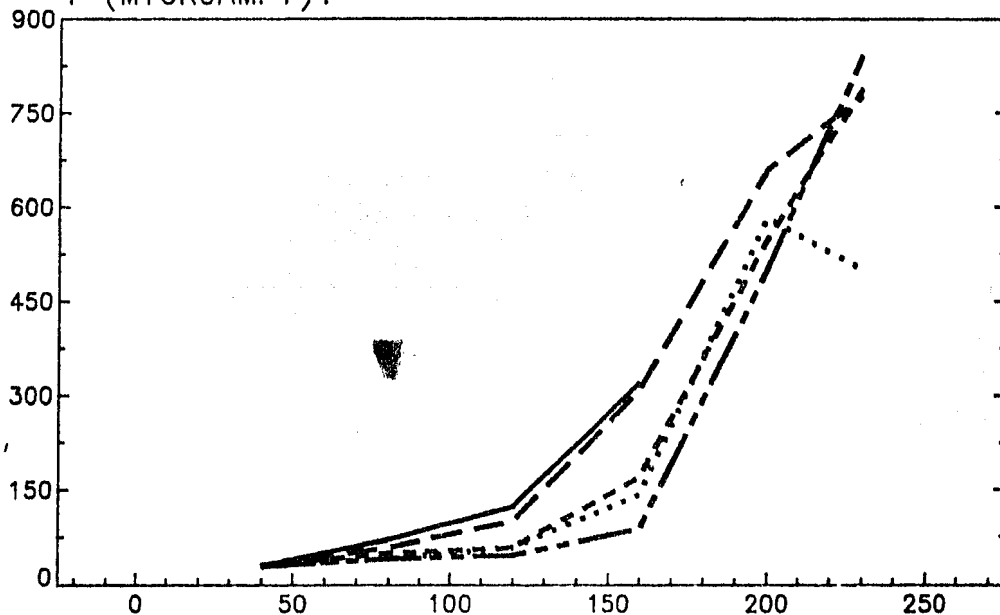
[T.U.] = 1.4
PPM

[T.U.] = 2.1
PPM

————

.....

I (MICROAMP.).

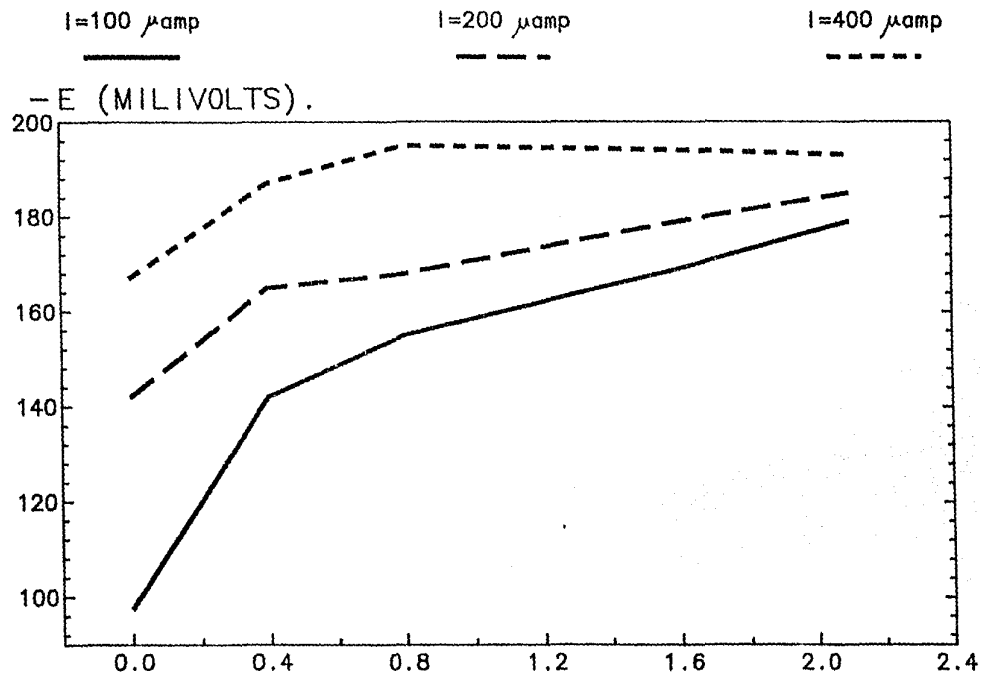


-E (MILIVOLTS).

BARRIDO DE 0 A 230 mV.

Figura 2

ELECTROLITO ESTANDAR.
CURVA DE CALIBRACION. 3 mV/seg.



CONCENTRACION DE TIOUREA. (PPM). Figura 3

BARRIDO DE 0 A 230 mV.

Serie 3.3

Características: Barrido catódico de 0 a -300 mV. Velocidad de barrido de 3 mV/seg. Agitación máxima posible por el agitador magnético. Se pulió el microcátodo después de cada curva correspondiente a cada concentración de tiourea. Escalas: 15 mV/cm. y 25 μ Amp/cm. Electrolito estandar.

| [T.U.*] | -E=60 mV. | -E=120mV. | -E=180mV. | -E=240mV | -E=300mV. |
|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | $I_1 \mu$ Amp. | $I_2 \mu$ Amp. | $I_3 \mu$ Amp. | $I_4 \mu$ Amp. | $I_5 \mu$ Amp. |
| 0 | 24 | 76 | 218 | 471 | 812 |
| 1 | 19 | 22 | 124 | 471 | 759 |
| 2 | 12 | 15 | 21 | 412 | 682 |
| 4 | 12 | 15 | 18 | 382 | 629 |
| 8 | 12 | 15 | 18 | 312 | 535 |

(Ver figura 4).

Curva de Calibración.

| [T.U.*] | I=100 μ Amp. | I=200 μ Amp. | I=400 μ Amp. |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | -E ₁ mV. | -E ₂ mV. | -E ₃ mV. |
| 0 | 95 | 131 | 174 |
| 1 | 156 | 165 | 188 |
| 2 | 205 | 213 | 221 |
| 4 | 213 | 216 | 224 |
| 8 | 214 | 218 | 227 |

* [T.U.] = ppm.

(Ver figura 5).

ELECTROLITO ESTANDAR.

VELOCIDAD 3 mV/seg.

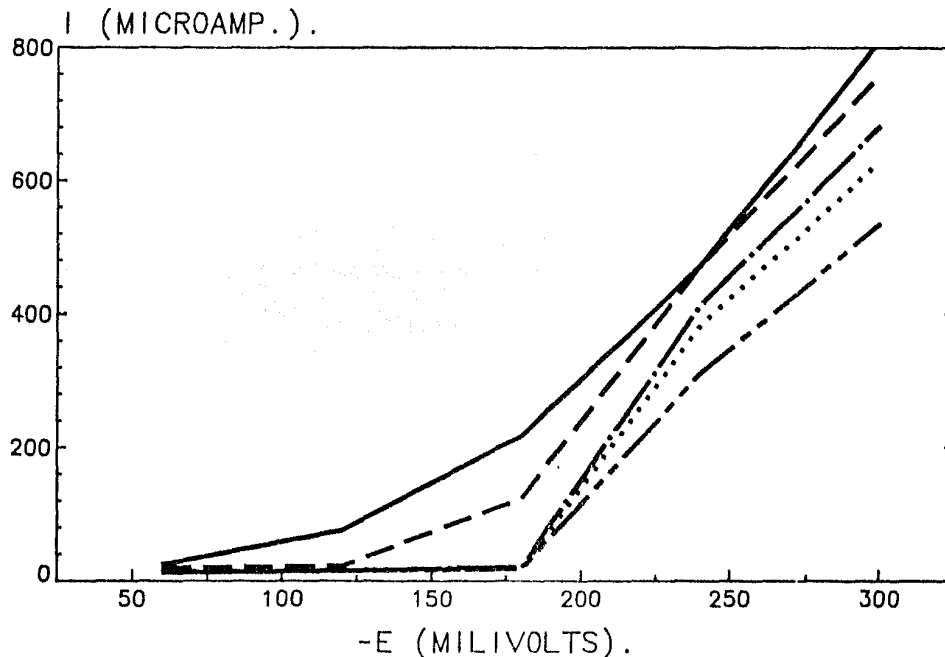
[T.U.] = 0
PPM

[T.U.] = 1
PPM

[T.U.] = 2
PPM

[T.U.] = 4
PPM

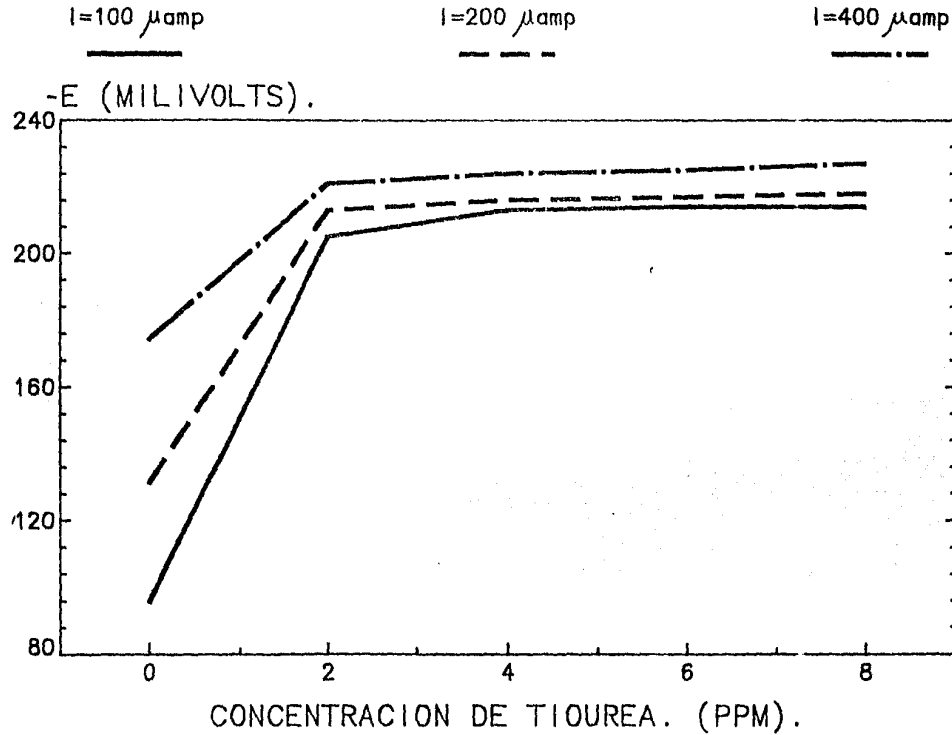
[T.U.] = 8
PPM



BARRIDO DE 0 A-300 mV.

Figura 4

ELECTROLITO ESTANDAR.
CURVA DE CALIBRACION. 3 mV/seg.



BARRIDO DE 0 A-300 mV.

Figura 5

Serie 6.1.

Características: Barrido catódico de 0 a -300 mV. Velocidad de barrido de 6 mV/seg. Agitación máxima posible por el agitador magnético. Se pulió el microcátodo después de cada curva correspondiente a cada concentración de tiourea. Escalas: 15 mV/cm. y $25 \mu\text{Amp/cm}$. Electrolito estandar.

| [T.U.*] | $-E^*=60$ I_1^* | $-E^*=90$ I_2^* | $-E^*=120$ I_3^* | $-E^*=180$ I_4^* | $-E^*=210$ I_5^* | $-E^*=240$ I_6^* | $-E^*=300$ I_7^* |
|---------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0 | 71 | 118 | 212 | 394 | 729 | 1082 | 1670 |
| 0.5 | 69 | 88 | 147 | 376 | 588 | 958 | 1223 |
| 2.3 | 35 | 35 | 47 | 71 | 164 | 765 | 1470 |
| 4 | 23 | 23 | 39 | 40 | 59 | 641 | 1376 |
| 6 | 23 | 23 | 35 | 37 | 47 | 412 | 1235 |

(Ver figura 6).

Curva de Calibración.

| [T.U.*] | $I^*=100$ $-E_1^*$ | $I^*=200$ $-E_2^*$ | $I^*=400$ $-E_3^*$ |
|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0 | 65 | 115 | 166 |
| 0.5 | 92 | 155 | 182 |
| 2.3 | 192 | 200 | 222 |
| 4 | 213 | 219 | 228 |
| 6 | 217 | 224 | 240 |

* $E = \text{mV}$; $I = \mu\text{Amp}$. ; [T.U.] = ppm.

(Ver figura 7).

ELECTROLITO ESTANDAR.

VELOCIDAD 6 mV/seg.

[T.U.] = 0
PPM

[T.U.] = 0.5
PPM

[T.U.] = 2.3
PPM

[T.U.] = 4
PPM

[T.U.] = 6
PPM

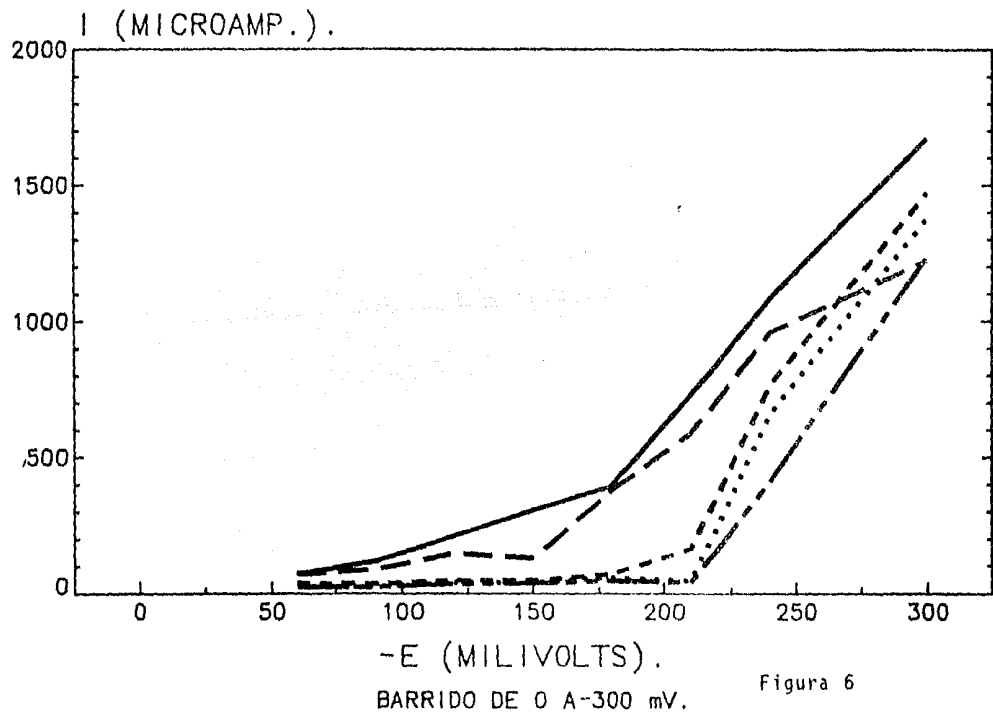


Figura 6

ELECTROLITO ESTANDAR.
CURVA DE CALIBRACION. 6 mV/seg.

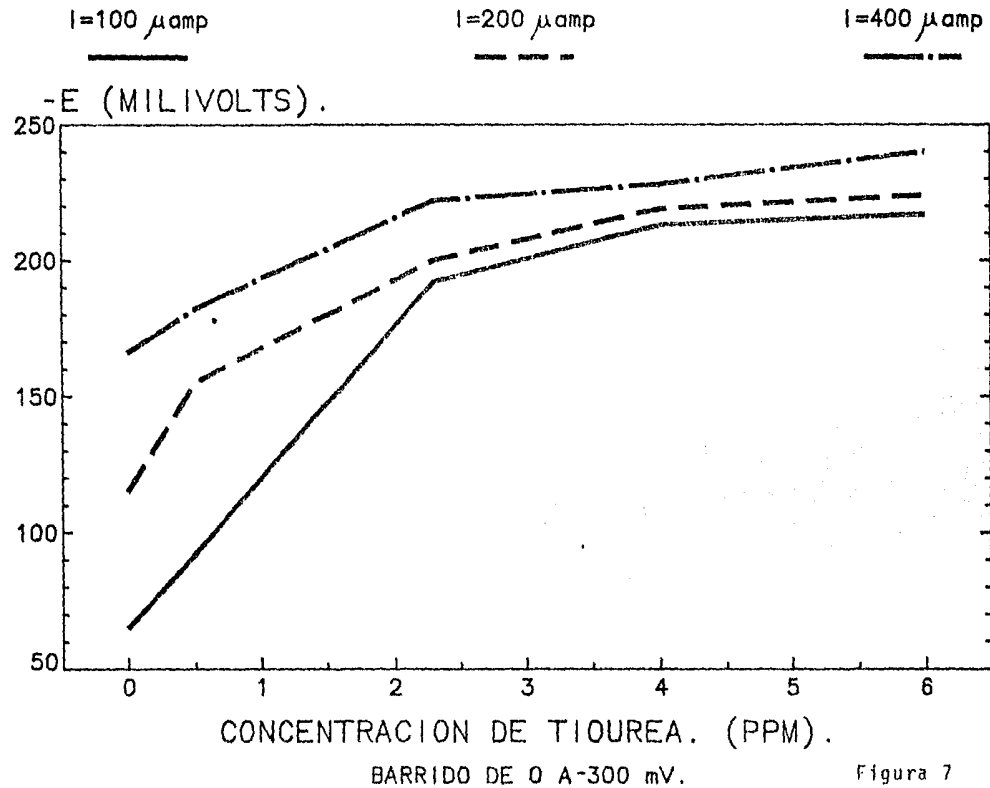


Figura 7

Serie 6.3.

Características: Barrido catódico de 0 a -300 mV. Velocidad de barrido de 6 mV/seg. Agitación máxima posible por el agitador magnético. Se pulió el microcátodo después de cada curva correspondiente a cada concentración de tioures. Escalas: 15 mV/cm. y 25 μ Amp/cm. Electrolito estandar.

| [T.U.*] | -E*60 I ₁ * | -E*90 I ₂ * | -E*120 I ₃ * | -E*180 I ₄ * | -E*210 I ₅ * | -E*240 I ₆ * | -E*300 I ₇ * |
|---------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0 | 52 | 82 | 165 | 447 | 705 | 965 | 1647 |
| 1 | 47 | 47 | 47 | 259 | 647 | 964 | 1553 |
| 2 | 42 | 43 | 40 | 47 | 118 | 811 | 1388 |
| 3 | 38 | 38 | 38 | 37 | 42 | 811 | 1376 |
| 4 | 35 | 37 | 37 | 38 | 38 | 741 | 1270 |
| 8 | 29 | 29 | 32 | 34 | 35 | 588 | 1094 |

(Ver figura 3).

Curva de Calibración.

| [T.U.] | I*100 -E ₁ * | I*200 -E ₂ * | I*400 -E ₃ * |
|--------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0 | 77 | 105 | 168 |
| 1 | 106 | 167 | 188 |
| 2 | 196 | 208 | 202 |
| 3 | 198 | 210 | 218 |
| 4 | 213 | 216 | 223 |
| 6 | 222 | 223 | 228 |
| 8 | 225 | 228 | 230 |

* E= mV. ; I= μ Amp. ; [T.U.] = ppm.

(Ver figura 9).

ELECTROLITO ESTANDAR.

VELOCIDAD 6 mV/seg.

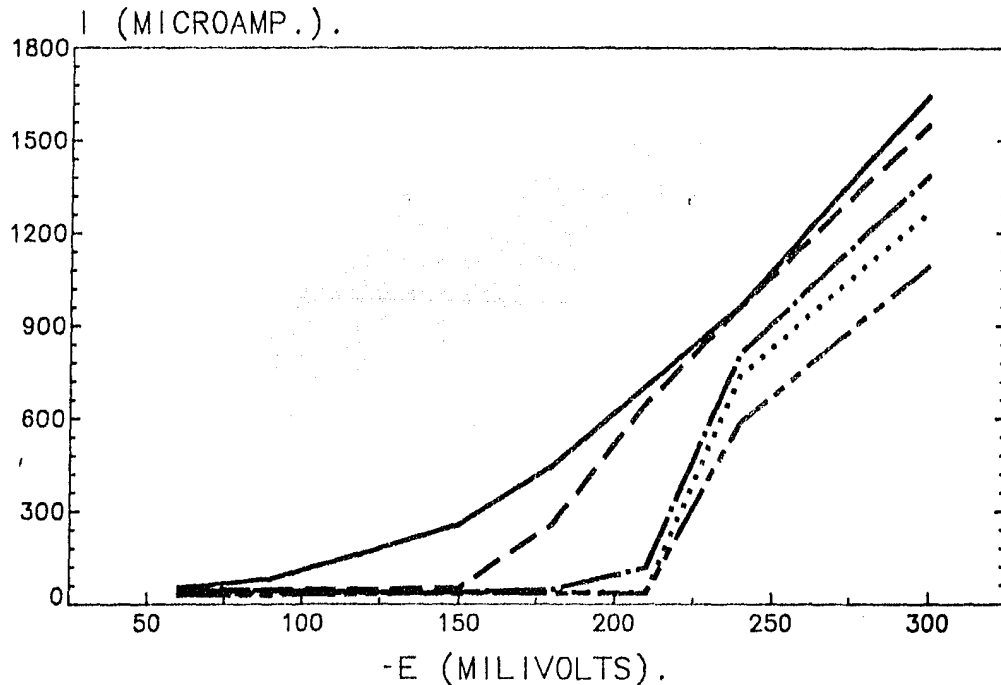
[T.U.] = 0
PPM.

[T.U.] = 1
PPM.

[T.U.] = 2
PPM.

[T.U.] = 4
PPM.

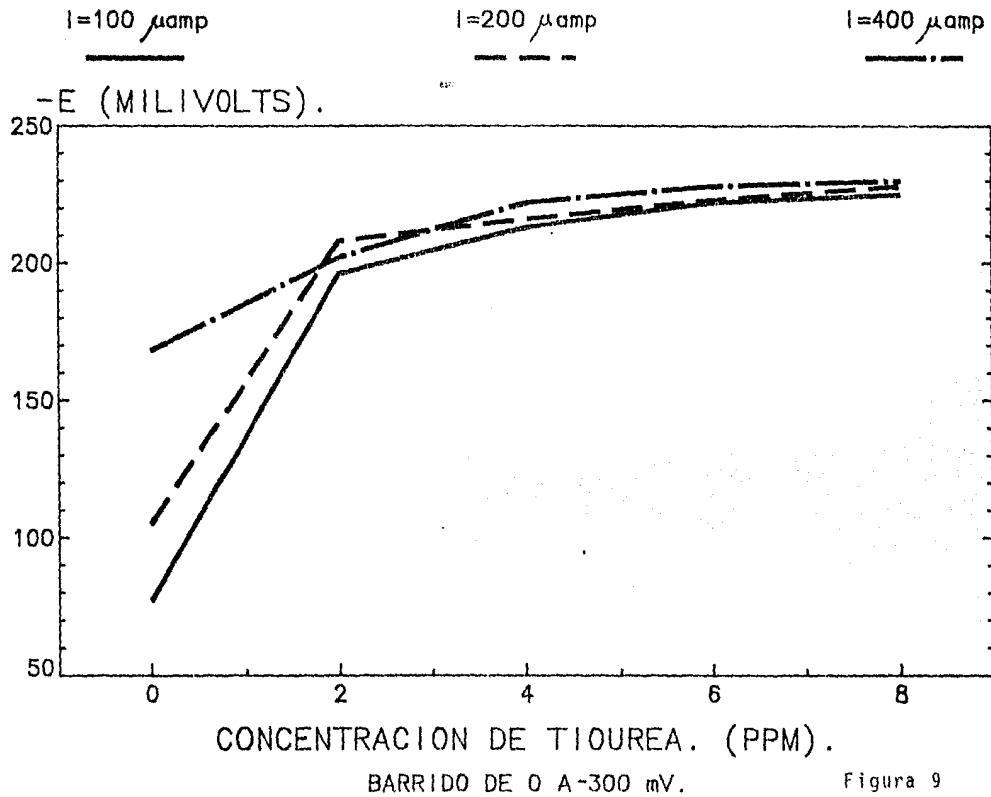
[T.U.] = 8
PPM.



BARRIDO DE 0 A-300 mV.

Figura 8

ELECTROLITO ESTANDAR.
CURVA DE CALIBRACION. 6 mV/seg.



Serie 15.1.

Características: Barrido catódico de 0 a -300 mV. Velocidad de barrido de 15 mV/seg. Agitación máxima posible por el agitador magnético. Se pulió el microcátodo después de cada curva correspondiente a cada concentración de tiourea. Escalas: 15 mV/cm. y 25 μ Amp/cm. Electrolito industrial.

| [T.U.*] | -E*60 | -E*90 | -E*120 | -E*180 | -E*210 | -E*240 | -E*300 |
|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | I ₁ * | I ₂ * | I ₃ * | I ₄ * | I ₅ * | I ₆ * | I ₇ * |
| 0 | 60 | 140 | 230 | 530 | 810 | 1140 | --- |
| 0.5 | 50 | 90 | 150 | 360 | 630 | 980 | 1700 |
| 2.3 | 30 | 45 | 55 | 80 | 280 | 750 | 1610 |
| 4.0 | 30 | 45 | 50 | 55 | 90 | 510 | 1650 |
| 5.0 | 30 | 40 | 45 | 52 | 55 | 290 | 1550 |
| 6.0 | 20 | 40 | 45 | 50 | 55 | 170 | 1450 |
| 8.4 | 15 | 30 | 40 | 50 | 55 | 60 | 1300 |

(Ver figura 10).

Curva de Calibración.

| T.U.* | I=100 -E ₁ * | I=200 -E ₂ * | I=400 -E ₃ * |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0 | 66 | 98 | 169 |
| 1 | 131 | 152 | 207 |
| 2 | 169 | 184 | 211 |
| 3 | 195 | 201 | 223 |
| 4 | 208 | 220 | 235 |
| 6 | 235 | 238 | 248 |
| 8.4 | 244 | 246 | 255 |

* E = mV. ; I = μ Amp. ; [T.U.] = ppm.

(Ver Figura 11)

ELECTROLITO ESTANDAR.

VELOCIDAD 15 mV/seg.

[T.U.]=0
PPM

[T.U.]=0.5
PPM

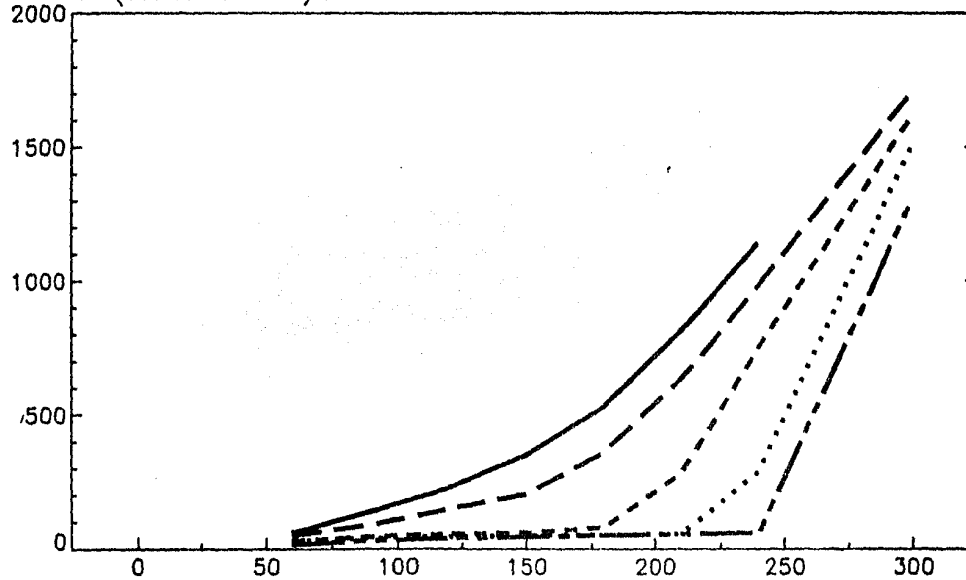
[T.U.]=2.3
PPM

[T.U.]=5
PPM

[T.U.]=8.4
PPM

----- - - - - - - - - - -

I (MICROAMP.).

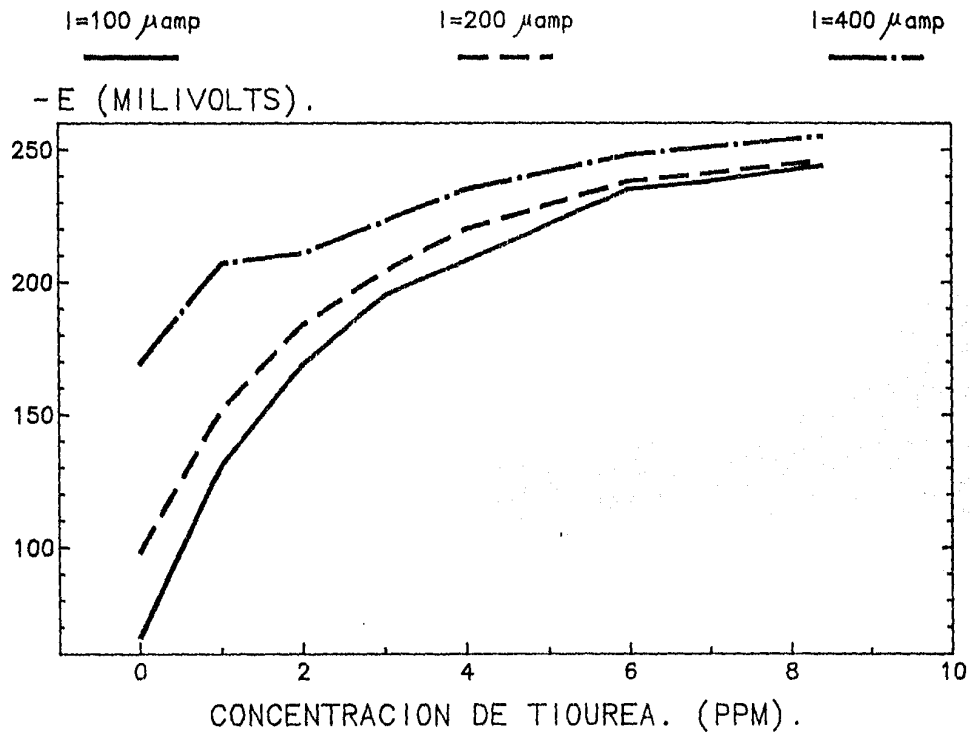


- E (MILIVOLTS).

BARRIDO DE 0 A-300 mV.

Figura 10

ELECTROLITO ESTANDAR.
CURVA DE CALIBRACION. 15 mV/seg.



BARRIDO DE 0 A -300 mV.

Figura 11

Serie 30.1.

Características: Barrido catódico de 0 a -300 mV. Velocidad de barrido de 30 mV/seg. Agitación máxima posible por el agitador magnético. Se pulió el microcátodo después de cada curva correspondiente a cada concentración de tiourea. Escalas: 15 mV/cm. y 25 μ Amp/cm. Electrolito estándar.

| | $-E^*=60$ | $-E^*=90$ | $-E^*=120$ | $-E^*=180$ | $-E^*=210$ | $-E^*=240$ | $-E^*=300$ |
|---------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| [T.U.*] | I_1^* | I_2^* | I_3^* | I_4^* | I_5^* | I_6^* | I_7^* |
| 0.0 | 45 | 100 | 170 | 480 | 750 | 1090 | --- |
| 0.5 | 30 | 60 | 110 | 315 | 540 | 860 | 1600 |
| 1.0 | 30 | 55 | 100 | 270 | 530 | 890 | 1650 |
| 2.3 | 20 | 40 | 60 | 120 | 370 | 700 | 1450 |
| 4.0 | 15 | 30 | 50 | 90 | 240 | 520 | 1400 |
| 6.0 | 10 | 30 | 40 | 50 | 55 | 115 | 1130 |
| 8.4 | 10 | 20 | 30 | 45 | 50 | 55 | 900 |

(Ver figura 12).

Curva de Calibración.

| | $I^*=100$ | $I^*=200$ | $I^*=400$ |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| [T.U.*] | $-E_1^*$ | $-E_2^*$ | $-E_3^*$ |
| 0 | 78 | 113 | 167 |
| 1 | 125 | 154 | 194 |
| 2 | 160 | 182 | 206 |
| 3 | 170 | 189 | 209 |
| 4 | 186 | 193 | 227 |
| 6 | 232 | 240 | 257 |

* E = mV. ; I = μ Amp. ; [T.U.] = ppm.

(Ver figura 13).

ELECTROLITO ESTANDAR.

VELOCIDAD 30 mV/seg.

[T.U.] = 0
PPM

[T.U.] = 0.5
PPM

[T.U.] = 2.3
PPM

[T.U.] = 4
PPM

[T.U.] = 8.4
PPM

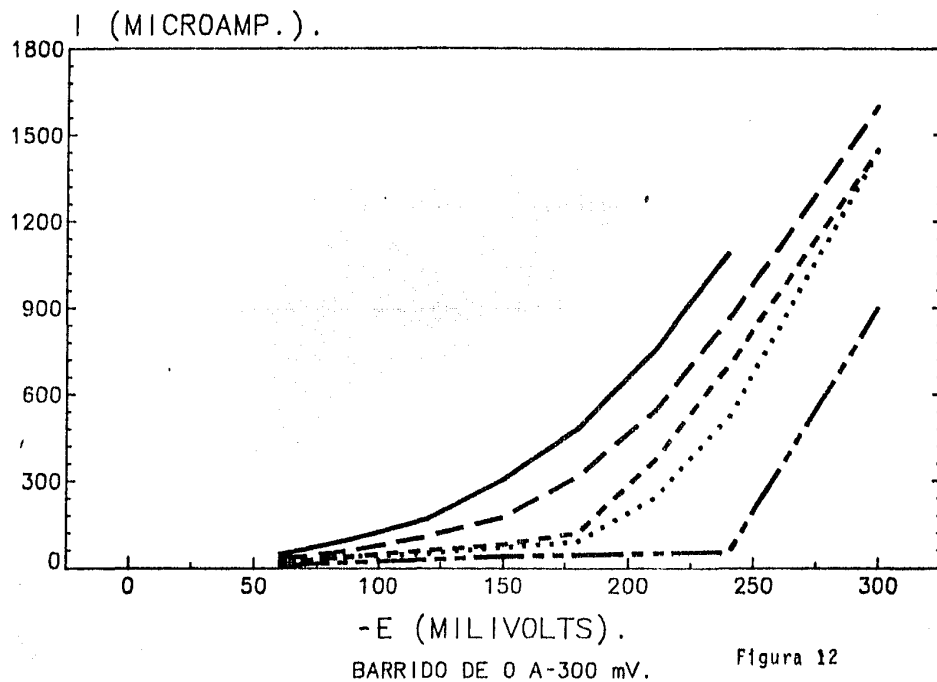


Figura 12

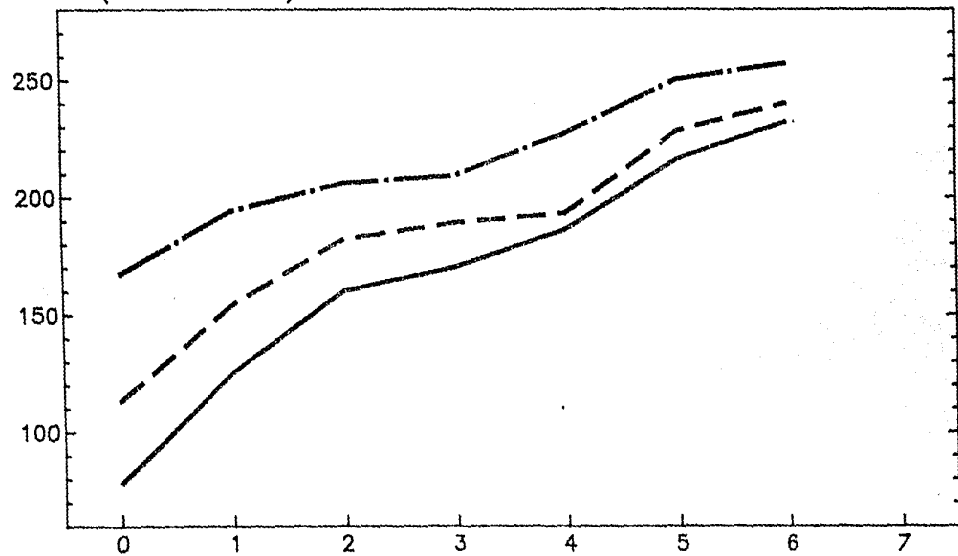
ELECTROLITO ESTANDAR.
CURVA DE CALIBRACION. 30 mV/seg.

$I=100 \mu\text{amp}$

$I=200 \mu\text{amp}$

$I=400 \mu\text{amp}$

-E (MILIVOLTS).



CONCENTRACION DE TIOUREA. (PPM).

BARRIDO DE 0 A-300 mV.

Figura 13

Las curvas anteriores se obtuvieron solamente con electrolito industrial y con adiciones de una solución de tiourea de concentración conocida con el fin de determinar las condiciones óptimas del sistema para hacer las mediciones necesarias que permitirán conocer la concentración de tiourea activa en el electrolito industrial. Se encontró que las condiciones óptimas de operación son: Barrido catódico de 0 a 300 mV., Pulir el microcátodo antes de cada medición, hacer las mediciones a una velocidad de 6 mV/seg ya que a esta velocidad se obtiene la máxima reproducibilidad de las curvas, utilizar la máxima agitación posible.

Con estas características en el sistema se hicieron las mediciones para determinar la concentración de tiourea activa en un electrolito industrial siguiendo el método propuesto en la técnica experimental. A continuación se presentará un ejemplo de las múltiples mediciones que se hicieron en un electrolito industrial donde se ve la reproducibilidad de resultados y la curva de calibración para determinar la concentración de tiourea.

Serie V.

En la serie V se hicieron mediciones en electrolito industrial con el fin de obtener una curva de calibración para dicho electrolito y así determinar la concentración de tiourea activa en dicho electrolito. Todas las curvas se hicieron con el mismo electrolito. Las características del sistema fueron las siguientes:

- 1.- Barrido catódico de 0 a-300 mV.
- 2.- Velocidad de barrido de 6 mV/seg.
- 3.- Agitación máxima.
- 4.- Temperatura constante (alrededor de 20°C)
- 5.- Pulir el microcátodo antes de cada medición.
- 6.- Uso de electrolito industrial.
- 7.- Escalas: 15 mV/cm y 25 μ Amp/cm.

Los resultados que arrojaron las cuatro mediciones hechas en el electrolito industrial fueron los siguientes:

Serie VI.

| | $I^*=25$ | $I^*=50$ | $I^*=100$ | $I^*=150$ | $I^*=200$ | $I^*=275$ | $I^*=325$ |
|------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $[T.U.^*]$ | $-E_1^*$ | $-E_2^*$ | $-E_3^*$ | $-E_4^*$ | $-E_5^*$ | $-E_6^*$ | $-E_7^*$ |
| 0.6 | 58 | 84 | 148 | 207 | 250 | 280 | 297 |
| 0.8 | 53 | 84 | 143 | 212 | 255 | 285 | 300 |
| 1.0 | 56 | 85 | 150 | 220 | 268 | 296 | 310 |
| 1.2 | 58 | 86 | 152 | 225 | 274 | 298 | 311 |
| 1.4 | 58 | 86 | 152 | 230 | 278 | 301 | 311 |
| 1.6 | 60 | 86 | 152 | 240 | 281 | 302 | 312 |
| 1.8 | 59 | 88 | 155 | 252 | 286 | 304 | 312 |
| 2.0 | 61 | 88 | 158 | 263 | 294 | 309 | 318 |
| H_2O_2 | 40 | 68 | 116 | 157 | 190 | 230 | 245 |

(Ver figura 14).

Serie V2.

| | $I^*=25$ | $I^*=50$ | $I^*=100$ | $I^*=150$ | $I^*=200$ | $I^*=275$ | $I^*=325$ |
|------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $[T.U.^*]$ | $-E_1^*$ | $-E_2^*$ | $-E_3^*$ | $-E_4^*$ | $-E_5^*$ | $-E_6^*$ | $-E_7^*$ |
| 0.6 | 62 | 90 | 155 | 204 | 252 | 290 | 300 |
| 0.8 | 55 | 80 | 138 | 213 | 260 | 290 | 304 |
| 1.0 | 55 | 80 | 140 | 225 | 271 | 295 | 306 |
| 1.2 | 55 | 77 | 138 | 232 | 275 | 290 | 306 |
| 1.4 | 50 | 68 | 133 | 247 | 278 | 290 | 310 |
| 1.6 | 55 | 75 | 132 | 255 | 280 | 300 | 310 |
| 1.8 | 52 | 75 | 148 | 266 | 290 | 308 | 315 |
| 2.0 | 50 | 75 | 148 | 280 | 300 | 310 | 318 |
| H_2O_2 | 30 | 60 | 95 | 135 | 178 | 218 | 238 |

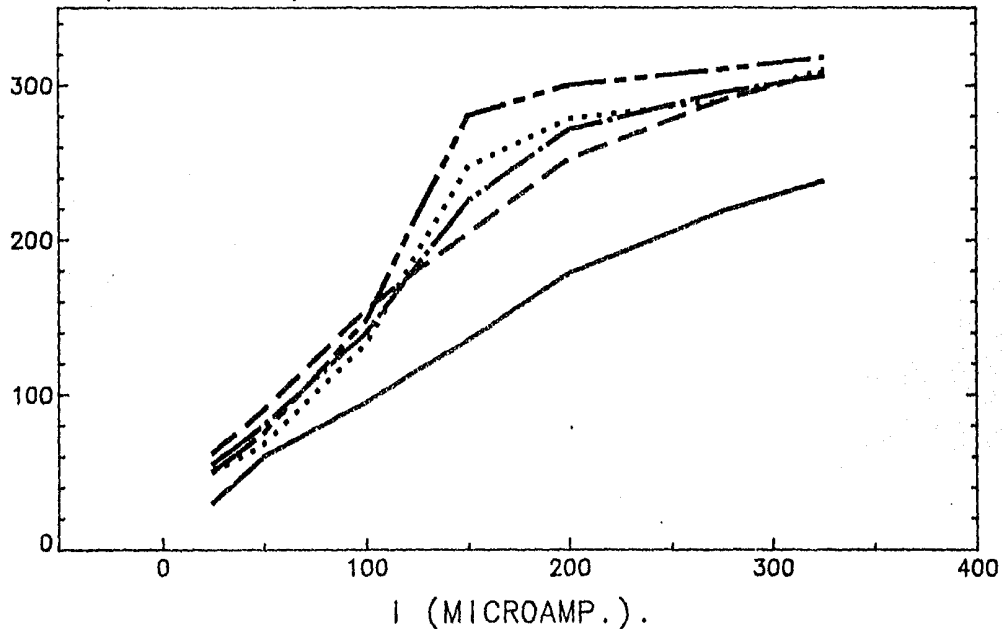
(Ver figura 15).

ELECTROLITO INDUSTRIAL.

VELOCIDAD 6 mV/seg. PROMEDIO SERIE V1.

[T.U.] = 0 PPM. [T.U.] = 0.6 PPM. [T.U.] = 1 PPM. [T.U.] = 1.4 PPM. [T.U.] = 2 PPM.

-E (MILIVOLTS).



BARRIDO DE 0 A-300 mV.

Figura 14

ELECTROLITO INDUSTRIAL.

VELOCIDAD 6 mV/seg. SERIE V 2.

[T.U.] = 0
PPM.

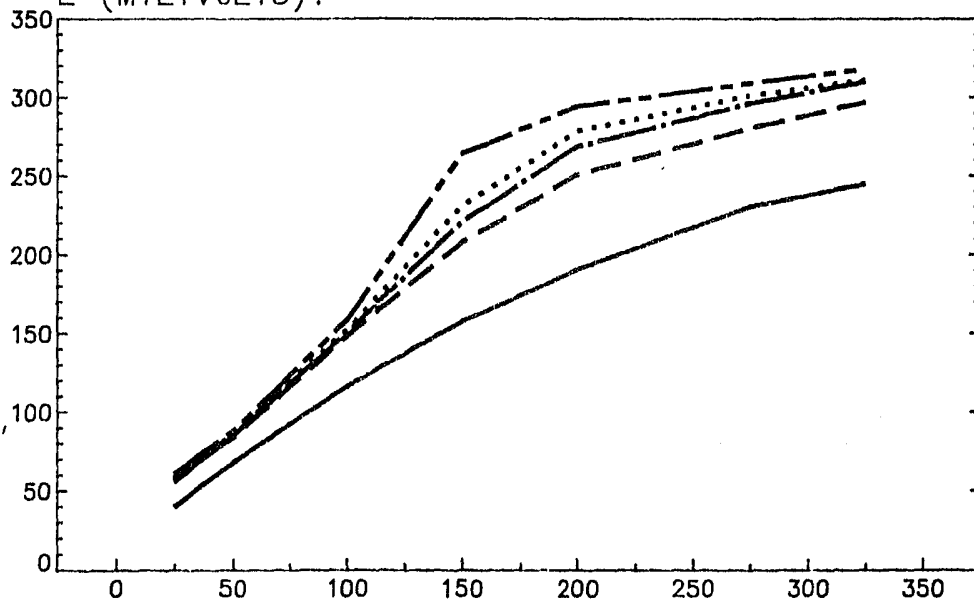
[T.U.] = 0.6
PPM.

[T.U.] = 1
PPM.

[T.U.] = 1.4
PPM.

[T.U.] = 2
PPM.

E (MILIVOLTS).



I (MICROAMP.).

BARRIDO DE 0 A-300 mV.

FIGURA 15

Serie V3.

| | $I^*=25$ | $I^*=50$ | $I^*=100$ | $I^*=150$ | $I^*=200$ | $I^*=275$ | $I^*=325$ |
|------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $[T.U.^*]$ | $-E_1^*$ | $-E_2^*$ | $-E_3^*$ | $-E_4^*$ | $-E_5^*$ | $-E_6^*$ | $-E_7^*$ |
| 0.6 | 58 | 82 | 145 | 203 | 248 | 280 | 295 |
| 0.8 | 52 | 83 | 142 | 210 | 254 | 284 | 300 |
| 1.0 | 58 | 85 | 147 | 215 | 263 | 296 | 312 |
| 1.2 | 57 | 83 | 140 | 215 | 269 | 297 | 310 |
| 1.4 | 58 | 87 | 152 | 230 | 275 | 300 | 310 |
| 1.6 | 60 | 87 | 155 | 237 | 280 | 300 | 310 |
| 1.8 | 58 | 88 | 160 | 255 | 285 | 305 | 312 |
| 2.0 | 62 | 90 | 165 | 365 | 294 | 308 | 316 |
| H_2O_2 | 40 | 70 | 115 | 160 | 190 | 230 | 248 |

(Ver figura 16).

Serie V4.

| | $I^*=25$ | $I^*=50$ | $I^*=100$ | $I^*=150$ | $I^*=200$ | $I^*=275$ | $I^*=325$ |
|------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $[T.U.^*]$ | $-E_1^*$ | $-E_2^*$ | $-E_3^*$ | $-E_4^*$ | $-E_5^*$ | $-E_6^*$ | $-E_7^*$ |
| 0.6 | 58 | 87 | 153 | 210 | 250 | 283 | 290 |
| 0.8 | 55 | 83 | 145 | 212 | 257 | 287 | 300 |
| 1.0 | 58 | 85 | 155 | 228 | 270 | 295 | 308 |
| 1.2 | 60 | 88 | 158 | 232 | 275 | 298 | 308 |
| 1.4 | 55 | 85 | 150 | 228 | 278 | 300 | 308 |
| 1.6 | 60 | 85 | 155 | 240 | 280 | 302 | 312 |
| 1.8 | 60 | 85 | 155 | 245 | 285 | 302 | 312 |
| 2.0 | 60 | 85 | 155 | 264 | 293 | 308 | 316 |
| H_2O_2 | 40 | 65 | 115 | 150 | 188 | 227 | 245 |

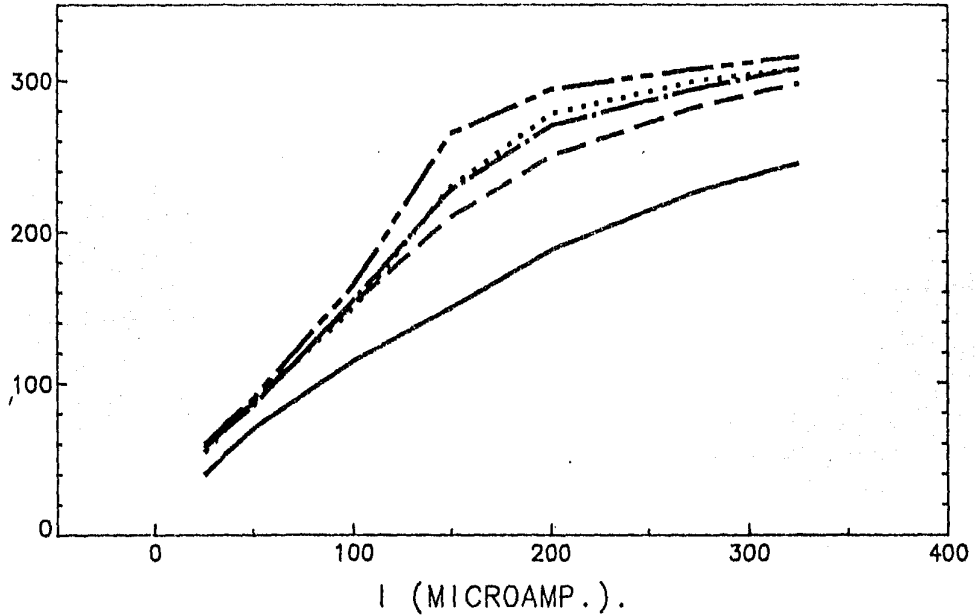
(Ver figura 17).

ELECTROLITO INDUSTRIAL.

VELOCIDAD 6 mV/seg. PROMEDIO SERIE V3.

[T.U.] = 0 PPM. [T.U.] = 0.6 PPM. [T.U.] = 1 PPM. [T.U.] = 1.4 PPM. [T.U.] = 2 PPM.

-E (MILIVOLTS).



BARRIDO DE 0 A 300 mV.

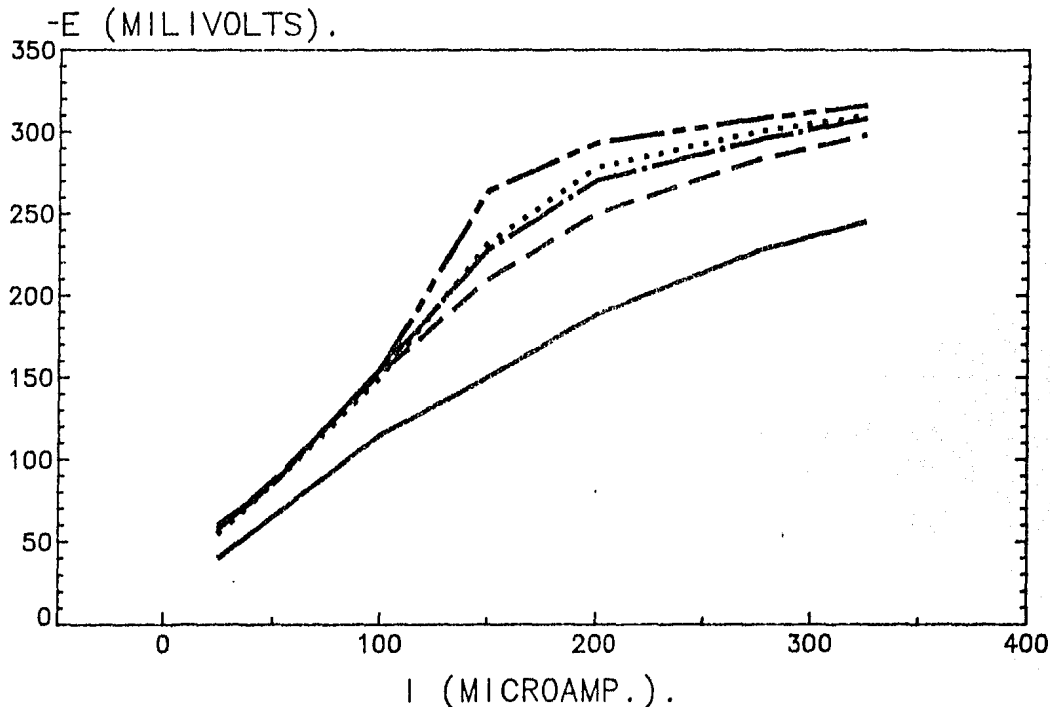
FIGURA 16

ELECTROLITO INDUSTRIAL.

VELOCIDAD 6 mV/seg. PROMEDIO SERIE V4.

[T.U.] = 0 PPM. [T.U.] = 0.6 PPM. [T.U.] = 1 PPM. [T.U.] = 1.4 PPM. [T.U.] = 2 PPM.

———— - - - - - · - · · · · · - - - -



BARRIDO DE 0 A-300 mV.

FIGURA 17

Promedio de la Serie V.

| [T.U.*] | I*=25 | I*=50 | I*=100 | I*=150 | I*=200 | I*=275 | I*=325 |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | -E ₁ * | -E ₂ * | -E ₃ * | -E ₄ * | -E ₅ * | -E ₆ * | -E ₇ * |
| 0.6 | 59 | 86 | 150 | 206 | 250 | 283 | 299 |
| 0.8 | 54 | 83 | 142 | 212 | 256 | 287 | 301 |
| 1.0 | 57 | 84 | 148 | 222 | 268 | 296 | 309 |
| 1.2 | 58 | 85 | 148 | 226 | 273 | 296 | 310 |
| 1.4 | 55 | 82 | 147 | 234 | 277 | 298 | 310 |
| 1.6 | 59 | 83 | 149 | 246 | 280 | 301 | 311 |
| 1.8 | 57 | 85 | 154 | 255 | 287 | 205 | 313 |
| 2.0 | 58 | 85 | 157 | 268 | 295 | 309 | 317 |
| H ₂ O ₂ | 38 | 66 | 130 | 151 | 187 | 226 | 244 |

(Ver figura 18).

En estas mediciones, debido a que el peróxido de hidrógeno elimina el efecto de la tiourea sobre la curva polarización, las medidas correspondientes al peróxido de hidrógeno pueden tomarse como una concentración de 0 ppm. de tiourea.

* E = mV. ; I = μ Amp. ; [T.U.] = ppm.

ELECTROLITO INDUSTRIAL.

VELOCIDAD 6 mV/seg. PROMEDIO SERIE V.

[T.U.] = 0
PPM

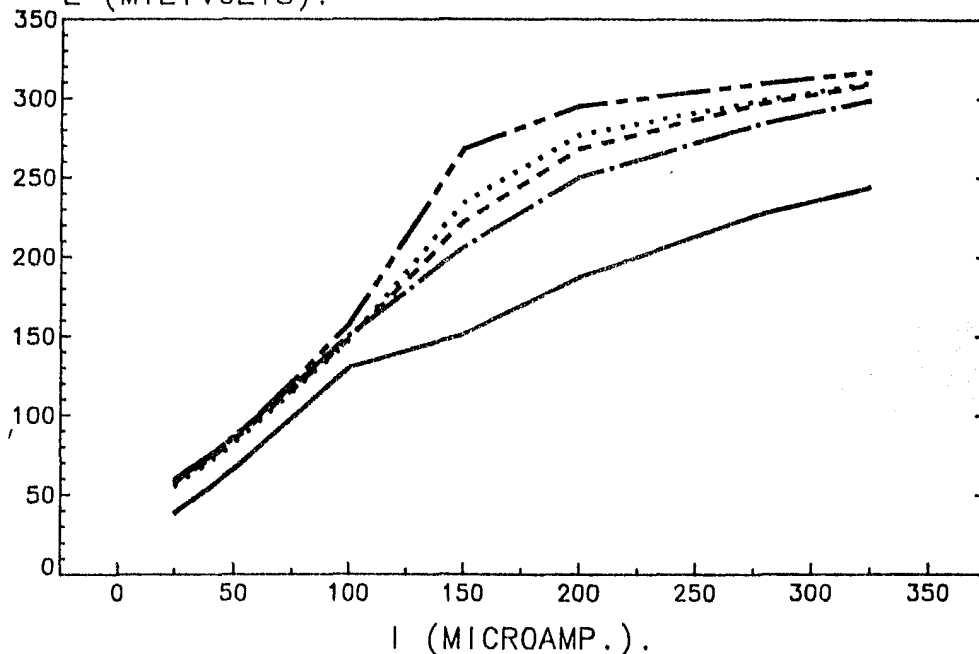
[T.U.] = 0.6
PPM

[T.U.] = 1
PPM

[T.U.] = 1.4
PPM

[T.U.] = 2
PPM

-E (MILIVOLTS).



BARRIDO DE 0 A-300 mV.

Figura 18

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE TIOUREA MEDIDA EN ELECTROLITO INDUSTRIAL A UNA DENSIDAD DE CORRIENTE CONSTANTE (71.42 mAmp/cm², QUE CORRESPONDE A LAS LECTURAS HECHAS A 200 Smp.) Serie V.

| j^* | [T.U.*] | $-E_1^*$ | $-E_2^*$ | $-E_3^*$ | $-E_4^*$ | \bar{E}^* | ∇^* |
|-------|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|-------------|------------|
| 71.42 | 0.6 | 249 | 252 | 248 | 250 | 249.75 | 1.70 |
| 71.42 | 0.8 | 255 | 260 | 254 | 257 | 256.50 | 2.64 |
| 71.42 | 1.0 | 268 | 271 | 263 | 270 | 268.00 | 3.60 |
| 71.42 | 1.2 | 274 | 275 | 269 | 275 | 273.25 | 2.87 |
| 71.42 | 1.4 | 278 | 278 | 275 | 278 | 277.25 | 1.50 |
| 71.42 | 1.6 | 281 | 280 | 280 | 280 | 280.25 | 0.50 |
| 71.42 | 1.8 | 286 | 290 | 285 | 285 | 286.50 | 2.30 |
| 71.42 | 2.0 | 294 | 300 | 294 | 293 | 295.25 | 3.20 |
| 71.42 | H ₂ O ₂ | 190 | 178 | 190 | 188 | 186.50 | 13.65 |

Con los datos obtenidos en \bar{E} se hizo una curva de calibración que corresponde a el electrolito usado y a continuación se presenta. (Ver figura 19).

* $j = \text{mAmp/cm}^2$; $E = \text{mV.}$; $\nabla = \text{mV.}$

ELECTROLITO INDUSTRIAL.
CURVA DE CALIBRACION. PROMEDIO SERIE V.

$I=200 \mu \text{ amp}$

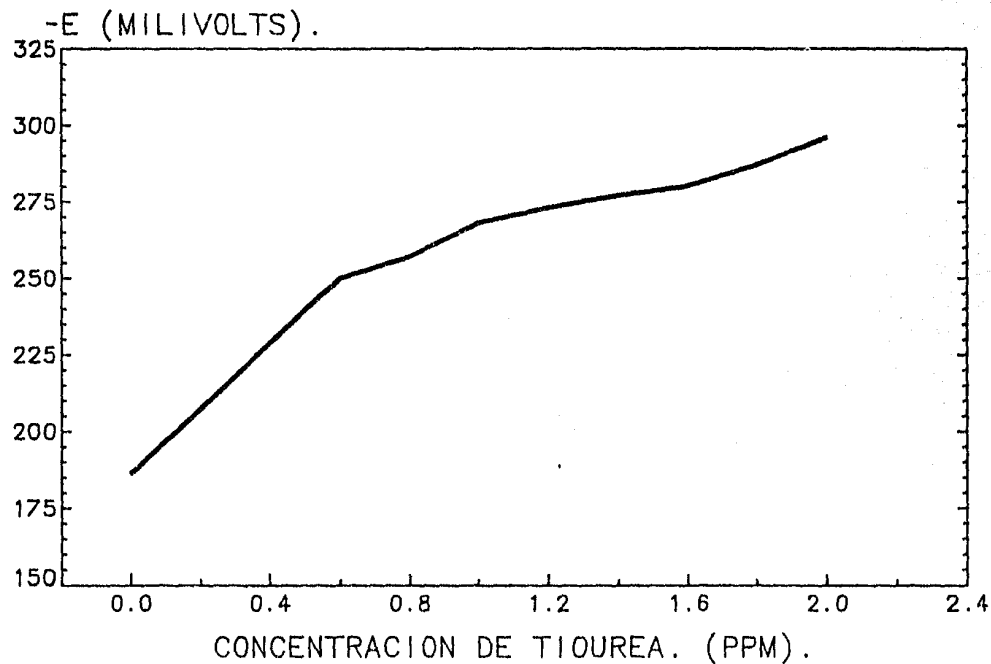


Figura 19

C A P I T U L O V

5. CONCLUSIONES.

En base a los resultados experimentales obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- 5.1.- Se ha puesto a punto una técnica electroquímica para la determinación de la concentración de tiourea activa en electrolitos industriales.
- 5.2.- En los ensayos efectuados (apéndice 1), se ha encontrado un error de un 15% en las mediciones efectuadas en los electrolitos.
- 5.3.- El error puede ser disminuido ejercitándose la técnica experimental.
- 4.4.- Se ha encontrado una buena reproducibilidad de los datos utilizando un micricátodo de cobre.

C A P I T U L O VI

- 11.- N.R. Barucha, Z. Zavorski and R.L. Leroy, "Electrochemical Determination of Glue in Copper Refinery Electrolyte", *Met. Trans. B*, 9b, 509 (1978)
- 12.- M. Fleischmann, I.R. Hill and G. Sundholm, "A Raman Spectroscopic Study of Thiourea Absorber on Silver and Copper Electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, 157 (1983), 359-368.
- 13.- E. Mattson and J.M. Bockris, "Galvanostatic Studies of Deposition and Dissolution in the Copper + Copper Sulphate System". *Trans' Faraday Soc.*, 1976.
- 14.- P.L. Claessens and V. Baltazar, "Behavior of Minor Elements During Copper Electrorefining", *Refinationsverfahren Metall, Int. Symp.*, p 253 (1983).
- 15.- V.A. Mukhin and A.I. Levin, "The Effect of the Chloride ions on the Quality of the Electriyltic Copper" *Tsvetn. Metal.*, 37 (11), 36 (1964).
- 16.- S. Krzewska, L. Pajdowski, H. Podsialy, and J. Podsialy, - "Electrochemical Determination of Thiourea and Glue in the Industrial Copper Electrolyte", *Met. Transactions B*, 15b, 415 (1984)
- 17.- N. Ibl, Current Distribution, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 6, p. 239, Yeager, Bockris, Conway and Saragapani, Plenum Press, New York (1983).

6. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Rius, A., J. Llopis, and S. Polo, *Anales Real Soc. Españ. Fis. y Quím.*, (Madrid) 45 B, 469 (1949), 491 (1949), 1029 (1949); *Chem. Abstr.*, 44, 3772i (1950), 5233h (1950).
- 2.0 Ostrach, S., *Nat. Advisory Comm. Aeronaut. Tech. Notes*, No. 2635 (1965).
- 3.- Sparrow, E.M., and J.L. Cregg, *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, 78, 345, (1956).
- 4.- Eisenberg, M., C.W. Tobias and C.R. Wilke, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 306 (1954).
- 5.- Wagner, C., *Chem. Eng. Tech.*, 32,1 (1960)
- 6.- O. Kardos and Gardner Foulke, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, Vol. 2, p. 145, P. Delahay and C.W. Tobias, Eds. Wiley, New York and London (1962).
- 7.- N. Ibl, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, P. Delahay and C.W. Tobias, Eds. Wiley, Vol. 2, p. 49, New York and London (1962).
- 8.- T.N. Andersen, R.D. Budd and R.W. Strachan, "A Rapid Electrochemical Method of Measuring the Concentration of Active Glue in Copper Refinery Electrolyte which Contains Thiourea", *Met. Trans. B*, 7B, 333, (1976).
- 9.- S. Goto, O. Ogawa, I. Asakura and C. Onshima, "Behavior of Thiourea in the electrorefining of Copper", *J. Fac. Eng. Univ. Tokio*, A9, 58 (1972).
- 10.- L. Pajdowski and S. Krzewska, "Effect of Chloride ions on the Electrorefining of Copper". *Pr. Nauk. Inst. Chem. Nierog. Met. Pierwiastkow Rzadich Politach. Wroclaw.*, 17, 157 (1973)

APENDICE I

Comprobación de la exactitud de las mediciones.

Para determinar la exactitud de la medición de la concentración de tiourea en electrolitos de cobre, se hicieron las siguientes operaciones.

- 1.- Se obtuvieron las curvas de polarización (E vs. I) para concentraciones conocidas de tiourea en electrolito standar.
- 2.- Con los datos obtenidos de la curva de polarización se procedió a hacer la curva de calibración (Conc. de tiourea vs. E) para el intervalo de concentración trabajando a una intensidad de corriente constante.
- 3.- A un volumen determinado de electrolito nuevo se le agregó una concentración conocida de tiourea.
- 4.- Se obtuvo la curva de polarización (E vs. I) correspondiente al electrolito del punto 3.
- 5.- De la curva de polarización del punto 4, a la intensidad de corriente elegida, se lee el valor del potencial (E).
- 6.- Se comparó el potencial leído en el punto 5 con el potencial correspondiente a la concentración que se agregó al electrolito leído de la curva de calibración del punto 2 y se ve si corresponden.

APENDICE II

Resultados de la serie W en electrolito industrial.

Condiciones: Barrido catódico de 0 a-300 mV. Velocidad de barrido de 6 mV/seg. Agitación máxima posible por el agitador magnético. Se pulió el mocrócátodo despues de cada curva correspondiente a cada concentración de tiourea. Electrolito industrial.

Serie W1.

| [T.U.*] | I*=25 | I*=50 | I*=100 | I*=150 | I*=200 | I*=275 |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | -E ₁ * | -E ₂ * | -E ₃ * | -E ₄ * | -E ₅ * | -E ₆ * |
| 0.6 | 25 | 39 | 72 | 102 | 113 | 121 |
| 0.8 | 28 | 40 | 90 | 104 | 117 | 122 |
| 1.0 | 31 | 43 | 100 | 106 | 121 | 123 |
| 1.2 | 25 | 40 | 103 | 113 | 123 | 128 |
| 1.4 | 28 | 42 | 118 | 119 | 126 | 130 |
| 1.6 | 31 | 45 | 121 | 126 | 128 | 131 |
| 1.8 | 30 | 45 | 125 | 129 | 131 | 134 |
| H ₂ O ₂ | 20 | 35 | 55 | 78 | 93 | 108 |

Serie W2.

| [T.U.] | I*=25 | I*=50 | I*=100 | I*=150 | I*=200 | I*=275 |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | -E ₁ * | -E ₂ * | -E ₃ * | -E ₄ * | -E ₅ * | -E ₆ * |
| 0.6 | 30 | 45 | 94 | 113 | 119 | 126 |
| 0.3 | 27 | 42 | 95 | 115 | 120 | 127 |
| 1.0 | 30 | 45 | 100 | 118 | 123 | 127 |
| 1.2 | 27 | 42 | 114 | 123 | 125 | 128 |
| 1.4 | 27 | 42 | 120 | 125 | 127 | 131 |
| 1.6 | 27 | 42 | 124 | 127 | 129 | 132 |
| 1.8 | 27 | 42 | 128 | 130 | 133 | 135 |
| H ₂ O ₂ | 22 | 34 | 63 | 91 | 100 | 112 |

Serie W3.

| [T.U.*] | I*=25 -E ₁ * | I*=50 -E ₂ * | I*=100 -E ₃ * | I*=150 -E ₄ * | I*=200 -E ₅ * | I*=275 -E ₆ * |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0.6 | 27 | 40 | 77 | 102 | 111 | 118 |
| 0.8 | 30 | 45 | 91 | 108 | 115 | 122 |
| 1.0 | 29 | 45 | 95 | 111 | 117 | 123 |
| 1.2 | 30 | 45 | 101 | 115 | 120 | 125 |
| 1.4 | 32 | 53 | 116 | 122 | 124 | 128 |
| 1.6 | 31 | 50 | 120 | 125 | 127 | 130 |
| 1.8 | 34 | 55 | 124 | 127 | 129 | 132 |
| H ₂ O ₂ | 22 | 37 | 65 | 86 | 97 | 108 |

Serie W4.

| [T.U.*] | I*=25 -E ₁ * | I*=50 -E ₂ * | I*=100 -E ₃ * | I*=150 -E ₄ * | I*=200 -E ₅ * | I*=275 -E ₆ * |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0.6 | 32 | 50 | 97 | 111 | 114 | 127 |
| 0.8 | 30 | 45 | 95 | 111 | 117 | 125 |
| 1.0 | 28 | 44 | 93 | 112 | 119 | 125 |
| 1.2 | 28 | 44 | 100 | 114 | 120 | 125 |
| 1.4 | 28 | 44 | 106 | 118 | 123 | 127 |
| 1.6 | 28 | 40 | 114 | 120 | 128 | 129 |
| 1.8 | 28 | 42 | 117 | 122 | 130 | 132 |
| H ₂ O ₂ | 21 | 28 | 58 | 86 | 101 | 113 |

Promedio Serie W.

| | $I^*=25$ | $I^*=50$ | $I^*=100$ | $I^*=150$ | $I^*=200$ | $I^*=275$ |
|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $[T.U.]$ | $-E_1^*$ | $-E_2^*$ | $-E_3^*$ | $-E_4^*$ | $-E_5^*$ | $-E_6^*$ |
| 0.6 | 29 | 44 | 63 | 107 | 114 | 123 |
| 0.8 | 29 | 43 | 93 | 110 | 117 | 124 |
| 1.0 | 30 | 44 | 99 | 112 | 120 | 125 |
| 1.2 | 28 | 43 | 105 | 116 | 122 | 127 |
| 1.4 | 29 | 45 | 115 | 120 | 125 | 129 |
| 1.6 | 29 | 45 | 121 | 125 | 128 | 131 |
| 1.8 | 30 | 46 | 124 | 127 | 131 | 133 |
| H_2O_2 | 21 | 34 | 60 | 85 | 98 | 110 |

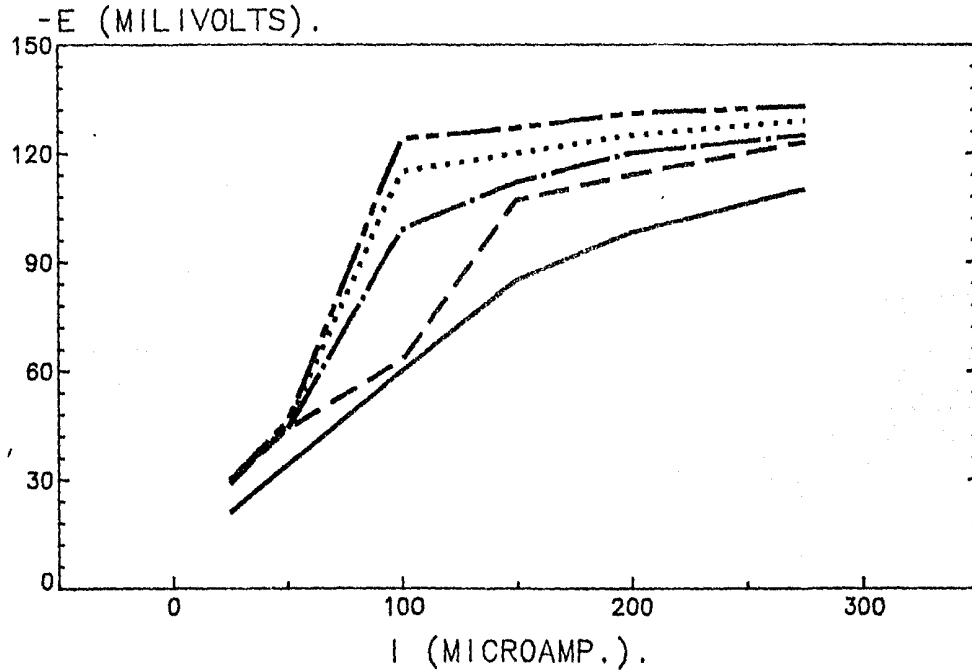
(ver figura 20).

$$E = \text{mV.} \quad ; \quad I = \mu\text{Amp.} \quad ; \quad [T.U.] = \text{ppm.}$$

ELECTROLITO INDUSTRIAL.

VELOCIDAD 6 mV/seg. PROMEDIO SERIE W.

[T.U.] = 0 PPM. [T.U.] = 0.6 PPM. [T.U.] = 1 PPM. [T.U.] = 1.4 PPM. [T.U.] = 1.8 PPM.



BARRIDO DE 0 A-300 mV.

Figura 20

Influencia de la concentración de tiourea medida en electrolito industrial de cobre a una corriente constante (200 Amps).

Serie W.

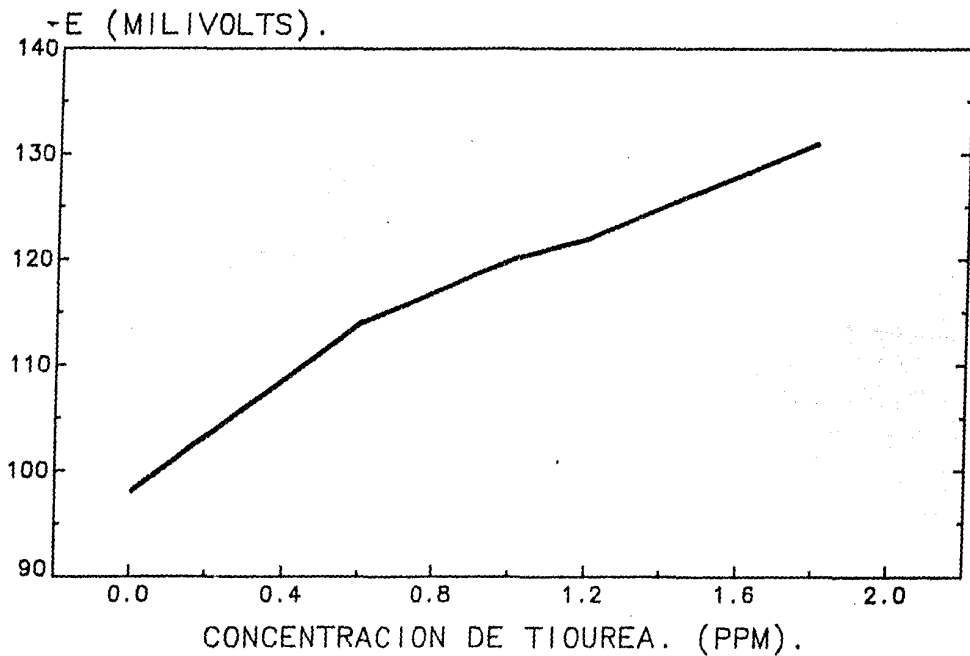
| j^* | [T.U.*] | $-E_1^*$ | $-E_2^*$ | $-E_3^*$ | $-E_4^*$ | $-E^*$ | A^* |
|-------|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|--------|-------|
| 71.42 | 0.6 | 113 | 119 | 111 | 114 | 114 | 3.40 |
| 71.42 | 0.8 | 117 | 120 | 115 | 117 | 117 | 2.06 |
| 71.42 | 1.0 | 121 | 123 | 117 | 119 | 120 | 2.58 |
| 71.42 | 1.2 | 123 | 125 | 120 | 120 | 122 | 2.45 |
| 71.42 | 1.4 | 126 | 127 | 124 | 123 | 125 | 1.82 |
| 71.42 | 1.6 | 129 | 127 | 128 | 128 | 128 | 0.81 |
| 71.42 | 1.8 | 131 | 133 | 129 | 130 | 131 | 1.70 |
| 71.42 | H ₂ O ₂ | 93 | 100 | 97 | 101 | 98 | 3.60 |

$j = \text{Amp/cm}^2$; [t.u.] = pp. ; $E = \text{mV}$; $A = \text{mV}$.

(Ver figura 21).

ELECTROLITO INDUSTRIAL.
CURVA DE CALIBRACION. PROMEDIO SERIE W.

$I=200 \mu\text{amp}$



BARRIDO DE 0 A-300 mV.

Figura 21

ELECTROLITO INDUSTRIAL.
VELOCIDAD 6 mV/seg. SIN AGITAR.

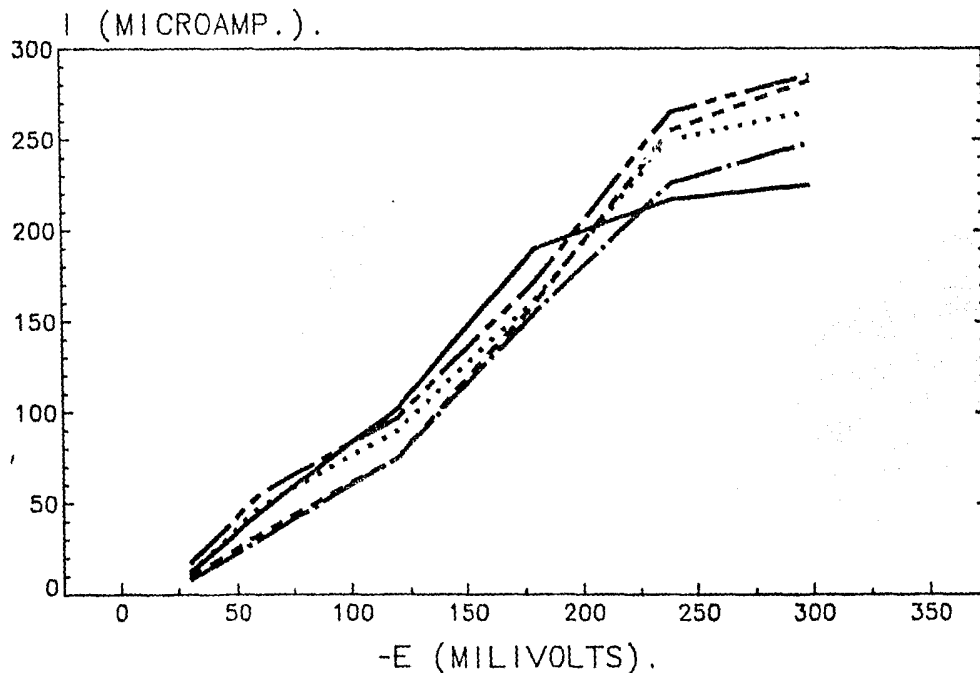
[T.U.] = 0
PPM

[T.U.] = 0.6
PPM

[T.U.] = 1
PPM

[T.U.] = 1.6
PPM

[T.U.] = 2
PPM



BARRIDO DE 0 A-300 mV.

Figura 22