

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



LA ELECTRODIALISIS EN LA RECUPERACION DE
REACTIVOS A PARTIR DE AGUAS DE DESECHO

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

Presenta:

CARLOTA FRANCISCA NAVARRO LEON

330

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

Presenta:

ANTONIO ACUÑA FLORES

CIUDAD UNIVERSITARIA

1976



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

CLAS. 12
ADQ. 6
FECHA
PROC. Mt 7



QUINDÍO

PRESIDENTE : ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ.

VOCAL : ANTONIO REYES CHULACERO.

Jurado asignado original mente. SECRETARIO : SILVIA BELLO DE VILLARREAL.

1er. SUPLENTE : SILVIA TEJADA DE HORTA.

Según el tema.

2o. SUPLENTE : ENRIQUE GIL FLORES.

Sitio donde se desarrollo el tema: Laboratorio de Electroquímica.

(F. Q. V)

Nombre completo y firma de los sustentantes:

Carlota Francisca Navarro León.

Antonio Acuña Flores.

Nombre completo y firma del asesor del tema:

SILVIA BELLO DE VILLARREAL

Nombre completo y firma del supervisor técnico:

ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]



Universidad Nacional
Autónoma de
México

FACULTAD DE QUIMICA
DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENES PROFESIONALES.

FORMA C

(AUTORIZACION PARA ESCRIBIR DEFINITIVAMENTE EL TEMA REVISADO)

C. Director Gral. de Servicios Escolares
Universidad Nacional Autónoma de México,
P r e s e n t e .

Me permito comunicar a usted, que el tema de TESIS

Titulado: "LA ELECTRODIALISIS EN LA RECUPERACION DE REACTIVOS
A PARTIR DE AGUAS DE DESECHO"

que presenta: LA BRITA. CARLOTA FOL. NATARCO BOCU

Pasante de la Carrera de: INGENIERO QUIMICO

Fué aceptado por el Jurado nombrado para dicho examen, el cual quedó inte -
grado en la siguiente forma:

Presidente Prof.: BERNINE VILLARREAL DOMINGUEZ

V o c a l " : ANTONIO REYES CHUMACERO

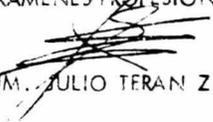
Secretario " : SILVIA BELLO DE VILLARREAL

1er. Suplente " : SILVIA TEJADA DE NORCIA

2o. Suplente " : CARLOS BRAZAN VILLEGAS

A t e n t a m e n t e
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU "
Cd. Universitaria D.F., a 24 de nov. de 1976

EL JEFE DEL DEPTO. DE PASANTES
Y EXAMENES PROFESIONALES.


QUIM. JULIO TERAN Z.

A MIS PADRES

CON PROFUNDO RESPETO

A MIS HERMANOS

A JOSE

CON CARÍÑO

FRANCIS

CON TODO CARIÑO PARA MIS PADRES,
QUE CON SU AYUDA PUDE LOGRAR LO
QUE SIEMPRE ANHELE... SER ALGUIEN
EN LA VIDA.

SU HIJO TOÑO

PARA MIS HERMANOS Y DEMAS
FAMILIA QUE SIEMPRE ME
ALENTARON CON SUS PALABRAS

Y PARA TODAS LAS PERSONAS
QUE ME AYUDARON DIRECTA E
INDIRECTAMENTE, DEDICO LA
PRESENTE.

La realización del presente trabajo se efectuó en el Laboratorio de Físico-Química V de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, y fué posible, gracias a la desinteresada colaboración que me brindaron los Sres. Profesores:

Ingeniero Químico Enrique Villarreal Domínguez.

Química Silvia Bello de Villarreal.

y personal académico que labora en este laboratorio, por lo cual, por medio de la presente manifiesto mi más sincero agradecimiento.

LA ELECTRODIALISIS EN LA RECUPERACION
DE REACTIVOS A PARTIR DE AGUAS DE DESECHO

CONTENIDO

INTRODUCCION

CAPITULO I.- GENERALIDADES DE ELECTRODIALISIS

CAPITULO II.- PROCESO DE ELECTRODIALISIS EN SOLUCIONES
SALINAS.

CAPITULO III.- EXPERIENCIAS AL RESPECTO

CAPITULO IV.- CONCLUSIONES Y RESULTADOS

BIBLIOGRAFIA

INDICE

Pág.

INTRODUCCION.....	1
-------------------	---

CAPITULO I

GENERALIDADES DE ELECTRODIALISIS

I-1.- Electrodialisis	5
I-2.- Diferencia entre Diálisis y Electrodialisis	6
I-3.- Factores fundamentales de la Electrodialisis	7
I-4.- Mecanismo de la Electrodialisis	11
I-5.- Principios relativos al diseño y funcionamiento ...	14
I-6.- Polarización y despolarización	16

CAPITULO II

PROCESOS DE ELECTRODIALISIS DE SOLUCIONES SALINAS

II-1.- Interpretación de la Electrodialisis en soluciones salinas	25
II-2.- Desarrollo teórico matemático del proceso de electrodialisis en soluciones salinas	26
II-3.- Desarrollo gráfico y descriptivo del proceso electrodialítico utilizando membranas permeables selectivas	32
II-4.- Descripción del equipo donde se utilizan membranas permeables selectivas	35

	Pág.
II-5.- Desarrollo gráfico y descriptivo del proceso electrodiálítico utilizando membranas permeables no selectivas	36
II-6.- Aplicaciones de la electrodiálisis	39

CAPITULO III

EXPERIENCIAS AL RESPECTO

III-1.- Objetivo principal	48
III-2.- Diseño del experimento	48
III-3.- Condiciones de operación	50
III-4.- Condiciones Fisicoquímicas	50
III-5.- Condiciones eléctricas	51
III-6.- Pruebas a realizar	51
III-7.- Preparación de soluciones	55
III-8.- Détermination de sulfatos	57
III-9.- Determinación de los reactivos H_2SO_4 e $NaOH$...	57
III-10.- Electrodiálisis del Na_2SO_4	58

CAPITULO IV

CONCLUSIONES Y RESULTADOS

IV-1.- Observaciones	114
IV-2.- Conclusiones	115
IV-3.- Resultados	116
BIBLIOGRAFIA	124

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

Debido al gran desarrollo de la Electroquímica durante el -- transcurso del siglo pasado, se ha venido investigando el fenómeno de electrodiálisis.

La electrodiálisis es un método apropiado para separar una solución de electrólitos, por lo común en escala de laboratorio. La electrodiálisis acelera el paso del electrólito por la membrana mediante la aplicación de una fuerza electromotriz (fem).-

Los pioneros en el estudio de este fenómeno fueron MEYER y STRAUSS en el año de 1940 (4), quienes realizaron los primeros intentos tanto desde el punto de vista cualitativo, como cuantitativo.

En los primeros intentos de aplicación de este fenómeno fueron bastantes los errores cometidos, pero con el paso del tiempo se fueron perfeccionando los estudios tanto teóricos como prácticos.

En el año de 1950, se contaba ya con los fundamentos para -- construir una celda de electrodiálisis que proporcionó una base de diseño que con el tiempo fue de gran utilidad y su uso se extendió a nivel de laboratorio.

Un factor importante en la diálisis de electrólitos es la acción electroquímica de las membranas.

El uso de las membranas entre los dos electrodos en celdas -

de dos o tres compartimientos fue sugerido por MEYER y STRAUSS - en 1940, pero hasta 1950 se desarrollaron membranas de baja resistencia eléctrica.

Uno de los aspectos de interés industrial de la electrodiálisis, se encuentra especialmente en la separación y el aprovechamiento de desperdicios y subproductos industriales, para la recuperación de reactivos, etc., campo en el que éste puede ser un -- procedimiento eficiente y económico. En la actualidad la electroquímica y en particular la electrodiálisis ha alcanzado un gran -- número de aplicaciones que abarcan casi todos los ámbitos industriales, de tal forma que constituye un método indispensable en -- la industria química.

Esta tesis profesional tiene como finalidad estudiar en forma experimental la aplicación del fenómeno antes mencionado para la recuperación de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio, a partir de una solución de sulfato de sodio, cuyo origen puede ser un proceso industrial.

Con los resultados obtenidos en diferentes condiciones de operación, se determinaron gráficamente las cantidades de hidróxido de sodio, obtenido en el catolito; de ácido sulfúrico, obtenido -- en el anolito; y de sulfatos que permanecieron sin reaccionar en la solución de sulfato de sodio tratada.

Con lo anterior fue posible hacer una comparación cuantitativa del mejor rendimiento obtenido en la recuperación de los reac-

tivos. Así, se hizo una tabla final de resultados, en la que se resume tanto variables aplicadas, como resultados obtenidos durante el estudio.

Finalmente podemos decir que con los resultados obtenidos durante el desarrollo de este estudio se pretende dar una aportación experimental, esperando que en éste se encuentre una aplicación en la industria, para lo cual sería necesario ampliar y seguir realizando investigaciones que condujeran a mejorar los resultados.

Una de las formas de ampliar la investigación de esta experiencia sería variando las condiciones de trabajo por ejemplo: - con respecto al equipo utilizado (aparatos de medición, celda -- electrolítica, membranas, electrodos, etc.), se podrían utilizar fuentes de poder que proporcionen mayor voltaje, otra clase de membranas como son películas de celofan, películas de celulosa, - películas de compuestos polivinílicos, etc., otra clase de electrodos más inertes como serían los hechos con aleaciones de platino, o metales platinados.

CAPITULO I

GENERALIDADES DE ELECTRODIALISIS

I-1.- ELECTRODIALISIS.

La electrodiálisis es una diálisis especial en la que la cámara dializadora está colocada entre dos electrodos, con agua pura en compartimientos a ambos lados. Sometidos a la influencia de una corriente continua, los iones se trasladan desde la solución muestra a los electrodos que tienen carga opuesta.

La electrodiálisis es un proceso electroquímico mediante el cual las soluciones que contienen a los electrólitos cambian de concentración, como resultado de una transferencia eléctrica de iones a través de las membranas.

Puesto que en diálisis la fuerza impulsora es un gradiente de concentración, en electrodiálisis, ésta es una fuerza electromotriz impuesta, y el transporte de iones es afectado además por un gradiente de concentración. La electrodiálisis es análoga al intercambio iónico en tanto que ambos procesos incluyen la transferencia de iones entre una fase solución y una fase resina. Las membranas usadas en electrodiálisis y las camas usadas en el intercambio iónico son similares en estructura química. Sin embargo, la fuerza impulsora en el intercambio iónico es el potencial químico.

La energía consumida en el intercambio iónico es energía almacenada en las estructuras químicas, en tanto que en electrodiálisis ésta es energía eléctrica.

La electrodiálisis fué restringida al laboratorio hasta el año de 1950. Las membranas se usaron en celdas de electrodiálisis de 2 ó 3 compartimientos, hasta que Meyer y Strauss propusieron celdas de múltiples compartimientos, con unidades repetidas entre los dos electrodos.

I-2.- DIFERENCIA ENTRE DIALISIS Y ELECTRODIALISIS.

Aunque la diálisis y la electrodiálisis tienen ciertos aspectos en común, tanto teóricos como relativos al diseño de aparatos, no es coextensiva su esfera de aplicación.

La electrodiálisis es un método apropiado para separar una cantidad pequeña de electrólitos. La electrodiálisis acelera el paso del electrólito por la membrana mediante la aplicación de una fuerza electromotriz (fem).

La diálisis se aplica de una manera general a la separación de componentes (electrólito y no electrólito) que existen en gran concentración y en circunstancias adecuadas, es también conveniente para operaciones en gran escala. *Condensación*

La electrodiálisis es la separación de solutos por medio de su difusión desigual a través de membranas. En un sentido más amplio, significa la separación de varios solutos de bajo peso molecular.

I-3.- FACTORES FUNDAMENTALES DE LA ELECTRODIALISIS.

Existen tres factores fundamentales que rigen la electrodiálisis:

- a).- La velocidad de difusión.
- b).- Acción electroquímica de las membranas.
- c).- Temperatura.

Difusión.- En 1955, A. Fick (5) formuló por primera vez la relación entre la cantidad de sustancia que se difunde, ds , y el gradiente de concentración, dc/dx .

$$ds = Dq \frac{dc}{dx} dt.$$

en que D es el coeficiente de difusión; dc/dx es el gradiente de concentración en el intervalo dx ; dt es el tiempo transcurrido, - y q es el área de la sección transversal del vaso de difusión. - Por consiguiente, el coeficiente de difusión D es una medida de la cantidad de sustancia que, con gradiente de concentración unitario atraviesa un plano de área unitario en la unidad de tiempo. D está aproximadamente en razón inversa del volumen molecular -- del soluto, por lo que las moléculas grandes se mueven muy lentamente y se pueden separar de moléculas o iones pequeños incluso sin membranas dializadoras. En este respecto la membrana sirve - únicamente para acrecentar diferencias existentes, o para facilitar la separación mecánica de estratos de difusión.

D es característico de cada soluto en determinado disolvente. No es estrictamente una constante, sino que depende hasta cierto punto de la concentración total del soluto.

A diferencia de la difusión de gases, que equilibran diferencias de presión en cosa de segundos o minutos, la difusión en líquidos es un proceso relativamente lento.

La temperatura es un factor muy importante en la difusión y en la electrodiálisis. En el intervalo de temperaturas de electrodiálisis el gradiente de difusión aumenta aproximadamente 2% por °C con coeficientes de 2, poco más o menos, y aumenta hasta 4% por °C, con coeficiente de difusión alrededor de 0.2.

Membranas.- Podemos decir que la propiedad restrictiva de las membranas porosas es una acción mecánica de tamización o una acción recíproca química o fisicoquímica entre soluto, disolvente y membrana. Los poros son un conjunto de conductos irregulares, de conexiones cruzadas y de cavidades sin salida de diámetros y secciones transversales muy diversas. La permeabilidad de cada poro es determinada por su diámetro menor. Se desconoce la frecuencia relativa de los diversos tamaños efectivos de poros, y hay que suponer que su distribución concuerda con la curva de distribución de Gauss.

Las membranas con señalados caracteres fisicoquímicos en un sistema determinado de electrodiálisis pueden actuar de una manera muy diferente a las membranas de tamiz molecular.

Uno o más de los siguientes factores modifican su permeabilidad y selectividad de solutos: la naturaleza química y la estructura física de la membrana, su estado de hidratación o su afinidad por el disolvente o los solutos. Los fenómenos resultantes, como la adsorción positiva o negativa, la hinchazón y la solubilidad de solutos, sólo se mencionan aquí sin entrar en pormenores sobre el papel que desempeñan en la electrodiálisis.

El factor más importante de la electrodiálisis de electrólitos es la acción electroquímica de la membrana. Se han hecho estudios minuciosos sobre la acción electroquímica de membranas de nitrato de celulosa, que se supone debida a grupos ácidos situados permanentemente en el esqueleto de la membrana que repelen iones de carga negativa. El número de tales grupos disociables de alto peso molecular situados en la superficie y en las paredes de los poros y la configuración geométrica de éstos determina la permeabilidad de la membrana a los electrólitos. Los grupos ácidos imparten carga negativa a la membrana y de esta manera restringen su permeabilidad para los aniones, sobre todo para los aniones polivalentes.

Se observa igual pérdida de permeabilidad de la membrana por electrólitos si adquiere carga positiva a causa de la adsorción de grupos fuertemente positivos como los colorantes básicos o ciertas proteínas. La membrana con carga positiva restringe el paso de cationes y con ello impide indirectamente el paso de anio-

nes, a menos que existan aniones en el otro lado de la membrana.- En este caso se efectúa intercambio de aniones (Equilibrio Donnan).

Los efectos electroquímicos son la causa principal de la diferencia entre el grado de difusión libre y la difusión a través de la membrana. En la electrodiálisis, el "coeficiente de electrodiálisis" reemplaza al "coeficiente de difusión" como medida de la cantidad de sustancia que en determinadas circunstancias de gradiente de concentración, tiempo y área de contacto, pasa de la celda de electrodiálisis a la celda de difusado. Por supuesto, el coeficiente de electrodiálisis varía con la naturaleza de la membrana, y aún es posible que membranas del mismo tipo tengan diferentes coeficientes.

Sollner y sus colaboradores (5) han producido membranas especiales por oxidación de nitrato de celulosa, lograron preparar membranas de altos potenciales a partir de membranas que presentan fenómenos tales como ósmosis anómala y negativa, hidrólisis de membrana, intercambio de iones y equilibrio de Donnan con electrolitos, y tienen selectividad mayor que la de cualquier otra membrana conocida.

Por tratamiento mecánico durante el secamiento logró también Sollner aumentar la permeabilidad de estas membranas, actualmente se usan estas membranas "permosselectivas" como modelos para estudios de ciertos fenómenos de la célula viva, pero aún no se les ha dado aplicación comercial. Las membranas de celofán, pergamino

y algodón mercerizado carecen de selectividad con respecto a la mayoría de las sustancias no coloides. Las membranas de plástico recién inventadas tienen mayor resistencia mecánica y mejor resistencia química pero no mayor permeabilidad ni selectividad.

I-4.- MECANISMO DE LA ELECTRODIALISIS.

En 1864, Dubrunfort describió los principales fenómenos de la electrodiálisis de un líquido concentrado en soluto difusible, su modelo consta de los siguientes pasos:

1.- Cuando se pone una solución en un lado y agua en el otro lado de la membrana, inmediatamente pasa por ósmosis algo de agua hacia la solución. La presión osmótica se debe principalmente a sus componentes de bajo peso molecular, que en el curso de la electrodiálisis pasan ordinariamente al agua.

Los componentes de la solución contribuyen muy poco a la presión osmótica, la que, por consiguiente, disminuye según progresa la electrodiálisis.

2.- Casi tan pronto como entra el agua en el compartimiento de la solución penetrando principalmente en las capas más próximas a la membrana, parte del soluto de bajo peso molecular de las mismas capas se difunde a través de la membrana y penetra en el compartimiento del difusado. El resultado de este intercambio en la gran mayoría de los

casos es la reducción del peso específico del líquido -- distante de la misma.]

3.- Ocurre un fenómeno denominado "estratificación por gravedad" el cual consiste en que, cuando la variación del peso específico da lugar a una corriente de convección, la capa contigua a la membrana tiende a moverse hacia arriba, y al llegar a la superficie se extiende en una capa horizontal. El líquido más pesado y más distante de la membrana ocupa el lugar de la capa que ascendió y ejecuta el mismo movimiento. Este proceso tiene lugar siempre y cuando la solución no sea excesivamente viscosa.]

4.- Tanto la electrodiálisis como la ósmosis continúan al moverse la capa del líquido a lo largo de la membrana en dirección vertical, pero con velocidad decreciente. De esta manera la presión osmótica se reduce de tal forma que la capa superior horizontal de la estratificación no contribuye notablemente a la dilución posterior del electrodializado.

5.- El grado de dilución osmótica y el de la electrodiálisis dependen:

a).- Del gradiente de concentración a través de la membrana.

b).- El espesor y la permeabilidad de la membrana.

c).- De la temperatura de los líquidos que hay en ambos lados de la membrana.

d).- De la duración, o de la velocidad relativa de flujo entre ambos líquidos.

6.- La materia difusible que penetra en la celda del difusado experimenta así mismo la estratificación por gravitación.

Por regla general, la capa contigua a la membrana que -- tiene mayor peso específico que el disolvente receptor, -- se va al fondo de la celda y se mezcla muy poco con la -- mayor parte del agua.

Con frecuencia la concentración de la capa superior del electrodializado es tres o más veces menor que la concentración en el fondo, aún después del tratamiento prolongado. La conductividad del electrodializado de la capa superior puede ser entre cuatro y diez veces menor que la de las capas inferiores. Las capas superiores del líquido ofrecen mayor conductividad que el difusado del fondo, pues su concentración es casi igual a la del líquido electrodializado.

La corriente de convección por gravedad sustituye a la difusión como una fuerza motriz que transporta soluto a la membrana, y de esta manera permite que el transporte a través de la membrana se efectúe por difusión.

En tanto aumenta la viscosidad disminuye la velocidad de di-

fusión. Se observa entonces que la viscosidad o gelación afecta la eficacia de la electrodiálisis. El problema anterior se resolvería por medio de la agitación, pero esto hace que se mezcle la porción electrodializada con el líquido sin electrodializar, lo cual hace imposible que el estrato electrodializado sea extraído de las celdas hasta que se electrodializa todo el volumen, ya que el gradiente de concentración en la membrana disminuye según progresa la electrodiálisis y reduce constantemente su velocidad.

I-5.- PRINCIPIOS RELATIVOS AL DISEÑO Y FUNCIONAMIENTO.

Las siguientes son reglas importantes de la construcción y el buen funcionamiento de electrodializadores:

- 1.- La superficie de electrodialización debe ser tan grande como sea posible en relación con el volumen del líquido, pues la velocidad de la electrodiálisis varía en razón directa del área de membrana.
- 2.- Las membranas serán tan delgadas como sea posible y su delgadez sólo será restringida por la necesaria resistencia mecánica. La velocidad de la electrodiálisis está en razón inversa del cuadrado del grueso de la membrana.
- 3.- En electrodiálisis intermitente, la temperatura del disolvente receptor debe ser tan baja como sea posible, y la del líquido que se electrodializa lo más alto posible. Sin embargo en electrodiálisis continua con estratifica-

ción por gravedad no se pueden mantener eficientemente - diferencias de temperaturas en las membranas. Las más veces se observa que la velocidad óptima de electrodiálisis se obtiene si ambos líquidos entran en el electrodiálizador aproximadamente a la misma temperatura, que debe ser lo más alta posible.

- 4.- La concentración del líquido electrodializable debe ser lo más alta posible, y la del difusado lo más baja posible.
- 5.- Las membranas estarán en posición vertical.
- 6.- El electrodializado debe salir por la parte superior de la celda de manera continua si fuera posible.
- 7.- El difusado se sacará solo por el fondo de una manera -- continua si fuera posible.
- 8.- Se evitarán perturbaciones que ocasionen turbulencia en cualquiera de los líquidos. No se pondrán en ninguna de las celdas, represas ni desviadores de corriente.
- 9.- La viscosidad debe ser baja. Si bien la eficiencia de la electrodiálisis aumenta con la concentración, acaso con venga la dilución para evitar la formación de un gel si la viscosidad llega a ser mayor de unos diez poises.
- 10.- En electrodializadores continuos de varias celdas el líquido entrará por el fondo por todas las celdas electrodializadoras, y solo fluirá hacia arriba; el agua ha de-

entrar por arriba en las celdas del difundido y fluirá hacia abajo; es decir, ambos líquidos pasarán en contracorriente y en dirección vertical por una sola celda y saldrán luego por el electrodiálizador.

I-6.- POLARIZACION Y DESPOLARIZACION.

La polarización es un fenómeno que fué observado por Bhete y Toropoff en 1941, esta polarización de la interfase entre soluciones electrolíticas y membranas cargadas, es responsable del fenómeno de interferencia más importante en electrodiálisis. En las capas polarizadas de estas interfases, puede ocurrir que las condiciones de concentración y composición difieran significativamente de las que existen en el seno de la solución. Como estas condiciones son perjudiciales es necesario averiguar que significa y como ocurre la polarización para que pueda ser controlada.

Según las ideas modernas, la polarización resulta de la lentitud de uno o más de los procesos que tienen lugar en el electrodo durante la descarga o la formación de un ión; el tipo de polarización depende de la naturaleza del proceso lento.

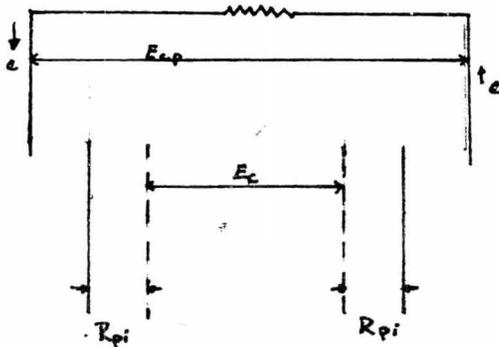
En un electrodo reversible que se encuentra en estado de equilibrio, la descarga de iones y su formación tienen lugar a la misma velocidad y no hay paso final de corriente. No obstante, si como resultado de la aplicación de una fem exterior hay un paso real de corriente, el electrodo resultará perturbado de su condi--

ción de equilibrio; esta perturbación del equilibrio asociada con el flujo de corriente se denomina polarización electrolytica, y se dice que el electrodo alterado está polarizado. Frecuentemente los electrodos polarizados se comportan irreversiblemente, -- surgiendo la irreversibilidad a causa de la lentitud de una u -- otra de las etapas del proceso electrolytico.

En resumen, al disminuir la resistencia, aumenta la intensidad de la corriente que circula por el circuito externo, en consecuencia, se manifiestan con mayor violencia los fenómenos de oxidación-reducción en los electrodos, abatiéndose la fuerza electromotriz a circuito abierto, a causa de la fuerza contra electromotriz generada. Se dice entonces que los electrodos se han polarizado. Existen tres clases generales de polarización.

- 1.- Cuando cerrado el circuito, el campo eléctrico creado -- por el sistema en cada electrodo, induce una velocidad de difusión iónica mayor que la de oxidación-reducción, se produce como consecuencia directa una acumulación de cargas en las cercanías de los electrodos creando una fuerza contra electromotriz que hace disminuir a E_c (f.e.m. a circuito abierto). Este fenómeno es frecuente aún frente a resistencias externas relativamente altas.
- 2.- En los casos, en que, al cerrar el circuito, las reacciones en los electrodos conduzcan a la formación de sustancias insolubles o al desprendimiento de gases, se origina

rá en la interfase, una resistencia eléctrica que da lugar a una caída de potencial R_{pi} que modifica a E_c . Este fenómeno se incrementa considerablemente en cuanto disminuye la resistencia exterior.



$$E_c = E_{cp} + \sum R_{pi}$$

3.- Hay polarización con activación en una pila, cuando por algún motivo se aplica una corriente desde fuera, de tal manera que el voltaje impreso se oponga al E_c natural de la pila. Ahora bien, cualquiera que sea la causa de la polarización, se produce una ΔE_c definida por:

$$\Delta E_c = E_c - E_{cp}$$

de donde:

$$\Delta E_c = \text{f.e.m. a circuito abierto}$$

$$E_{cp} = \text{f.e.m. a circuito cerrado}$$

y que al mismo tiempo, como:

$$E_c = E_{red} - E_{ox}$$

representa, una disminución del potencial de reducción E_{red} y un aumento del potencial de oxidación E_{ox} , o sea:

$$E_{cp} = (E_{red} - E_{red}) - (E_{ox} - E_{ox})$$

$$E_{cp} = E_{red p} - E_{ox p}$$

Por otra parte, como la polarización se manifiesta en la interfase, su magnitud dependerá de la superficie del electrodo por lo cual, para su estudio se considera la densidad de corriente i_d y no simplemente la intensidad i , de tal modo que:

$$i_d = \frac{\text{intensidad de corriente (amp.)}}{\text{área sumergida del electrodo (dm}^2\text{)}}$$

A continuación se describirá particularmente la polarización en cada uno de los electrodos, o sea:

- a).- Polarización anódica.
- b).- Polarización catódica.

a).- La polarización anódica es desplazada del potencial anódico en la dirección positiva. Si en el proceso anódico la proporción de transferencia de Me dentro de la solución retarda el abandono de electrones del ánodo al circuito externo, entonces un exceso de cargas positivas son acumuladas sobre el electrodo, y consecuentemente el potencial anódico se traslada a la direc--

ción positiva.

b).- La polarización catódica es desplazada del potencial catódico en la dirección negativa. Por otra parte el cátodo gana -- electrones en exceso (sin ellos no se combina con el despolarizador) y se traslada el potencial catódico en la dirección negativa.

El proceso que disminuye la polarización en cualquier electrodo, cátodo o ánodo, es conocido comunmente como el proceso de - - "despolarización" (anódica y catódica respectivamente).

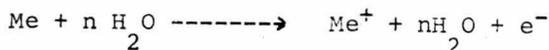
Los materiales que impiden la polarización son llamados despolarizantes.

Analizando por pasos separados, si el proceso de polarización anódica y sus efectos sobre esta demora, se presentan los siguientes efectos:

A).- Polarización química.

El retardo del proceso anódico, por interferencia - con la reacción de electrodo es generalmente llamada polarización química.

Específicamente si el proceso del electrodo es una disolución anódica de metal, esto es una transferencia de metal dentro de la solución con la formación de iones hidratados (metal ionizado de acuerdo a la reacción).



donde:

Me = metal.

B).- Polarización por concentración.

Esta denota un aumento en concentración del ión metálico directamente a la superficie de los electrodos debido a un resago en la difusión de los iones metálicos dentro de la solución.

C).- Prioridad anionica.

Muchos metales fuertes forman películas protectoras para los iones pasivos en presencia de agentes oxidantes en la solución.

Por otra parte, analizando el proceso de polarización catódica y sus efectos sobre ésta, podemos ver que la reacción catódica puede ser tratada en dos procesos básicos :

A).- La polarización química del cátodo, es decir el impedimento de la combinación del polarizador D con un electrón, por ejemplo impedir la reacción:



Esta reacción o, proceso es también llamado la reacción de sobrevoltaje de la despolarización catódica.

B).- Retardar el movimiento del despolarizador D a la superficie del cátodo o retardando la separación de la superficie del cátodo, de los productos de la re

ducción del despolarizador, a esto se le llama concentración catódica polarizada.

La posible acción de despolarización catódica en el proceso de corrosión, puede ser clasificada de la siguiente manera:

1.- Despolarización por migración de iones de la solución:

El ión descarga o cambia iones sin carga, como resultado de la reacción catódica. Los siguientes iones son posibles.

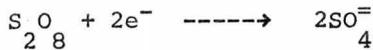
a).- Descarga de cationes:



b).- Reducción en la potencia del catión:



c).- Aumento en la potencia del catión:



en los que A^0 y B^0 pueden:

a).- Fijarse el electrodo.

b).- Separarse mecánicamente.

c).- Evolucionar como gases.

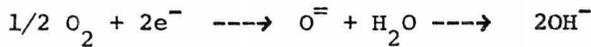
d).- Reaccionar con el electrodo (corrosión).

Los iones rodean al electrodo con el fin de interreaccio

nar con él, pero cuando la velocidad de difusión es mayor que la velocidad con que los iones interaccionan con los electrodos, se manifiesta una acumulación de cargas contiguas según la polaridad del electrodo desvirtuando su potencial, a este fenómeno se le llama polarización.

2.- Despolarización por moléculas neutras en la solución. -
Son formadas como resultado de la reacción catódica, por ejemplo:

a).- Ionización del oxígeno :



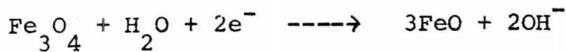
b).- Ionización del halógeno:



c).- Ionización del peróxido de hidrógeno:



3.- Reducción de películas insolubles, por ejemplo óxidos o hidróxidos:



CAPITULO II

PROCESOS DE ELECTRODIALISIS DE SOLUCIONES SALINAS

II.1.- INTERPRETACION DE LA ELECTRODIALISIS DE SOLUCIONES SALINAS

Es un proceso de transporte de iones a través de una membrana en el cual el gradiente es un campo eléctrico, aplicado a través de la membrana. Ajustando la corriente que también pasa a través de la solución, se puede variar la velocidad del transporte iónico.

El transporte electrodiálítico del ión se ve afectado por el fenómeno de la difusión, y en consecuencia la eficiencia de este proceso se ve reducida.

El campo eléctrico aplicado, de alguna manera va a afectar a las reacciones que se efectúan en los electrodos, es decir la producción de ácido en el ánodo y el álcali en el cátodo.

En un proceso electrodiálítico el anolito y el catolito se encuentran separados por unas membranas en una celda de dos compartimientos, dicha membrana funciona como una barrera y soporta la acción de los productos de la electrodiálisis (ácido y álcali) y tiene la característica de ser no selectiva con las especies iónicas que se transportan a través de ella. Esto es en tanto la membrana que se está utilizando sea no selectiva de iones, pero esta característica no funciona si utilizamos una membrana selectiva de iones.

Lo descrito anteriormente, puede efectuarse de la misma manera en una celda de tres compartimientos y esto es con el objeto de aumentar el transporte iónico a través de la membrana, y al --

mismo tiempo hacer que dicho transporte sea independiente de la diferencia de concentración de la sal (sulfato de sodio) a través de las membranas; esta diferencia en concentración es el mismo gradiente que se utiliza en la electrodiálisis descrita anteriormente.

Los primeros estudios realizados sobre la electrodiálisis -- aplicada a soluciones salinas, se llevaron a cabo utilizando unidades de tres compartimientos y membranas no selectivas.

II-2.- DESARROLLO TEORICO MATEMATICO DEL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS EN SOLUCIONES SALINAS.

Dependiendo de las aplicaciones particulares a que se somete una celda unitaria, puede consistir de dos a cuatro compartimientos.

Una aplicación del proceso es en la desalinación de agua, para cuyo efecto se utiliza una membrana aniónica y una membrana cationica, un compartimiento de solución diluida y un compartimiento concentrado (ver fig. 2-1), generalmente a este tipo de celda se le conoce como "celda par".

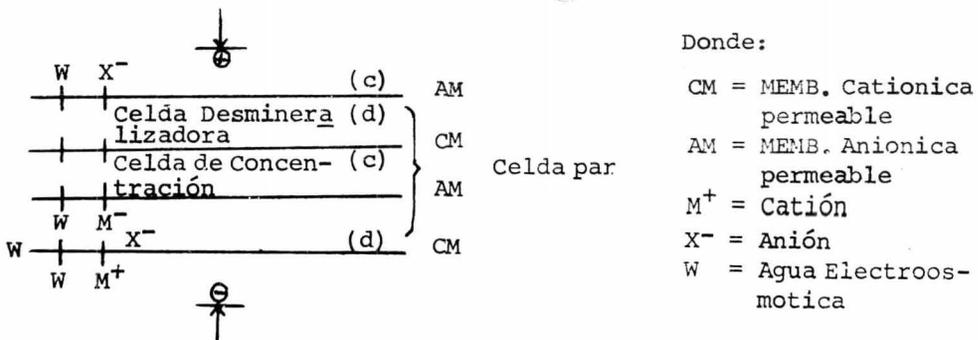


Fig. 2-1 Configuración de una celda par.

De una manera general y significativa se hará el cálculo del consumo de energía durante el proceso, el voltaje total, y la capacidad de producción, para tal efecto tenemos que definir los siguientes términos.

V_p = voltaje total de la pila.

nV_p = voltajes de todas las celdas unitarias "n"

f_d = capacidad de producción, que es proporcional al número de celdas unitarias en la pila. (se le llama pila al conjunto de celdas unitarias).

γ = eficiencia de corriente, que se define como los equivalentes transferidos por faraday de corriente-pasada, la eficiencia de la corriente depende del número de transporte de las membranas, es decir:

$$\gamma = t_+^c - (1 - t_+^a) \quad \text{--- Ec. 2.1}$$

$$\gamma = t_+^c - t_+^a \quad \text{--- Ec. 2.2}$$

Ahora bien, la relación entre la capacidad de producción (F_d) y la eficiencia de corriente (γ) para una pila de electrodiálisis ^{ESTA DADA} estará dada por la relación 2.3.

$$F_d \frac{C}{di} f = \frac{i A_p \gamma n}{1000 F} = \frac{I \gamma n}{F} = \text{g-eq/seg} \quad \text{--- Ec. 2.3}$$

DONDE

Definiendo términos tenemos:

 F_d = velocidad de flujo en L/seg.✓ A_p = área por celda par en cm.✓ i = densidad de corriente, ma/cm²✓ I = corriente, amperes.✓ F = constante de Faraday.✓ n = número de unidades de celda f = fracción de electrólito transferido. C_{di} = concentración inicial del electrólito g-eq/L.

Si queremos conocer [la energía mínima requerida por unidad -
de volumen de solución diluída, hacemos uso de la (ecuación dada-
por Wilson y Spliegler). Ec. # 2.4.

$$W_m = 2rt (C_{di} - C_{do}) \left\{ \frac{\ln \frac{C_{di}}{C_{do}}}{1 - \frac{C_{di}}{C_{do}}} - \frac{\ln \frac{C_{di}}{C_{co}}}{1 - \frac{C_{di}}{C_{co}}} \right\} \checkmark$$

- - - - Ec. 2.4

DONDE

Consecuentemente tenemos:

 C_{do} = concentración final del electrólito en solución di-
luída.✓ C_{co} = concentración final del electrólito (sal) ✓ C_{di} = concentración inicial del electrólito en solución di-
luída.✓

La ecuación 2.4 es válida solamente bajo las siguientes condiciones:

- ESTA ES VALIDA SI
- ausencia de polarización por concentración.
 - que haya difusión del electrólito a través de las membranas.
 - que la velocidad del diluido al salado sea constante.
 - que el coeficiente de actividad permanezca constante.

De la misma manera es importante analizar la pérdida de energía se debe a:

- la resistencia ohmica de las soluciones y las membranas.
- la pérdida del número de transporte unitariamente.
- la difusión del electrólito del agua salada a la solución diluida.

Aún cuando de una manera menos significativa también se debe a:

- el sobrepotencial del electrodo, al potencial de la polarización por concentración en una pila de múltiples celdas.

La resistencia ohmica (eléctrica) aparente de la membrana de una pila se puede calcular por la ecuación 2.5

$$r_s = (r_d + r_e + r_m + r_p)_n \quad \text{--- Ec. 2.5}$$

de donde:

r_s = es la suma de los términos:

r_d = resistencia eléctrica del compartimiento diluído en una celda.

r_c = resistencia eléctrica del compartimiento salado en una celda unitaria.

r_m = resistencia eléctrica de las membranas en una celda unitaria.

r_p = resistencia eléctrica como un resultado de la polarización en una celda unitaria.

De acuerdo a los estudios realizados por Mason y Kiekham, podemos calcular el consumo de energía por unidad de solución desmineralizada, por medio de la ecuación 2.6.

$$E_i = 0.00105 I^2 r_s / F_d$$

$$E_i = \frac{0.00105 i^2 A_p^2 r_s}{10^6 F_d} \quad \text{--- Ec. 2.6}$$

ya que:

$$I = \frac{i A_p}{1000}$$

E_i = Kilowatt-hora/ 100 galones de solución tratada.

como tenemos de la ecuación 2.3 que:

$$F_d C_{di} f = \frac{i A_p \tau n}{1000 F}$$

y sabemos que:

$$I = \frac{i A_p}{1000}$$

sustituyendo en la ecuación 2.3, tenemos:

$$F_{d \text{ di}}^{C_{di} f} = \frac{I \tau_n}{F}$$

DE LA Ec 2.6

pero tenemos la Ec. 2.6

$$E_i = \frac{0.00105 i^2 A_p^2 r_s}{10^6 F_d}$$

despejando F_d de la ecuación 2.3

$$F_d = \frac{i A_p \tau_n}{1000 F_{d \text{ di}}^{C_{di} f}}$$

sustituyendo en la ecuación 2.6

$$E_i = \frac{0.00105 i^2 A_p^2 r_s}{10^6 \frac{i A_p \tau_n}{1000 F_{d \text{ di}}^{C_{di} f}}}$$

rearrreglando términos:

$$E_i = \frac{0.00105 i^2 A_p^2 r_s 1000 F_{d \text{ di}}^{C_{di} f}}{i A_p \tau_n 10^6}$$

finalmente, eliminando términos tendremos:

$$E_i = \frac{0.00105 i A_p r_s F_{d \text{ di}}^{C_{di} f}}{1000 \tau_n} \quad \text{--- Ec. 2.7}$$

En relación a lo anterior, decimos que el consumo de energía (E_i) por unidad de electrólito removido, es proporcional a la densidad de corriente, así mismo, la capacidad de producción va a aumentar con la densidad de corriente.

II-3.- DESARROLLO GRAFICO Y DESCRIPTIVO DEL PROCESO ELECTRODIALÍTICO UTILIZANDO MEMBRANAS PERMEABLES SELECTIVAS.

Cuando el proceso electrodiálitico se lleva a cabo utilizando una celda de tres compartimientos con membranas selectivas de iones, nos damos cuenta que el proceso único de transferencia de iones que se efectúa, es el de transferencia de iones sulfato a través de la membrana número 1 (M-1) y la de iones sodio a través de la membrana # 2 (M-2) de la Fig. 2.2 en este caso la eficiencia de corriente será igual a la unidad, ya que en este caso la transferencia iónica es estequiométrica.

Esta clase de electrodiálisis puede efectuarse en una operación unitaria, introduciendo más de tres compartimientos y esto es a lo que se le conoce como multicelda electrodiálítica estudiada por Meyer y Strauss.

En este capítulo no trataremos el estudio de esta celda sino de una manera más especial nos ocuparemos de la celda de tres compartimientos utilizando membranas permeables no selectivas, aún cuando a continuación veamos descriptivamente este proceso.

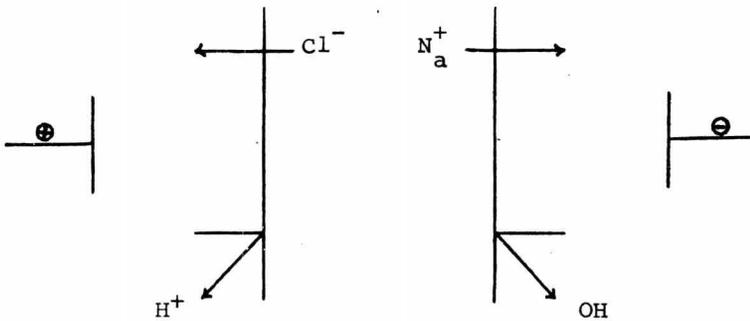


Fig. 2.2.

Como un ejemplo de esta eléctrodialísis selectiva tenemos la investigación de laboratorio efectuada durante el estudio de la regeneración electrofítica de soluciones de salmuera para la recuperación de ácidos.)

Los objetivos de este proceso son: recuperar el hierro como hierro metálico, y la producción de un ácido de una concentración requerida para re-utilizarlo nuevamente.)

El proceso utiliza membranas permeables selectivas de iones para separar la solución obtenida a partir del ácido recuperado de tal forma que la deposición del hierro pueda ocurrir en un medio bajo en ácido.

Estas propiedades de las membranas permiten su uso en la separación de iones de carga opuesta en una celda del tipo mostrada en la Fig. 2.3.

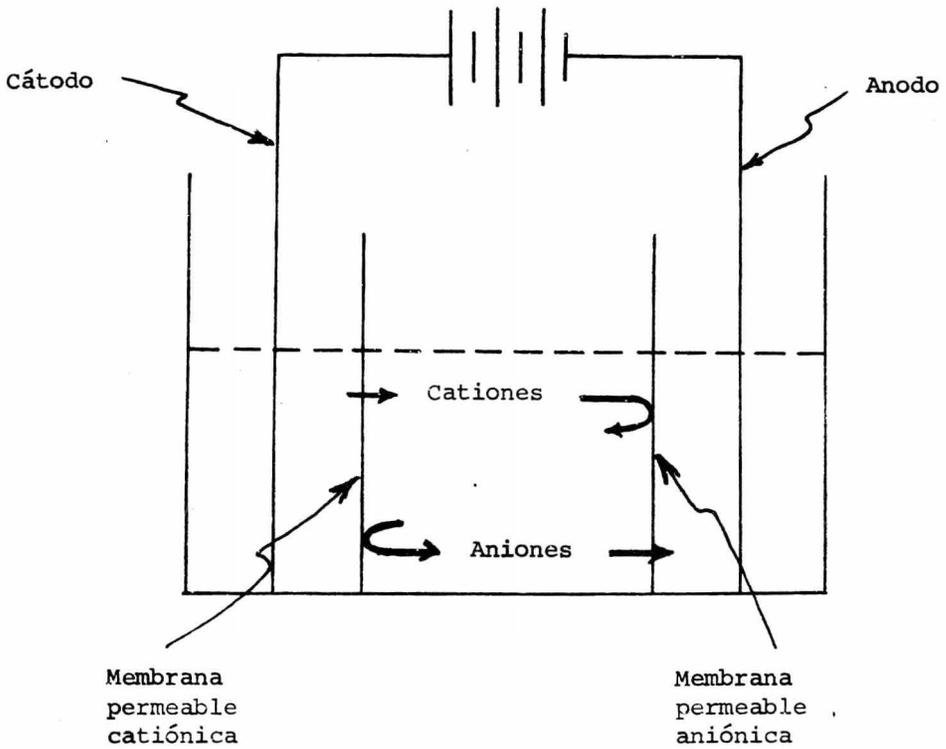


Fig. 2-3

II-4.- DESCRIPCION DEL EQUIPO DONDE SE UTILIZAN MEMBRANAS PERMEABLES SELECTIVAS.

El equipo ordinario para la electrólisis es de un diseño muy sencillo generalmente hay tres compartimientos separados por dos membranas. Los electrodos pueden ser de carbón o grafito, y los cátodos de hierro, cobre o níquel. Para operación continua se practican las disposiciones necesarias para la entrada y salida de líquidos. En la Fig. 2.4 se representa una unidad sencilla de tres compartimientos y en la Fig. 2.5 se ve otro diseño para operación continua. En una artesa se fijan varias celdas porosas -- que sostienen los electrodos, en las cuales el agua es reemplazada continuamente durante la electrodiálisis. Este método se usa principalmente para la purificación del agua.

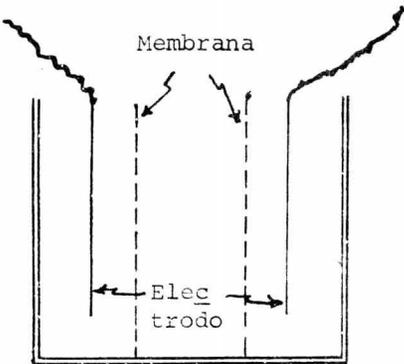


Fig. 2-4 Unidad de Electrodiálisis con tres compartimientos.

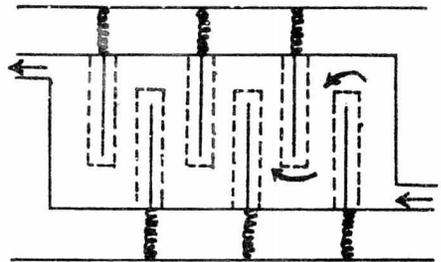


Fig. 2-5 Aparato continuo de Electrodiálisis.

II-5.- DESARROLLO GRAFICO Y DESCRIPTIVO DEL PROCESO ELECTRODIALITICO UTILIZANDO MEMBRANAS PERMEABLES NO SELECTIVAS.

Para la realización de esta experiencia utilizaremos una celda de tres compartimientos los cuales se encuentran divididos -- por membranas de hule microporoso permeables no selectivas, y los electrodos que se utilizaron son de acero inoxidable # 316

Fig. 3.1.

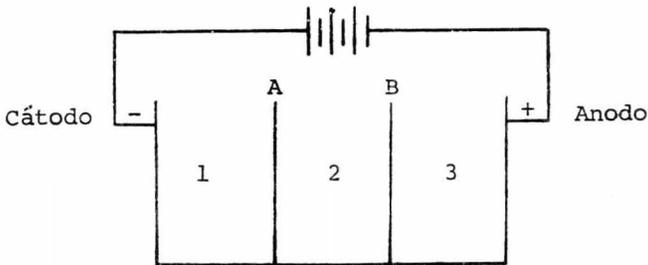
En este diseño de equipo como ya se mencionó anteriormente, las membranas que se utilizan son permeables a los iones de la solución y consecuentemente soportan de una manera eficaz las diferentes concentraciones de la sal.

El desarrollo del proceso electrodiálítico utilizando membranas no selectivas se tratará de una manera más profunda, ya que el fin práctico que se persigue, es hacer el estudio teórico experimental de la recuperación de hidróxido de sodio y ácido sulfúrico a partir de una solución de sulfato de sodio a diferentes concentraciones, aplicando una diferencia de potencial a través de la membrana a tiempos controlados; esto es con el objeto de ver como influyen las variables que vamos a manejar como son: -- concentraciones de sulfato de sodio, tiempo Y voltaje aplicado.

A continuación se tratará de explicar como se lleva a cabo el fenómeno electrodiálítico, así como las reacciones que se efectúan cuando se electrodiáliza una solución de sulfato de sodio, utilizando una celda de tres compartimientos.

Inicialmente los compartimientos 1, 2 y 3 Fig.2-6 se llenan hasta un 40% de su volumen total de agua destilada, sol. de sulfato de sodio y agua respectivamente.

En el momento de pasar corriente eléctrica, se presenta el fenómeno de difusión, donde los iones de sodio se difunden del compartimiento 2 al compartimiento # 1, de la misma manera, los iones sulfato se transportan en forma simultánea en dirección opuesta, es decir, pasan del compartimiento # 2 hacia el compartimiento # 3.



Gráficamente tendremos los siguiente:

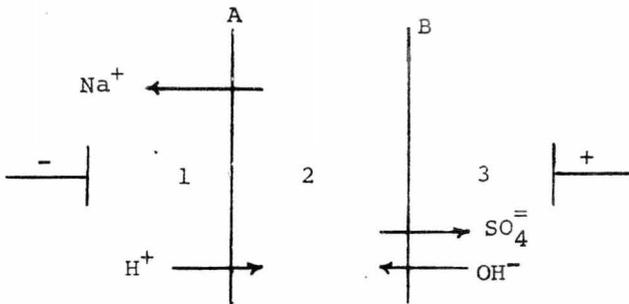


Fig. 2-6

De acuerdo a las reacciones que se llevan a cabo en el electrodo, podemos asegurar que los iones hidrógeno (H^+) y los iones

hidroxilo (OH^-) se generan en los compartimientos # 1 y # 3 respectivamente, de tal forma que estos iones presentan gran importancia e influyen de una manera determinante en el transporte de la corriente eléctrica aplicada a través de las membranas; los iones hidrógeno (H^+) y los hidroxilo (OH^-) van a combinarse en el compartimiento # 2 para formar agua lo que ocasiona que la concentración del sulfato de sodio disminuya en dicho compartimiento, y en consecuencia se formen ácido sulfúrico en el compartimiento # 3 e hidróxido de sodio en el compartimiento # 1.

Ahora bien como se mencionó anteriormente, los iones hidrógeno y los hidroxilos se combinan en el compartimiento # 2, para formar agua, pero generalmente existe un exceso de iones hidrógeno en dicho compartimiento como consecuencia de la cantidad de movilidad del ión hidrógeno, que es mayor que la del ión hidroxilo, lo cual origina que el compartimiento # 2 a pesar de que ha sido desalado alcance un contenido de ácido bastante considerable, es importante tener en cuenta que los iones H^+ no se forman en el cátodo de una manera estequiométrica, esto hace que se presente una eficiencia muy baja de corriente (eficiencia coulombica) en el sistema de tres compartimientos, que contienen membranas no selectivas de iones.

Esta eficiencia de corriente la llamaremos (T_{ao}) y es igual a la cantidad de equivalente de sal removida por faraday de electricidad pasado. De otra manera podemos hacerlo de la siguiente-



manera: g/l por cada Volt. Esta eficiencia de corriente es consecuencia de la transferencia de iones, no así del proceso de desalación de los iones sodio (Na^+) y los iones sulfato (SO_4^-) removidos desde el compartimiento # 2.

El proceso de transferencia de iones lo podemos describir como un paso, o más bien como una migración de los iones hidrógeno, y de los iones hidroxilo resultantes de las reacciones del electrodo, así como los iones sodio y los iones sulfato disociados - en el compartimiento # 2.

De lo estudiado anteriormente, podemos concluir que la difusión del electrólito, toma lugar del compartimiento número 2, es decir el concentrado hacia los compartimientos # 1 y # 2 que son los diluídos.

La aplicación experimental del desarrollo teórico del proceso electrodiálítico se vera en el capítulo III.

II-6 APLICACIONES DE LA ELECTRODIALISIS

En la última década, [la electrodiálisis se ha venido desarrollando dentro de un proceso meramente comercial, ya sea para desalación de aguas salinas, para la concentración de agua de mar para producir sales, así como la recuperación de reactivos químicos a partir de desperdicios de aguas.]

La electrodiálisis es un medio de bastante utilidad para quitar toda impureza iónica a las soluciones, su aplicación en el laboratorio

rio es extensa, ya que mediante la electrodiálisis es posible efectuar una separación de dispersiones coloidales de electrolitos y mediante este proceso se preparan sustancias para investigaciones fundamentales.

De acuerdo a la función realizada, las aplicaciones de la electrodiálisis pueden clasificarse en grupos generales.

Diferentes configuraciones de celdas o arreglos de membranas son utilizados para diferentes funciones, pero algunas veces la misma configuración de la celda puede realizar varias funciones como son:

- 1.- Desplazamiento de iones para modificar la composición iónica o aniónica. Fig. 2.7A.
- 2.- Sustitución o conversión química con reacciones fuera de los electrodos. Fig. 2.7B.
- 3.- Fraccionación iónica. Fig. 2.8
- 4.- Conversiones químicas con reacciones del electrodo (celdas electroquímicas con membranas) Fig. 2.9

Otras aplicaciones incluyen la separación de ácidos, bases y sales a partir de no electrolitos, electrolitos debilmente ionizados, o sólidos suspendidos en la solución.

La permeabilidad de las membranas a los no electrolitos es importante, a menos que la membrana sea relativamente impermeable al no electrolito, éste será transportado a través de membrana por difusión y de acuerdo al agua transferida eléctrica--

mente.

La configuración de la celda mostrada en la fig. 2.7A se puede usar para modificar la composición aniónica o catiónica de las soluciones. El sistema aniónico es análogo al sistema catiónico, - las membranas aniónicas son usadas en lugar de las membranas ca-
tiónicas.

La ecuación de desplazamiento de un catión N^+ , por un catión-
o cationes M^+ ; cuando N^+ es una fracción pequeña de los cationes-
totales es:

$$f = 1 - \text{Exp.} \frac{\alpha \gamma I}{C F F}$$

donde:

C = concentración total en el compartimiento 2, en g-eq/l

f = fracción de N^+ que es desplazado en 1, pasaje a través --
del compartimiento # 2,

\underline{F} = velocidad de flujo en cada compartimiento 2 en L/seg

F = constante de faraday, aproximadamente 96,500 coulomb - -
(amp-seg/ g -eq)

I = corriente a través de cada compartimiento 2 en amperes.

α = selectividad de las membranas para N^+ sobre los cationes-
en el compartimiento 2.

γ = eficiencia coulombica de la membrana, definida como los -
equivalentes netos de cationes transferidos por Faraday -
de corriente pesada.

Para esto es posible usar una membrana no selectiva en lugar-

de membrana aniónica en el sistema catiónico, pero esto permite la dispersión del ión desplazado regresar dentro de los compartimientos a menos que el ión complejo sea precipitado. Una aplicación más eficiente del desplazamiento podría ser el ablandamiento de agua donde el sodio reemplaza al calcio y al magnesio.

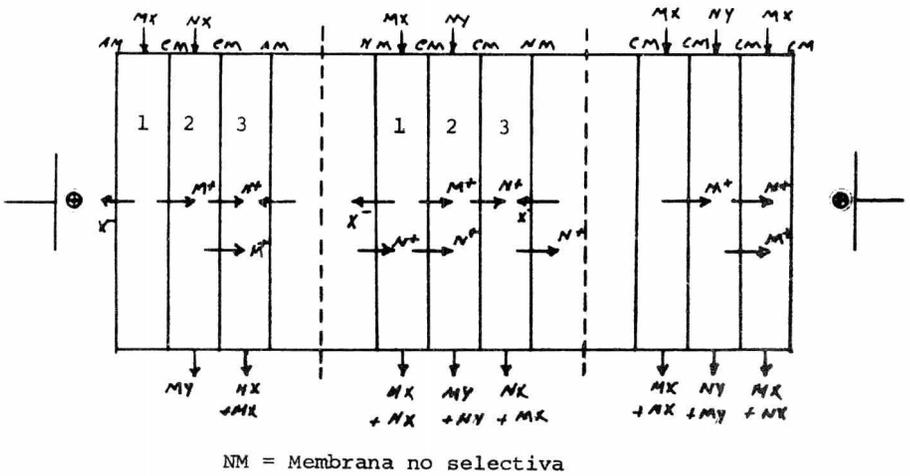
La aplicación eficiente de este sistema es cuando el ión M^+ , que está entrando a la solución es acomplejado o, de alguna manera removido de la solución como un ión, de tal manera que éste no pueda escapar con el ión desplazado, N^+ . Este es el caso cuando se forma un precipitado, un ácido débil o una base débil, o cuando una base es neutralizada por iones hidroxilo en el desplazamiento aniónico del sistema. Un ejemplo de aplicación donde se forma un precipitado es en la preparación de emulsiones fotográficas.

La configuración de la celda mostrada en la fig. 2.7B puede usarse: para efectuar una doble descomposición.

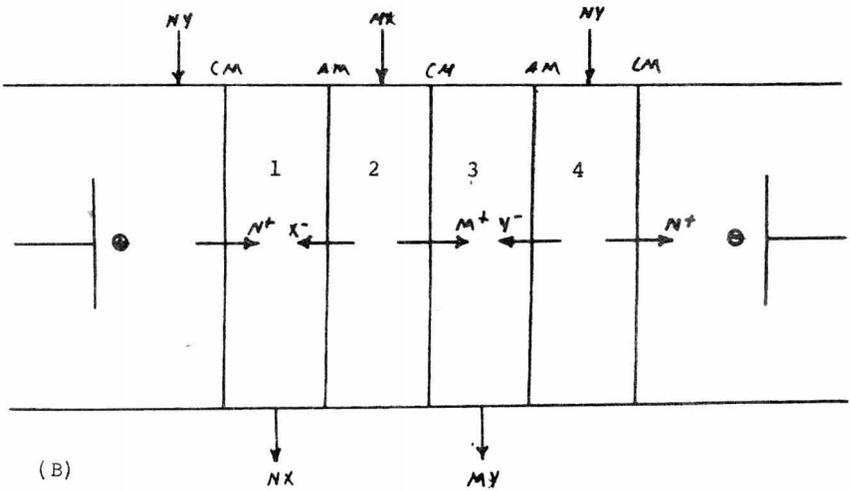


Para esto no es necesario que el cambio de fase o acomplejamiento de cualquiera de los iones tome lugar, aunque este tipo de celda ha sido usada en la preparación de emulsiones fotográficas, -- donde $AgBr$ es formado a partir de los compuestos NH_4Br y $AgNO_3$.

Iones de carga semejante o igual, pueden ser separados usando destilación fraccionaria iónica, mostrada en la fig. 2.8.



(A)



(B)

Fig. 2-7 Configuración de una célula de electrodiálisis para (A) desplazamiento de iones, y (B) doble conversión química

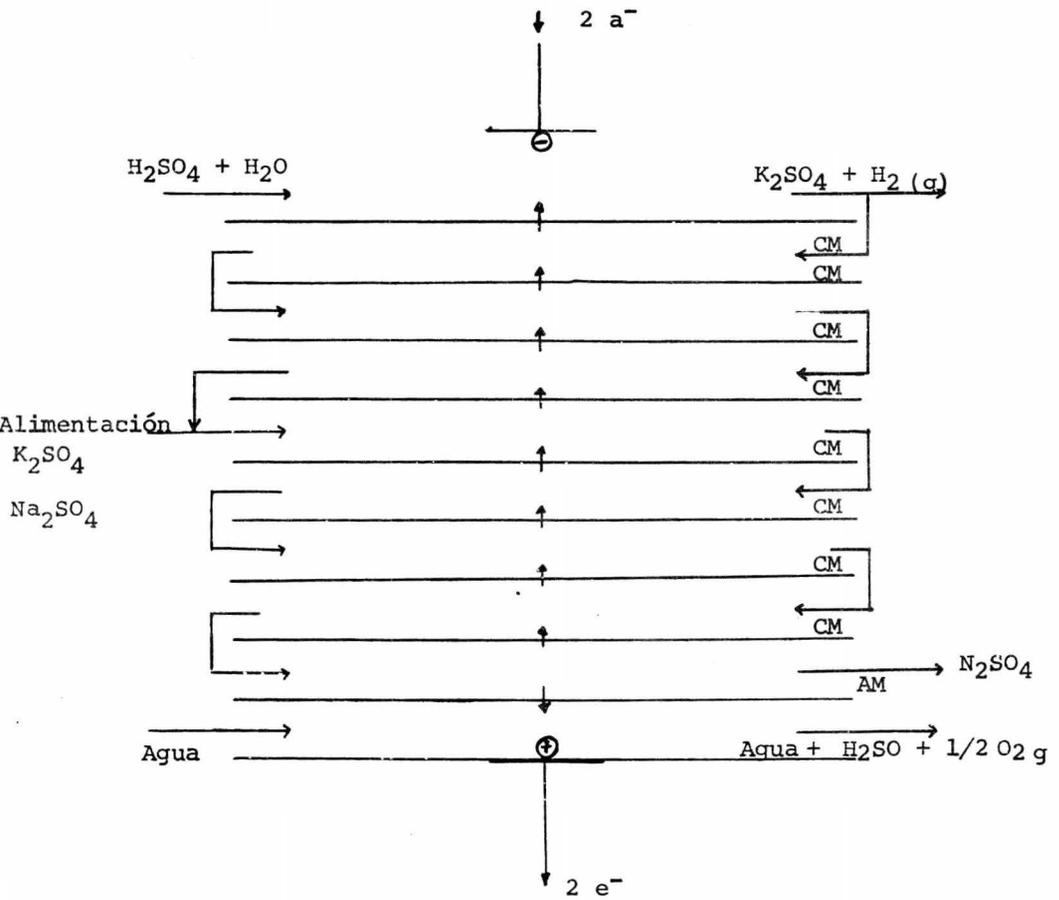


Fig. 2-8 Separación Fraccionadora Fija iónica - catiónica

Este es un análogo a una torre fraccionadora de vapor y la aproximación matemática es similar al cálculo del número de membranas al cálculo número de platos teóricos.

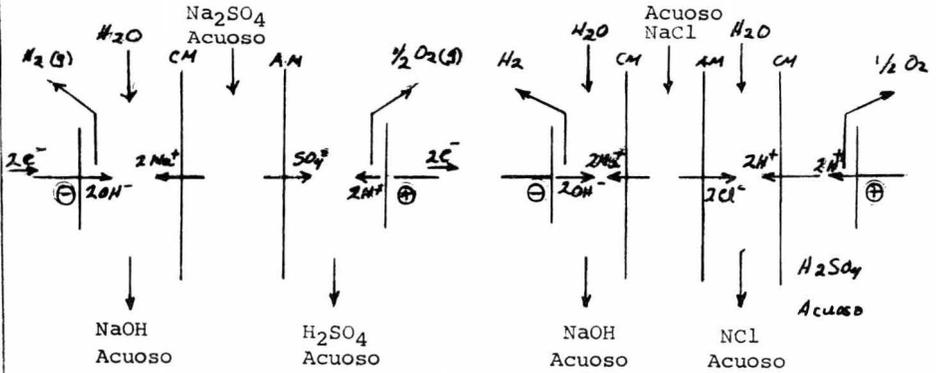
La selectividad de diferentes iones de carga semejante o igual es una función de las especies iónicas, de la naturaleza de la membrana, de densidad de corriente, agitación, composición y concentración de la solución.

La preparación de ácidos y a bases a partir de una solución se encuentra ilustrada en la fig. 2.9A. En el caso del NaCl, se usa una membrana catiónica para prevenir la oxidación del ácido o cloruro. El ácido generado en el ánodo es transferido eficientemente por la membrana catiónica, con efecto más significativo sobre el anolito acuoso. Este anolito arreglado es también usado para aislar el ánodo conductor cuando es usado para la generación de sosa cáustica y cloro. La sal puede ser alimentada dentro del compartimiento anódico de una celda de dos compartimentos con una membrana catiónica.

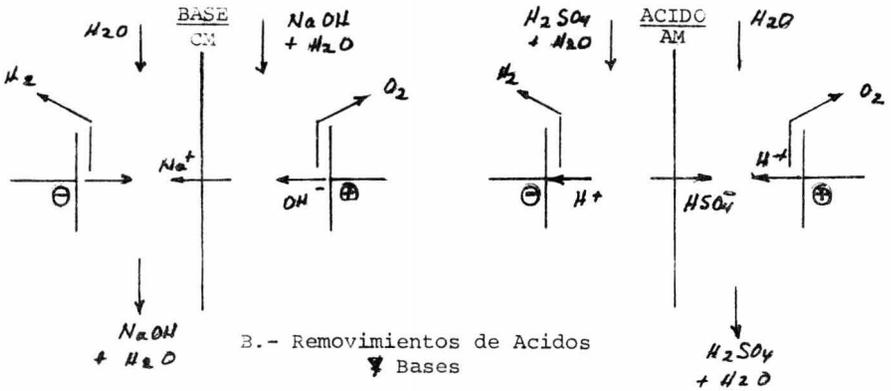
El removimiento de ácido o base puede ser efectuado en celdas de dos compartimientos como las mostradas en la fig. 3.1. Lo anterior también se efectúa para generar H_2SO_4 .

En suma, a las aplicaciones discutidas anteriormente, han sido propuestas algunas muy ingeniosas y menos convencionales, las cuales, sin duda serán desarrolladas con mejores membranas para volverse todo lo anterior útil comercialmente.

A.- Separación de soluciones



B.- Removimientos de Acidos y Bases



C.- Reducción de Uranio

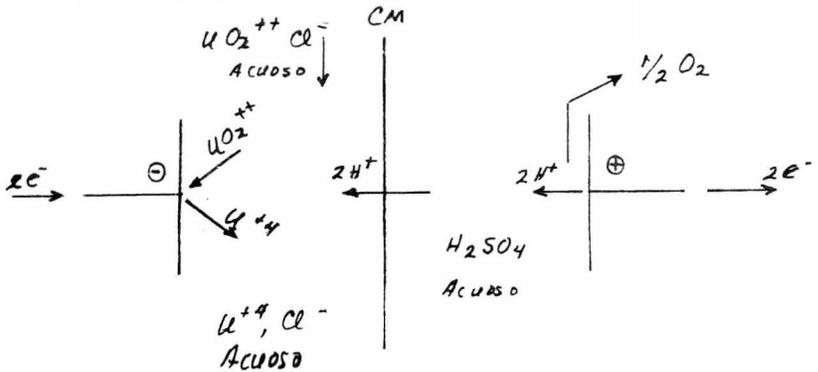


Fig. 2-9 A, B, C.- Celdas electroquímicas usando electrodiálisis

CAPITULO III
EXPERIENCIAS AL RESPECTO

III-1 OBJETIVO PRINCIPAL

El objetivo principal que se persigue al efectuar este experimento sobre la electrodiálisis, es recuperar el H_2SO_4 y el $NaOH$ a partir del Na_2SO_4 , y al mismo tiempo mostrar que el cambio de concentración y composición de una solución que contiene electrolitos, se ve afectada por el fenómeno de transporte eléctrico de iones a través de una cierta membrana, es decir, una separación de compuestos inorgánicos por un medio electroquímico en función de una diferencia de potencial.

Se tratará de cuantificar como influyen en el proceso las diferentes variables como son: voltaje, tiempo, volumen, y concentración de la solución original (Na_2SO_4). Para la realización de este experimento utilizaremos una solución de sulfato de sodio a diferentes concentraciones, a la cual se aplicará una diferencia de potencial que va desde 40,60,80,100,120 y 140 volts.

III-2. DISEÑO DEL EXPERIMENTO.

Para el desarrollo del trabajo realizado en el laboratorio -- fué necesario construir una celda electrodiálítica de material acrílico transparente cuyas dimensiones son:

30 cm de largo

14 cm de anchó

13.5 cm de altura

(el espesor del acrílico es de 0.5 cm), a la cual se le hicieron dos divisiones para formar tres compartimientos de la misma capacidad de volumen. Cada uno de estos ^{los} compartimientos se encuentran a 10 cm de distancia entre uno y otro, divididos por membranas de hule microporoso permeable no selectivo (separadores de los utilizados en los acumuladores).

En cada una de las partes 1 y 3 fig. 3.1 de la celda se colocó un electrodo de acero inoxidable # 316 (acero resistente al ácido sulfúrico), cuyas dimensiones son:

17 cm de largo

14.5 cm de ancho

El experimento se efectuó de la siguiente manera:

El compartimiento # 2 de la celda se llenó de la solución de sulfato de sodio con una concentración inicial determinada (durante lapsos de tiempo que fluctúan entre 90 y 110 min), tiempo suficiente para que los iones sodio (Na^+) vayan hacia el polo negativo o cátodo, y los iones sulfato (SO_4^-) vayan hacia el polo positivo o ánodo. Si lo anterior se realizara en un tiempo corto, no sería posible ver el cambio de concentración de Na_2SO_4 .

Se toman muestras cada 5 y 15 min. durante la reacción, las cuales se titulan para determinar las concentraciones de ácido e hidróxido de sodio obtenidos, y cantidad de sulfato de sodio que permanece sin reaccionar.

Posteriormente con los datos obtenidos durante las determina

ciones, se hacen gráficas de contenido de hidróxido de sodio o ácido sulfúrico contra la variable tiempo; esto es con el objeto de determinar las condiciones óptimas de operación en que se obtienen los mejores resultados.

III-3.- CONDICIONES DE OPERACION.

[Las pruebas] que se van a efectuar se harán de acuerdo a las variaciones de las diferentes variables que tenemos que manejar como son:

- a).- Tiempo : 90- 110 min.
- b).- Voltaje que se va a aplicar. : 40, 60, 80, 100, 120 y 140.
- c).- Conc. de Na_2SO_4 . : 2, 5 y 10%
- d).- Tipo de membrana. : hule microporoso
- e).- Distancia entre electrodos y membranas. : variable.

III-4.- CONDICIONES FISICOQUIMICAS.

[Las condiciones fisicoquímicas que vamos a considerar dentro de la cámara serán:

- a).- Las diferentes concentraciones de sulfato de sodio. En este proceso se utilizarán soluciones con una concentración de 2%, 5%, y 10% en peso.
- b).- Solubilidad del sulfato de sodio.

- c).- pH de la solución.
- d).- Reacciones químicas que se efectúan.
- e).- Temperatura en cada uno de los compartimientos.
- f).- Constante de equilibrio químico.

III-5.- CONDICIONES ELECTRICAS

Puesto que la finalidad de este estudio es el fenómeno del transporte iónico utilizaremos una fuente que nos proporcione un voltaje alto, cuyo valor se seleccionará en función de la eficiencia óptima del proceso. La fuente que nos va a proporcionar este voltaje será del tipo de las que se usan en electroforésis.

Ahora bien, el amperaje no es una variable que se va a controlar, es decir lo que se controlará será el voltaje, el cual va a permanecer constante y en consecuencia la intensidad de corriente solo nos proporcionará una información en cuanto a la cantidad de corriente que pasará a través de las membranas.

III-6.- PRUEBAS A REALIZAR.

Para poder describir esta etapa será necesario en primer término hacer notar que cada una de las diferentes pruebas o corridas, se realizaron haciendo variaciones a la distancia entre electrodos de referencia y membranas, es decir no en cada prueba se modifica la distancia, sino que manteniendo constante las otras variables, se modifica la distancia para ver la influencia

que tiene.

Esto es con el objeto de ver, de que manera influye esta variación en el rendimiento de la obtención de ácido sulfúrico y del hidróxido de sodio. Los tres compartimientos de la celda se llenan hasta un 40% del volumen total; la parte # 2 con solución de Na_2SO_4 y las partes # 1 y # 3 con agua destilada, posteriormente se colocan los electrodos de referencia y se conectan a la fuente de poder Fig. 3.1, se aplica un voltaje determinado a cada una de las diferentes concentraciones de sulfato de sodio durante 90-110 min. Es decir trabajaremos las diferentes concentraciones a cada uno de los voltajes diferentes.

Durante el tiempo que se efectúa el proceso se toman muestras cada 5 min, y posteriormente cada 15 min. Simultáneamente a esta operación se toma el dato de la intensidad de corriente manteniendo el voltaje constante, para cada una de las muestras obtenidas.

Es importante aclarar que la I, es la de la celda de electrodiálisis, ya que de esta manera observamos como aumenta esta variable.

Pasado el tiempo requerido (90-110 min), se deja de pasar corriente eléctrica a través de las membranas y se procede a tomar los siguientes datos básicos para cada una de las pruebas realizadas:

- pH al final del proceso o en cada uno de los compartimien-

tos.

- Temperatura al final del proceso en cada uno de los compartimientos.
- Voltaje aplicado durante el proceso (constante).
- Amperaje para cada una de las muestras tomadas.
- Tiempo de duración del proceso.
- Número de muestras tomadas.

Posteriormente a esta operación, se procede a realizar las titulaciones de las soluciones muestras correspondientes para de terminar la cantidad de NaOH contenido en el anolito, la canti-- dad de H_2SO_4 contenido en el catolito y la cantidad de sulfatos-- que existan en la solución madre de Na_2SO_4 tratada.

Las muestras del compartimiento # 1 donde se formó el NaOH -- se titulan con una solución de H_2SO_4 0.1N, de la misma manera -- las muestras del compartimiento # 3 donde se formó el ácido sulfúrico se titulan con NaOH 0.1N, esta operación será descrita -- posteriormente, así como el método de titulación que se seguirá. Esto es con el objeto de ver que cantidad de iones sulfato y -- iones sodio se han transportado del compartimiento # 2 a los compartimientos # 3 y #1 respectivamente, y en consecuencia veremos el cambio de concentración en cada una de estas soluciones.

El método de titulación que se utilizará para la determina-- ción de sulfatos existentes en la muestra, es el método potencio métrico.

Esquema de la celda electrodialítica

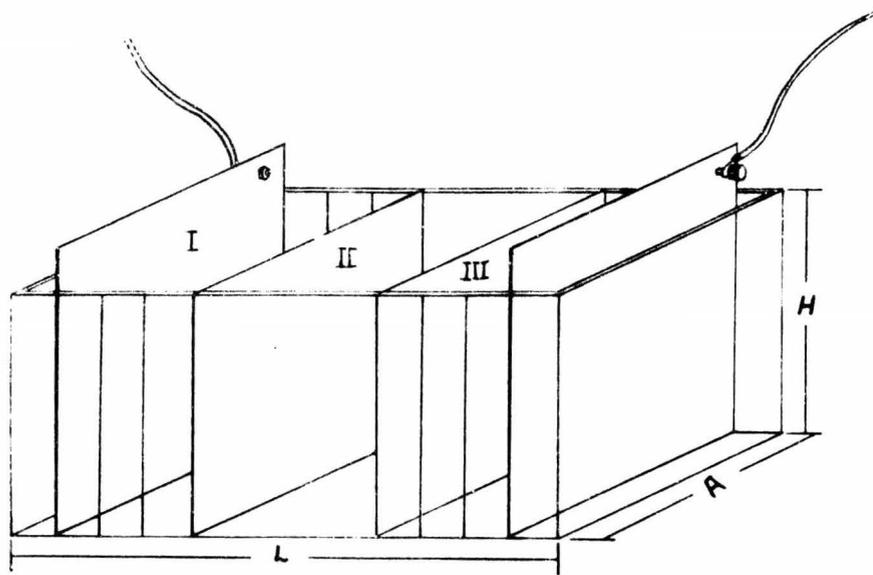


fig. 3-1

L = 30 cm.
A = 14 cm.
H = 13.5 cm.

Es necesario anotar la intensidad de corriente en amperes ca da vez que se toma una muestra, la cual se lee directamente en el amperímetro de la fuente de poder.

El número total de pruebas o corridas que se hicieron al res pecto fue aproximadamente unas treinta, de las cuales se presentarán solamente una para cada condición de operación, es decir - una prueba para una concentración dada a diferentes voltajes.

III-7.- PREPARACION DE SOLUCIONES.

a).- Na_2SO_4 al 2%, 5% y 10% en peso en solución acuosa. Como el sulfato de sodio no se encontraba anhidro, se seco, - usando como referencia la constancia en el peso del mis mo.

Para preparar las soluciones de sulfato de sodio a las - concentraciones requeridas, se pesaban las cantidades - correspondientes a las concentraciones deseadas y se - aforaban a 1 litro de solución.(6)

b).- H_2SO_4 0.1N

Es conveniente preparar la solución de manera que su -- concentración sea ligeramente superior a la deseada pa -- ra lo cual se tomará una cantidad mayor que la necesi -- ria del ácido concentrado.

En la determinación de la normalidad de las soluciones, un volumen de la solución que se titula se hace reaccio

nar cuantitativamente con el volumen correspondiente de una solución de título conocido.

Son varios los métodos empleados en la titulación de estas soluciones las cuales tienen como base el uso de -- sustancias alcalinas de elevada pureza química.

La normalidad experimental determinada para el $H_2SO_4 = 0.095 N$.

c).- NaOH 0.1N

El hidróxido de sodio es un álcali, fuerte, y la solución de éste no se puede preparar pesando una cantidad exacta del sólido ya que siempre contiene cantidades - apreciables de impurezas; entre las principales se encuentra la humedad, ya que este hidróxido es muy higroscópico y tiende a fijar el ácido carbónico del aire para dar carbonato.

La normalidad experimental de la solución de NaOH = 0.11

d).- Hidróxido de bario 0.1N

La solución de hidróxido de bario no se puede preparar por pesadas directas de éste, ya que generalmente contiene alguna cantidad de impurezas como son: la humedad y el carbonato de bario.

Por lo cual es necesario titular la solución una vez -- preparada, con H_2SO_4 titulado, para comprobar su concentración.

III-8.- DETERMINACION DE SULFATOS.

Para la determinación de sulfato se utilizaron dos métodos - con el objeto de definir cual era el más eficiente, para nuestro caso. Haciendo una comparación cuantitativa de los resultados obtenidos en cada uno de los dos métodos analíticos, el de titulación potenciométrica y el de titulación conductimétrica, se llegó a la conclusión de que el mejor método de aplicación para la determinación de sulfatos era el método de titulación conductimétrica.

Para determinar la cantidad de sulfatos contenidos en la celda # 2 Fig. 3.1, después de cada uno de los experimentos se utilizó la siguiente expresión:

$$\text{mg sulfato/L} = V_{\text{Ba(OH)}_2} \times P_{\text{eq Na}_2\text{SO}_4} \times N_{\text{Ba(OH)}_2}$$

La cantidad de muestra de sol. de Na_2SO_4 que se tomó fue siempre constante = 10ml.

III-9.- DETERMINACION DE H_2SO_4 e NaOH .

Para determinar la cantidad de ácido y sosa obtenidos durante y al final del experimento se desarrolló también el estudio experimental de dos métodos de análisis cuantitativo, de los cuales - se escogió uno para efectuar esta determinación.

En virtud de que el tiempo que se empleaba para titular una -

muestra de ácido o base por el método potenciométrico era considerablemente largo, se optó por seguir el método de titulación volumétrica.(6)

III-10.- ELECTRODIALISIS DEL Na_2SO_4

La primera parte de los experimentos sobre la electrodiálisis del Na_2SO_4 para la recuperación de reactivos, se desarrolló bajo las siguientes condiciones.

- a).- La concentración del Na_2SO_4 fue de 2%, 5%, y 10% en peso.
- b).- El voltaje aplicado fue: 60,80,100,120, y 140 para cada concentración dada.
- c).- La intensidad de corriente fue variable.
- d).- Membrana de hule microporoso.
- e).- Distancia entre membrana y electrodo: 7.5 cm
- f).- Duración de cada experiencia: 90-120 min.

Dispuesta la celda de electrodiálisis como ya se explicó en la parte de este capítulo, se efectuaron las pruebas correspondientes para las cuales se observaron los siguientes resultados.

EXPERIMENTO # 1

Concentración de $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\%$ en peso; Voltaje = 60 volts

M = muestra

T = tiempo

I = intensidad

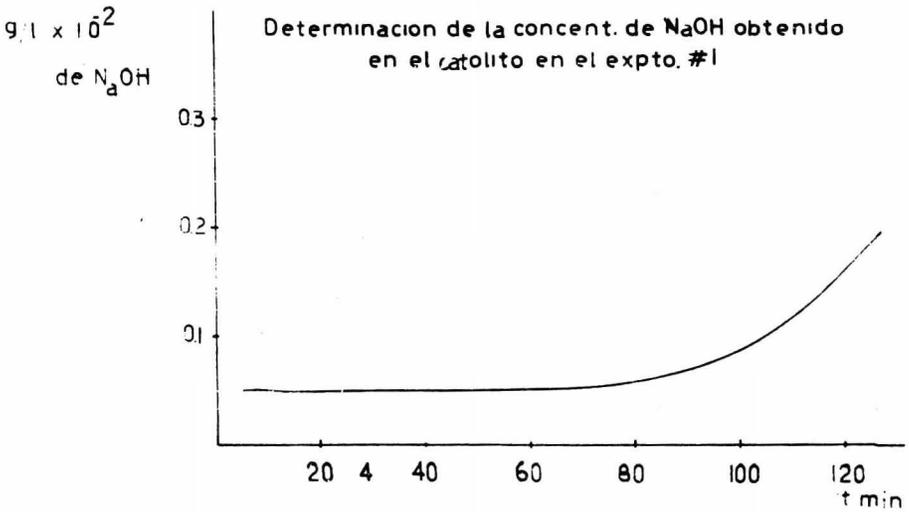
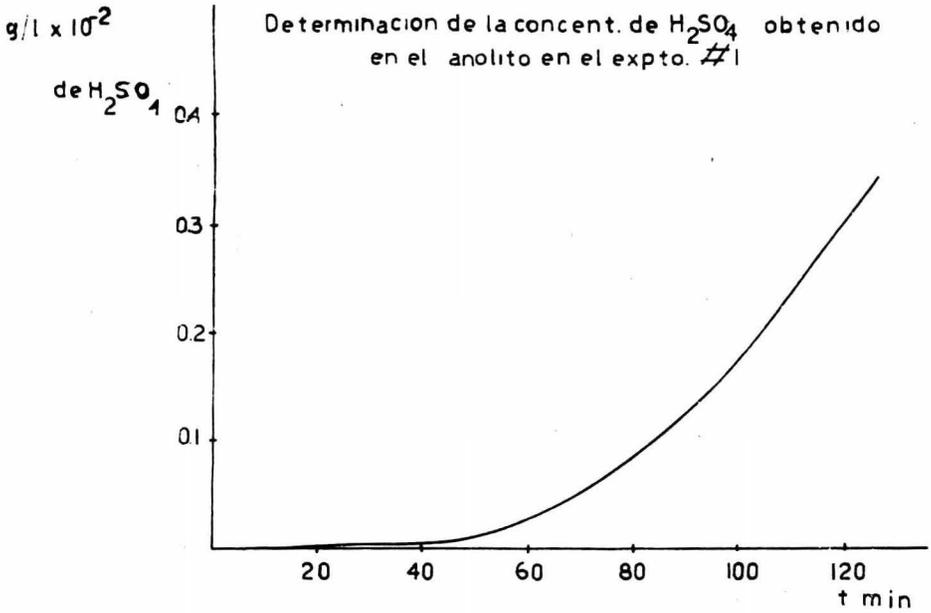
M	T	I	Contdo. de H_2SO_4	Contdo. de NaOH
#	min.	ampares	g/l x 10^{-2}	g/l x 10^{-2}
1	5		0	0.0532
2	10		0	0.0532
3	15		0	0.0532
4	20		0	0.0532
5	25		0	0.0532
6	30		0	0.0532
7	45		0.075	0.0532
8	60		0.075	0.0532
9	75		0.075	0.0532
10	90		0.151	0.106
11	105		0.151	0.106
12	120		0.302	0.159

Observaciones:

	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incolore	amarillento	amarillo tenue
T°C :	21	21	21

Al finalizar el experimento se determinaron 0.03545 g/l de Na_2SO_4 residual.

Se aprecia desprendimiento de gases por la aparición leve de burbujas en el seno de la solución.



EXPERIMENTO # 2

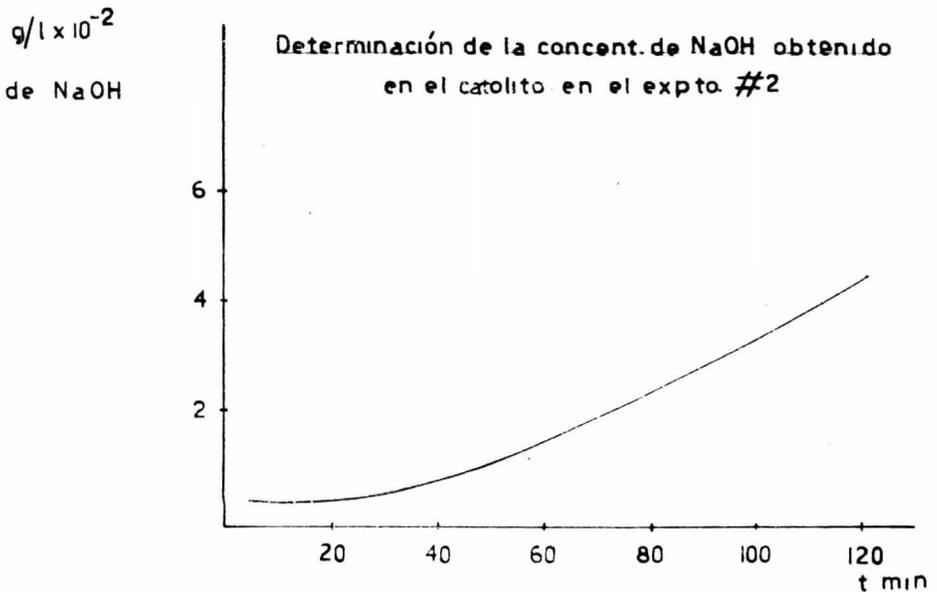
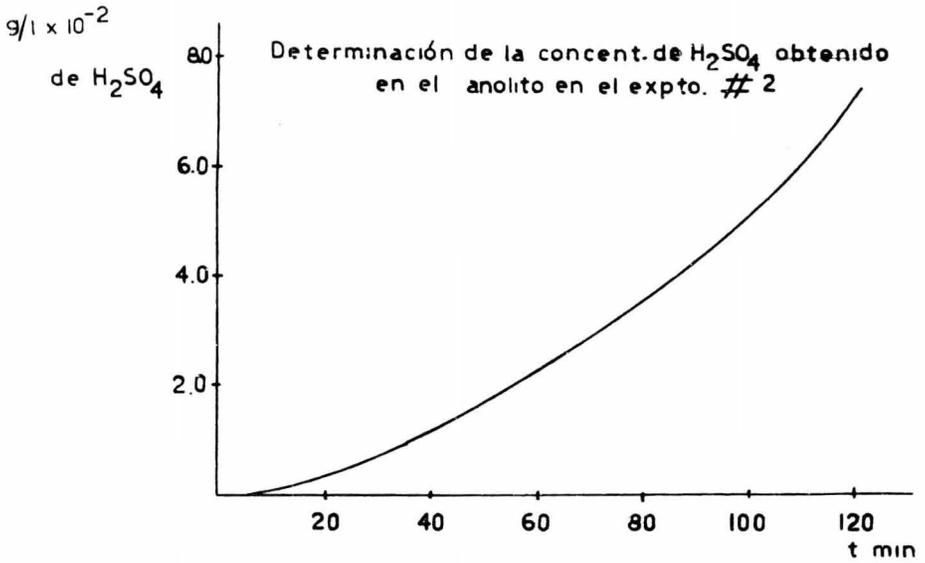
Concentración de Na_2SO_4 = 2% en peso; Voltaje = 100 volts.

M #	T min.	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5		0	0.0532
2	10		0	0.0532
3	15		0	0.0532
4	20		0.0755	0.0532
5	25		0.0755	0.0532
6	30		0.0755	0.0532
7	45		0.151	0.106
8	60		0.226	0.1596
9	75		0.302	0.2128
10	90		0.377	0.2660
11	105		0.604	0.3192
12	120		0.755	0.4256

Observaciones:

	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incoloro	amarillo tenue	amarillo tenue
T°C :	35	33	37

Al finalizar el experimento se apreció desprendimiento de gases por la aparición de burbujas en el seno de la solución.



EXPERIMENTO

Concentración de Na_2SO_4 = 2% en peso; Voltaje = 120 volts.

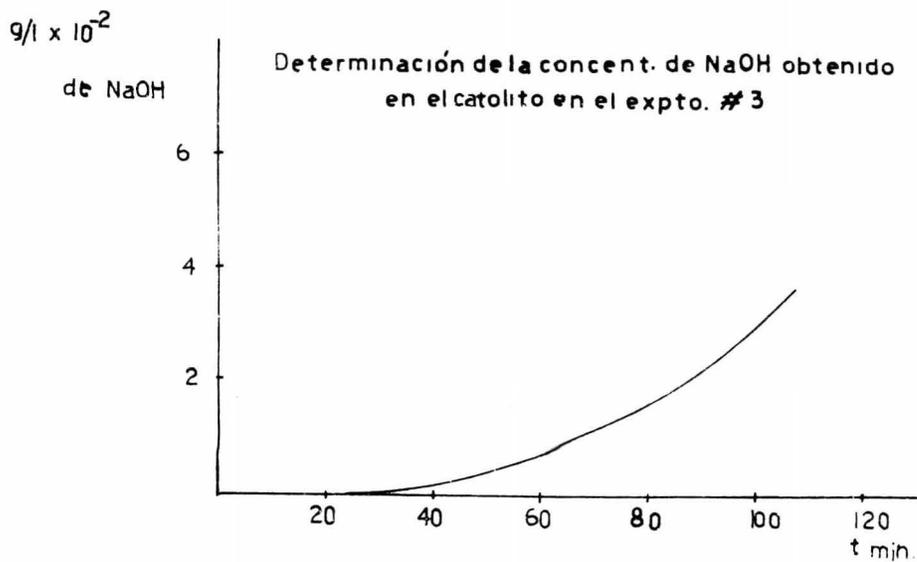
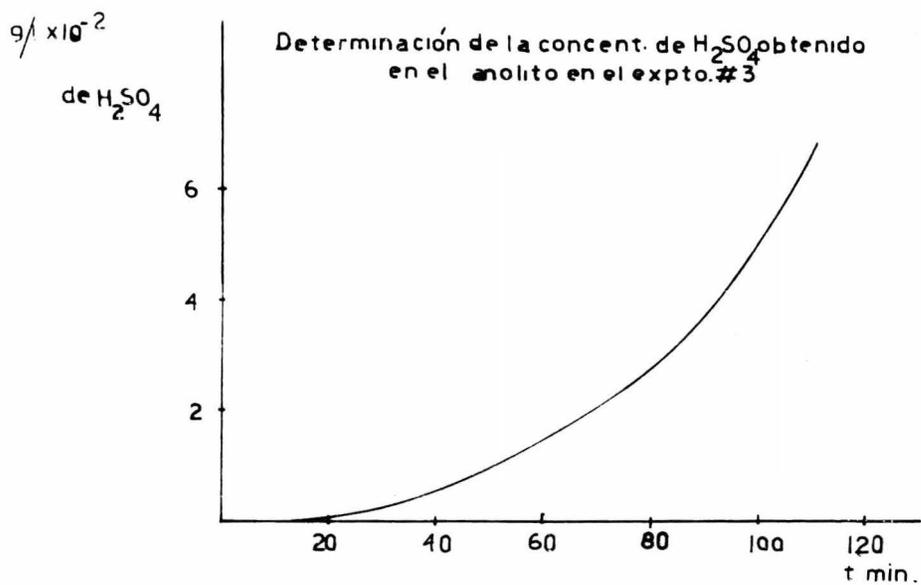
M #	T min.	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0	0	0.0532
2	10	0	0	0.0532
3	15	0	0	0.0532
4	20	0	0	0.0532
5	25	0	0	0.0532
6	30	0	0.0755	0.0532
7	45	0	0.0755	0.0532
8	60	0	0.151	0.1064
9	75	0.5	0.2265	0.1596
10	90	0.75	0.3775	0.2128
11	105	1.5	0.6040	0.3192

Observaciones:

	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incolore	amarillo tenue	amarillo claro
T°C	37	34	34

Se determinó 0.0660 g/l de Na_2SO_4 residual.

Se aprecia desprendimiento de gases por la aparición de burbujas en el seno de la solución.



EXPERIMENTO # 4

Concentración de $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\%$ en peso; Voltaje = 140 volts.

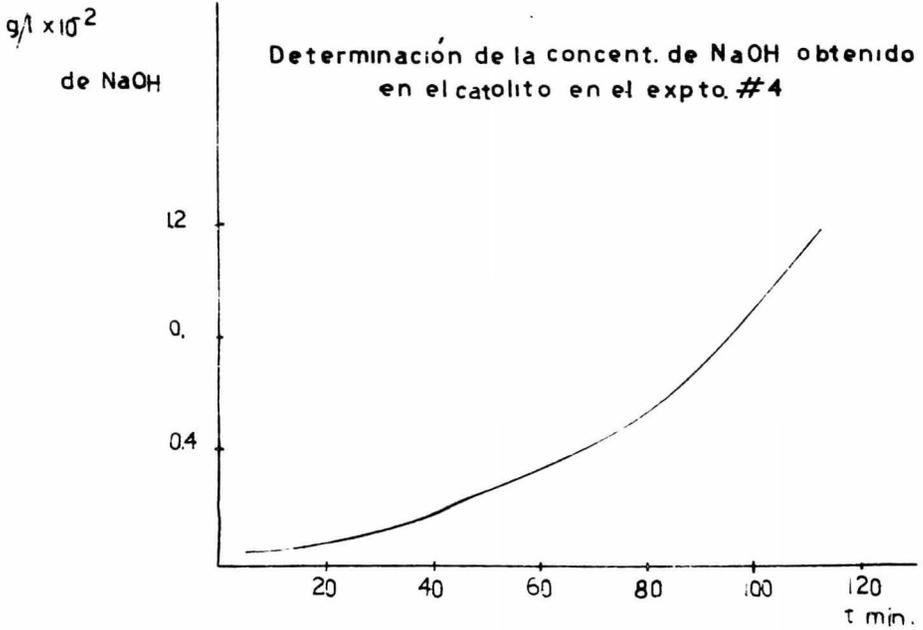
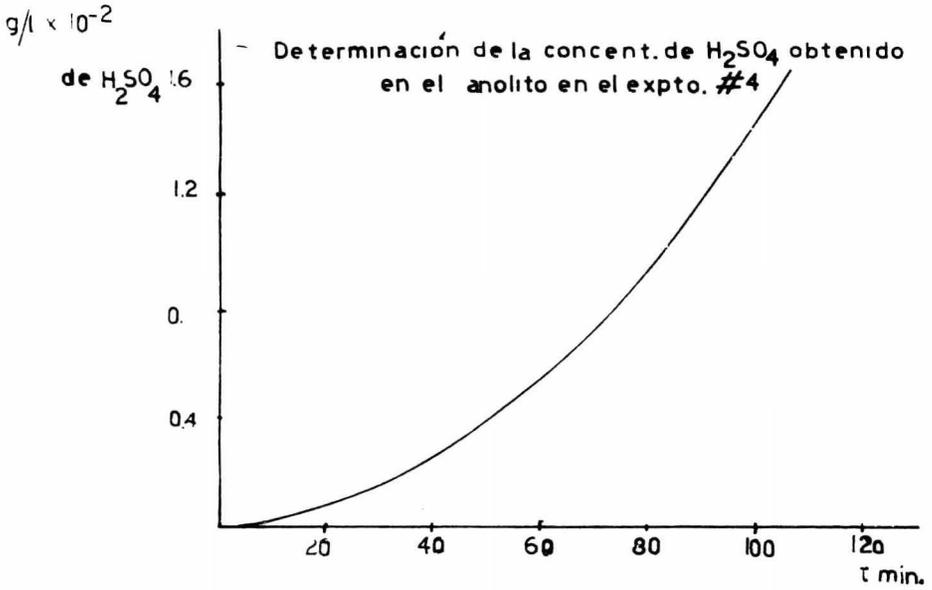
M #	T min.	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0	0	0.0532
2	10	0	.0755	0.0532
3	15	0.5	0.0755	0.1060
4	20	0.5	0.0755	0.1060
5	25 *	0.5	0.151	0.1596
6	30	0.5	0.151	0.1596
7	45	1.0	0.302	0.2128
8	60	1.5	0.528	0.3192
9	75	2.0	0.830	0.4788
10	90	3.0	1.283	0.7448
11	105	4.0	1.661	1.0108

Observaciones:

	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incoloro	amarillo tenue	amarillo claro
T°C	57	58	61

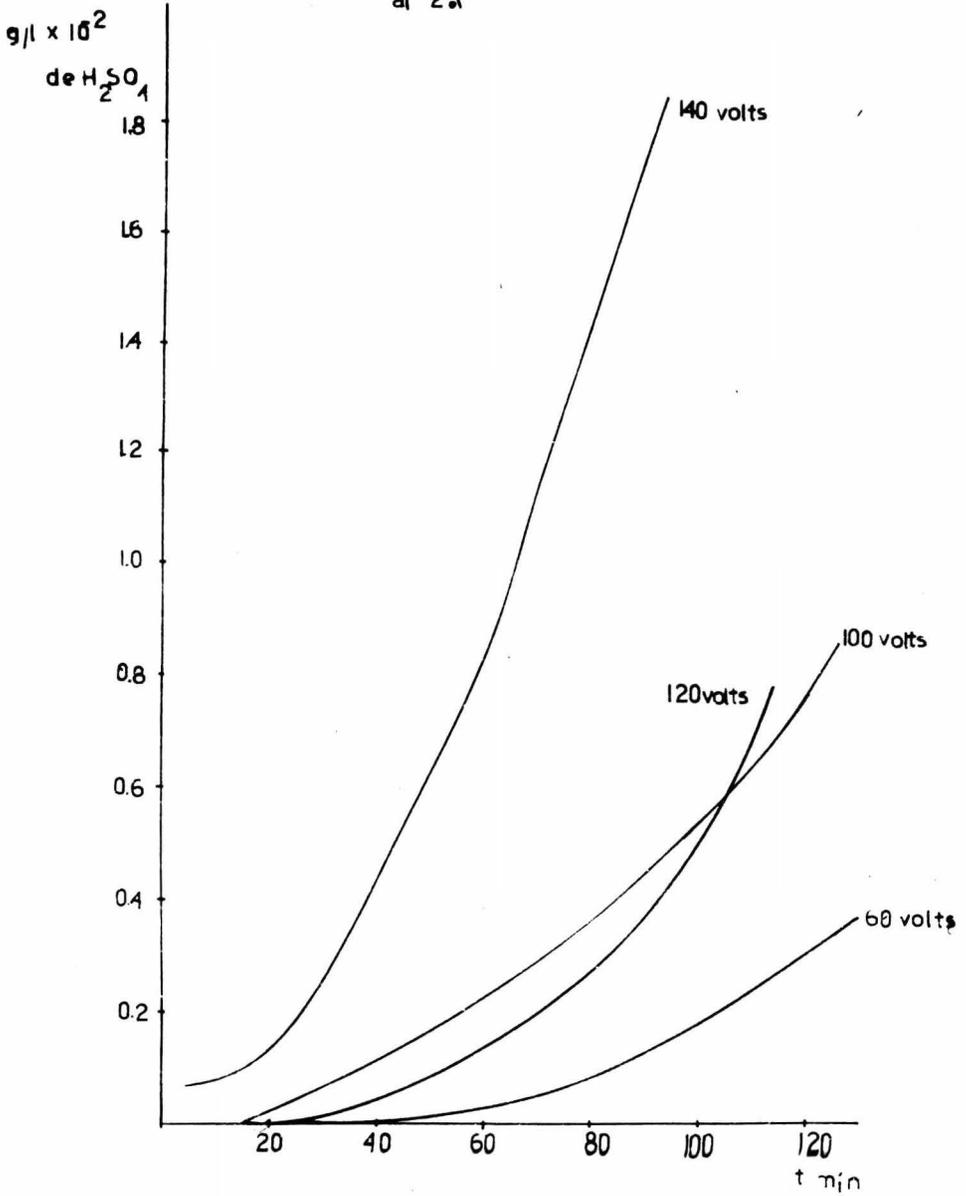
Se determinó 0.0439 g/l de Na_2SO_4 residual

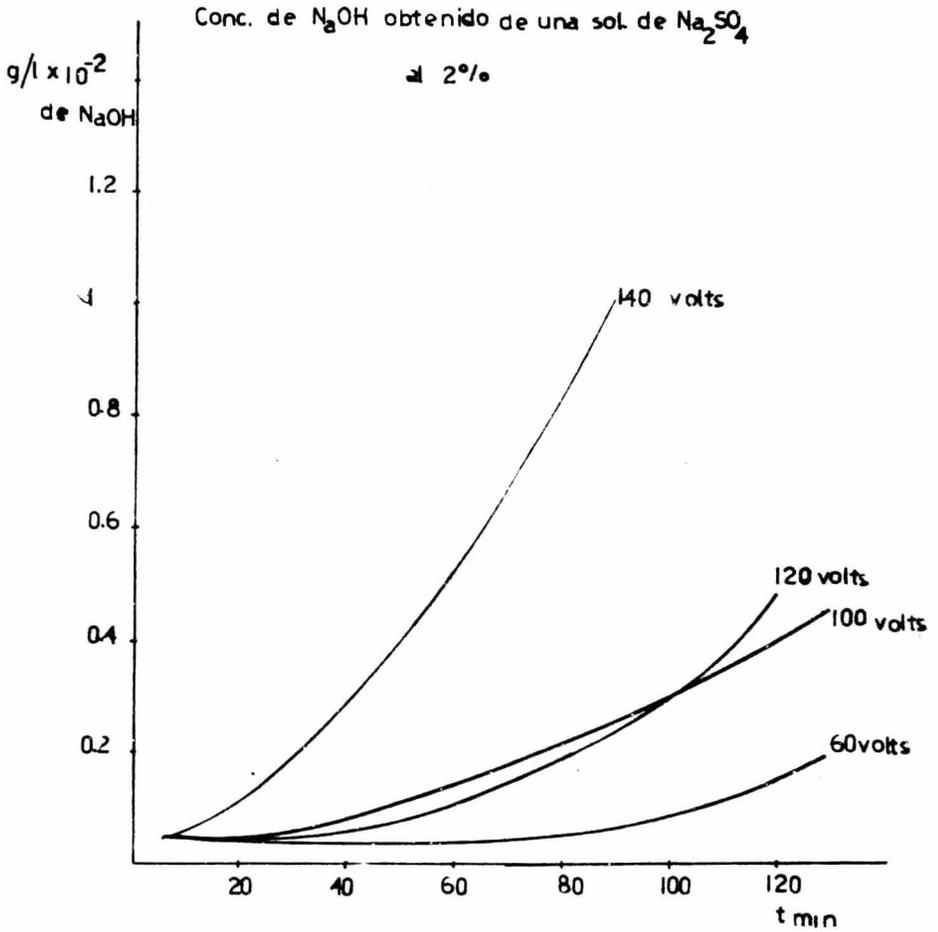
Se aprecia un desprendimiento más intenso de gases en el seno de la solución.



Conc. de H_2SO_4 obtenido de una sol. de Na_2SO_4

al 21°





EXPERIMENTO # 5

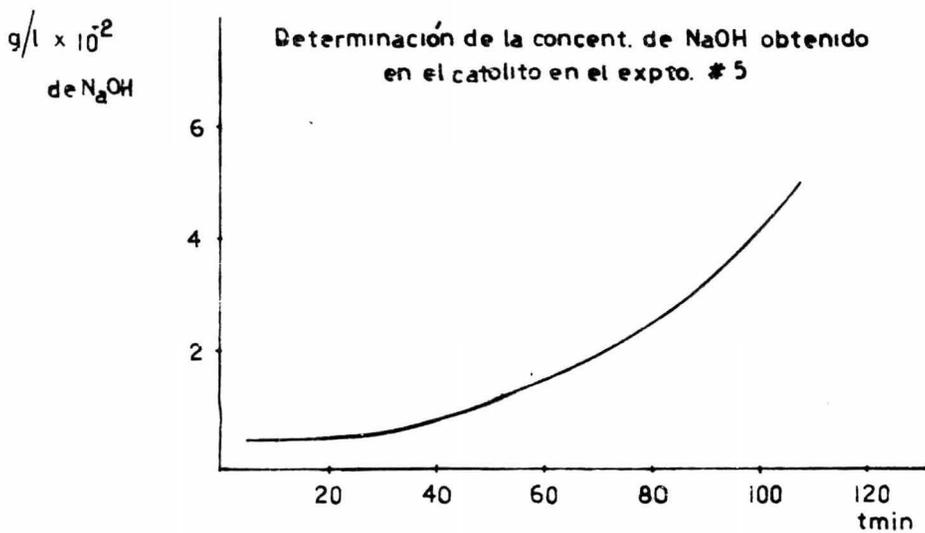
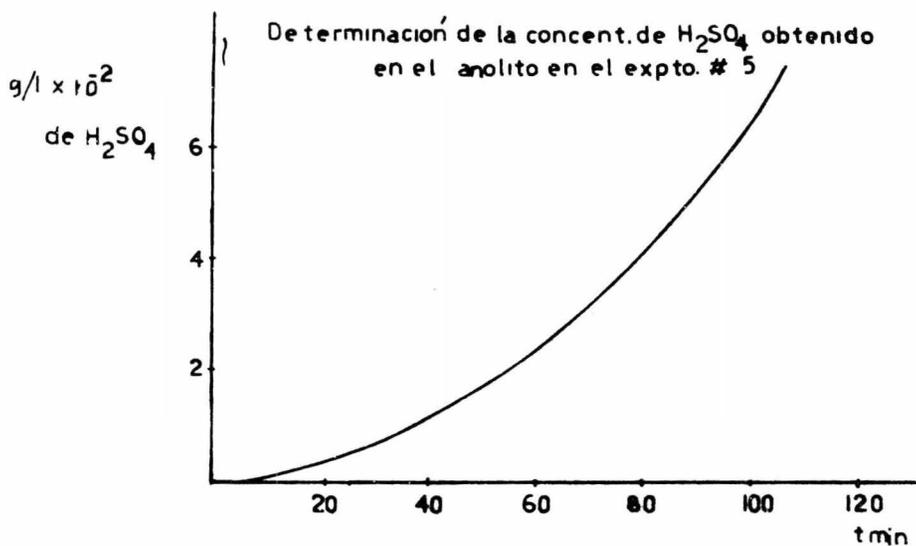
Concentración de $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 5\%$ en peso; Voltaje = 60 volts.

M #	T min.	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0	0	0.05320
2	10	0.25	0	0.05320
3	15	0.25	0	0.05320
4	20	0.25	0	0.05320
5	25	0.25	0.0755	0.1064
6	30	0.25	0.0755	0.1064
7	45	0.25	0.151	0.1064
8	60	0.50	0.226	0.159
9	75	0.50	0.3775	0.2128
10	90	0.80	0.604	0.3192
11	120	1.0	0.755	0.4790

Observaciones:

	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incolore	levemente amarillo	ligeramente amarillo
T°C	30	31	28

Se aprecia desprendimiento más intenso de gases en el seno de la solución.



EXPERIMENTO # 6

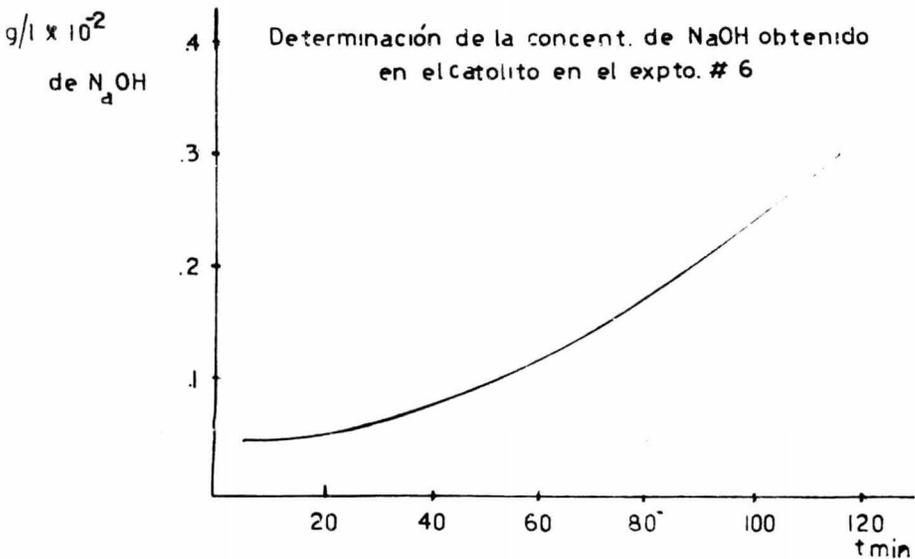
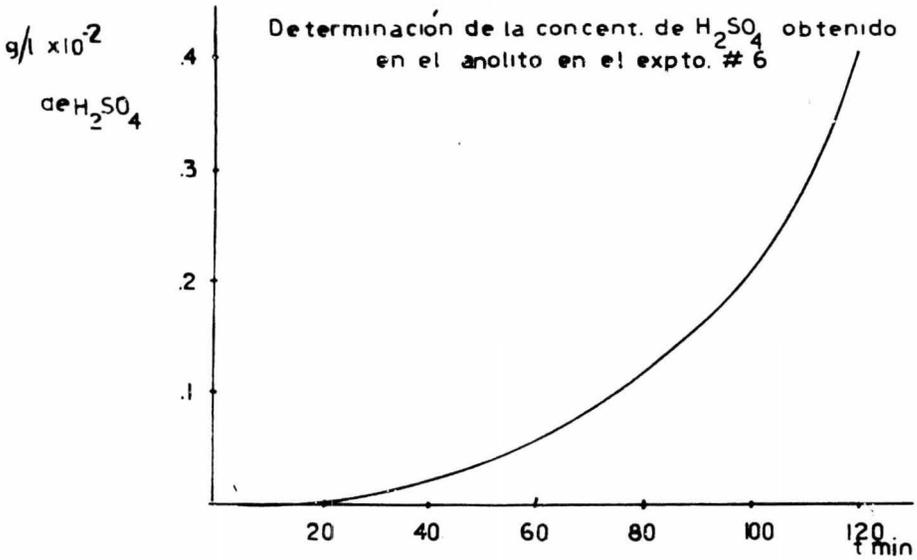
Concentración de $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 5\%$; Voltaje = 80 volts.

M #	T min.	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0.25	0	0.0532
2	10	0.25	0	0.0532
3	15	0.25	0	0.0532
4	20	0.25	0	0.106
5	25	0.25	0	0.106
6	30	0.25	0	0.106
7	45	0.25	0	0.106
8	60	0.25	0.0755	0.159
9	75	0.50	0.0755	0.159
10	90	0.50	0.151	0.159
11	105	0.75	0.226	0.319
12	120	1.0	0.453	0.319

Observaciones:

	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incoloro	ligeramente amarillo	poco amarillo
T°C	34	37	35

En este experimento al aumentar la concentración de la solución, aumenta el desprendimiento de gases al iniciarse la reacción.



EXPERIMENTO # 7

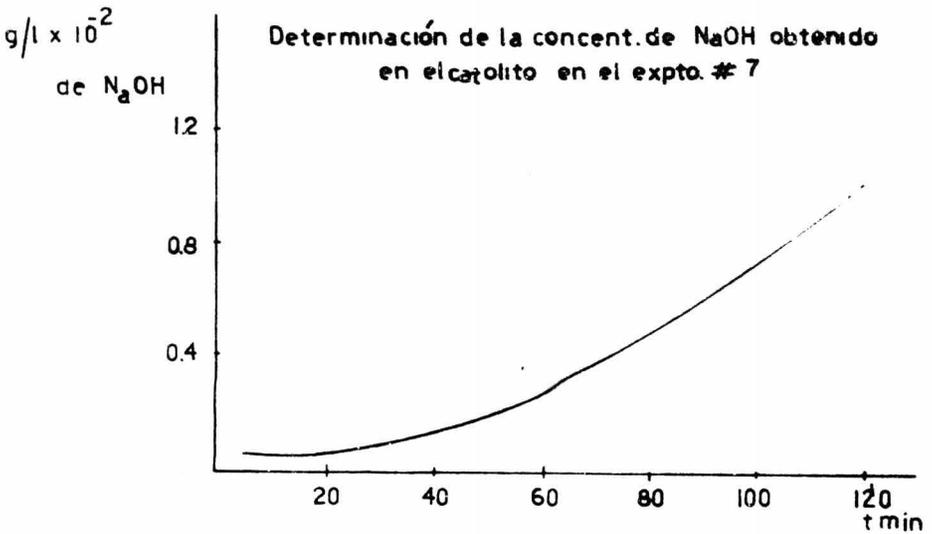
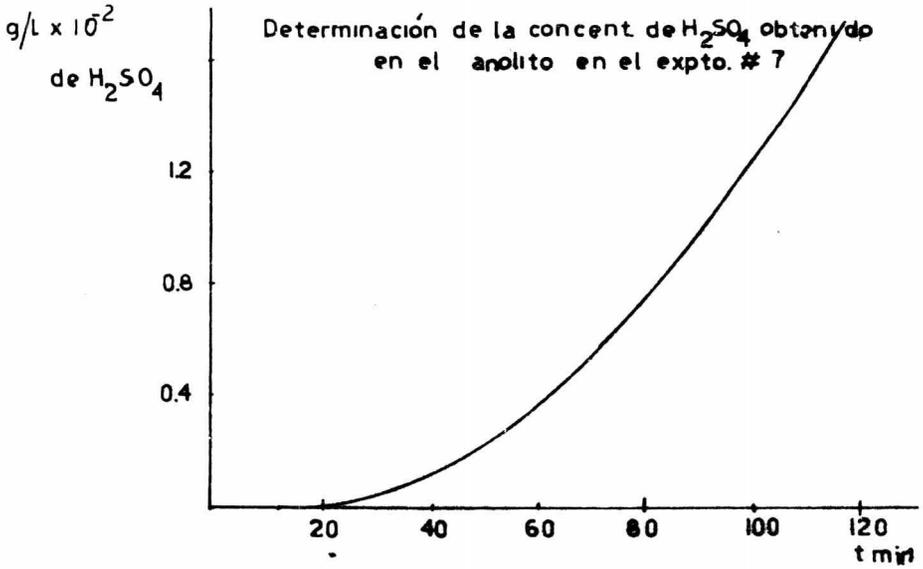
Concentración de $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 5\%$; Voltaje = 100 volts.

M #	T min.	I amperes	Contdo. H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0	0	0.0532
2	10	0	0	0.0532
3	15	0.3	0	0.0532
4	20	0.3	0	0.0532
5	25	0.3	0	0.1064
6	30	0.5	0	0.1064
7	45	0.6	0.151	0.1596
8	60	1.0	0.453	0.266
9	75	1.0	0.6795	0.4256
10	90	2.0	1.057	0.532
11	105	3.0	1.434	0.7448
12	120	4.7	1.963	1.064

Observaciones:

	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incoloro	naranja	amarillo con precipitado
T °C	50	48	52

De la misma manera la reacción se inició más rápidamente y el desprendimiento de gases fue más rápido.



EXPERIMENTO # 8

Concentración de $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 5\%$ en peso; Voltaje = 120 volts.

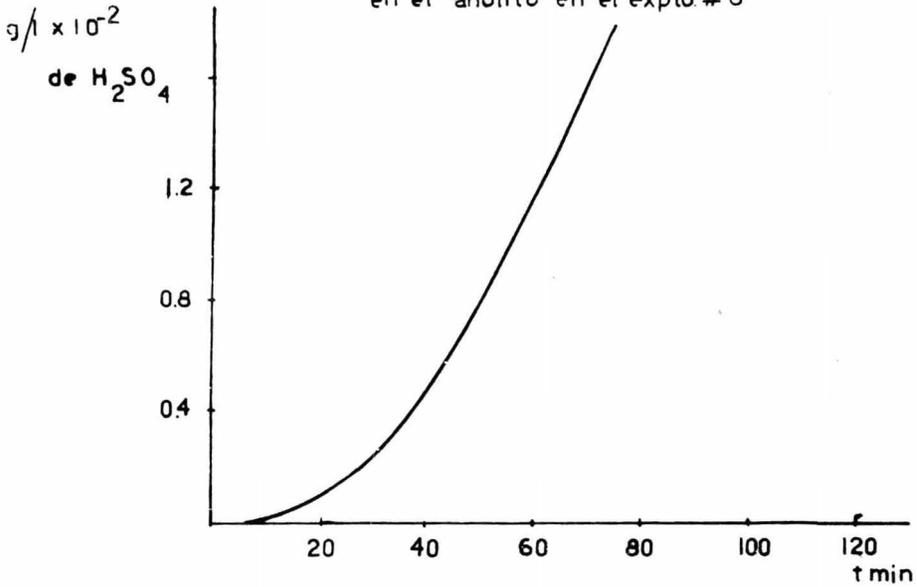
M #	T min.	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0.25	0	0.0532
2	10	0.25	0	0.0532
3	15	0.5	0	0.0532
4	20	0.7	.0755	0.1064
5	25	0.75	0.151	0.1596
6	30	1.0	0.377	0.2128
7	45	1.5	0.6795	0.3724
8	60	3.0	1.2835	0.5852
9	75	4.5	1.812	0.9576

Observaciones:

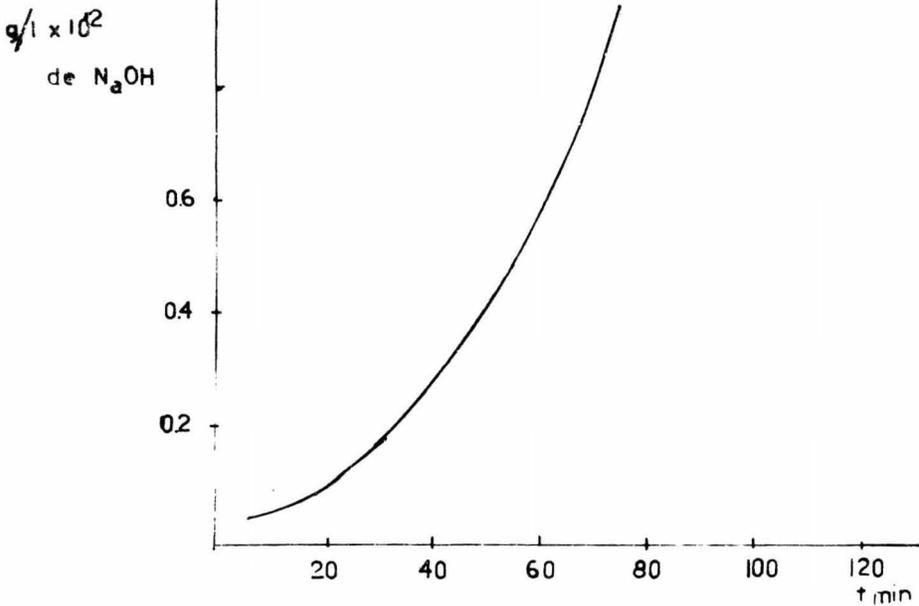
	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incolore	naranja intenso	amarillento con precipitado
T°C	52	54	54

La reacción se inició más rápido y el desprendimiento de gases fué más intenso.

Determinación de la concent de H_2SO_4 obtenido
en el anolito en el expto #8



Determinación de la concent. de NaOH obtenido
en el catolito en el expto. #8



EXPERIMENTO # 9

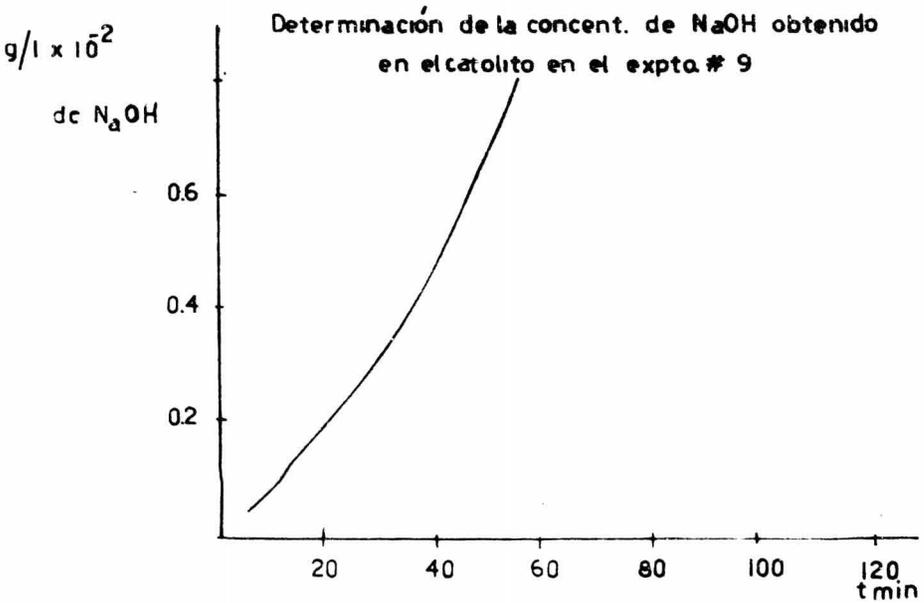
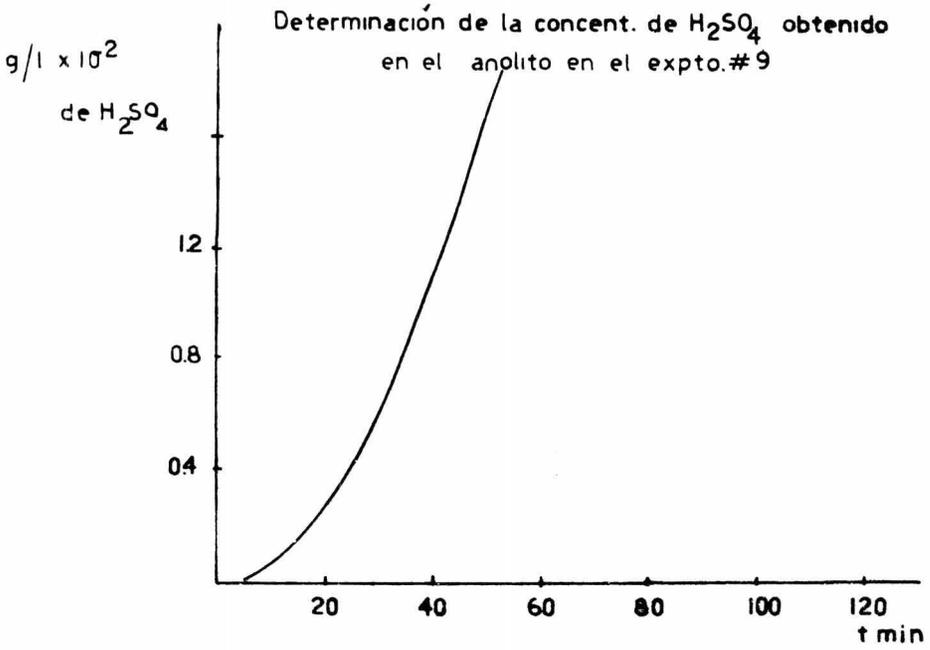
Concentración de Na_2SO_4 = 5% en peso; Voltaje = 140 volts.

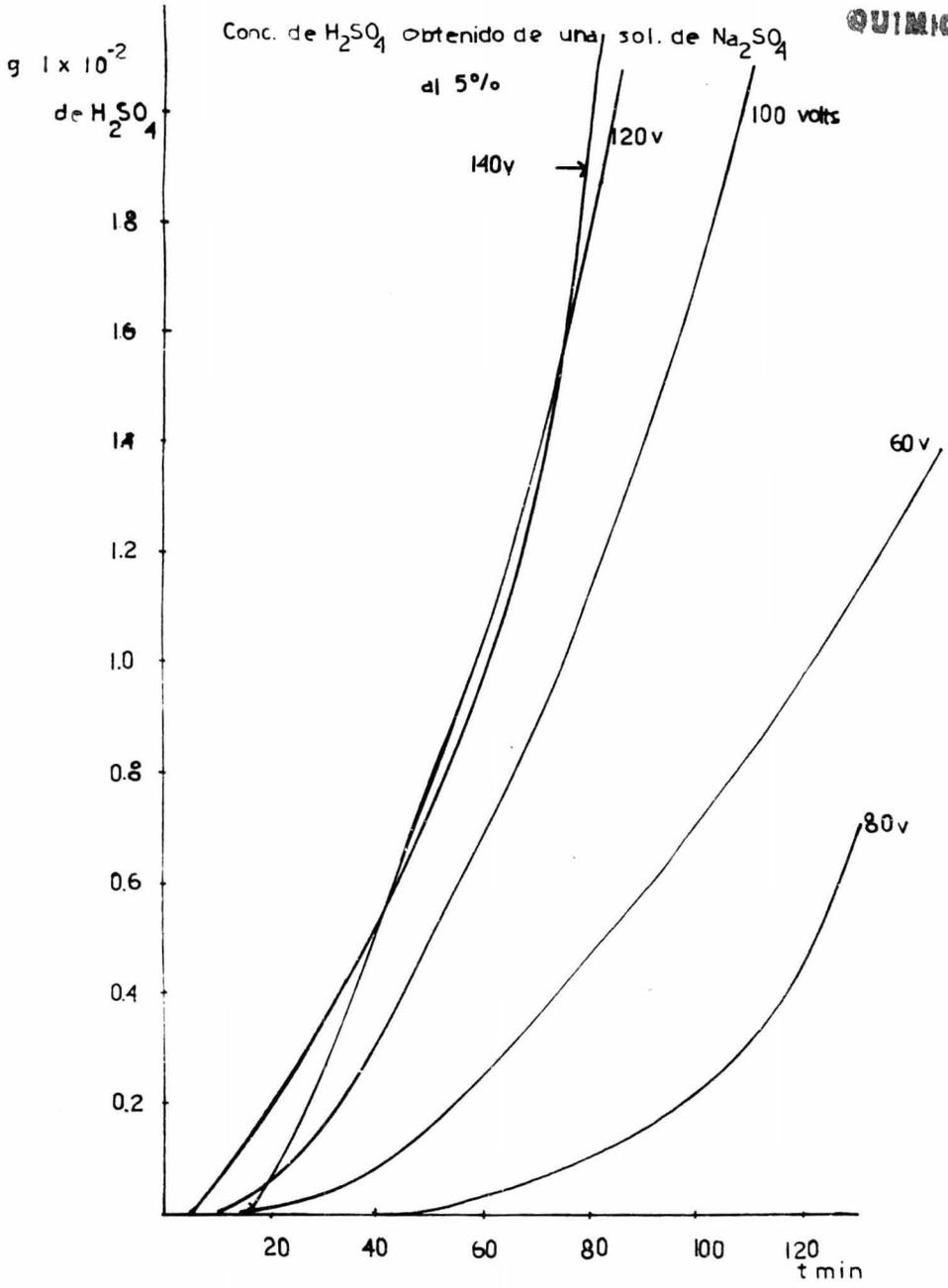
M #	T min.	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0.25	0	0.0532
2	10	0.5	0.0755	0.1064
3	15	1.0	0.151	0.159
4	20	1.25	0.320	0.2128
5	25	1.75	0.3775	0.266
6	30	2.5	0.6040	0.319
7	45	3.75	1.4345	0.585
8	60	6.5	2.114	0.957

Observaciones:

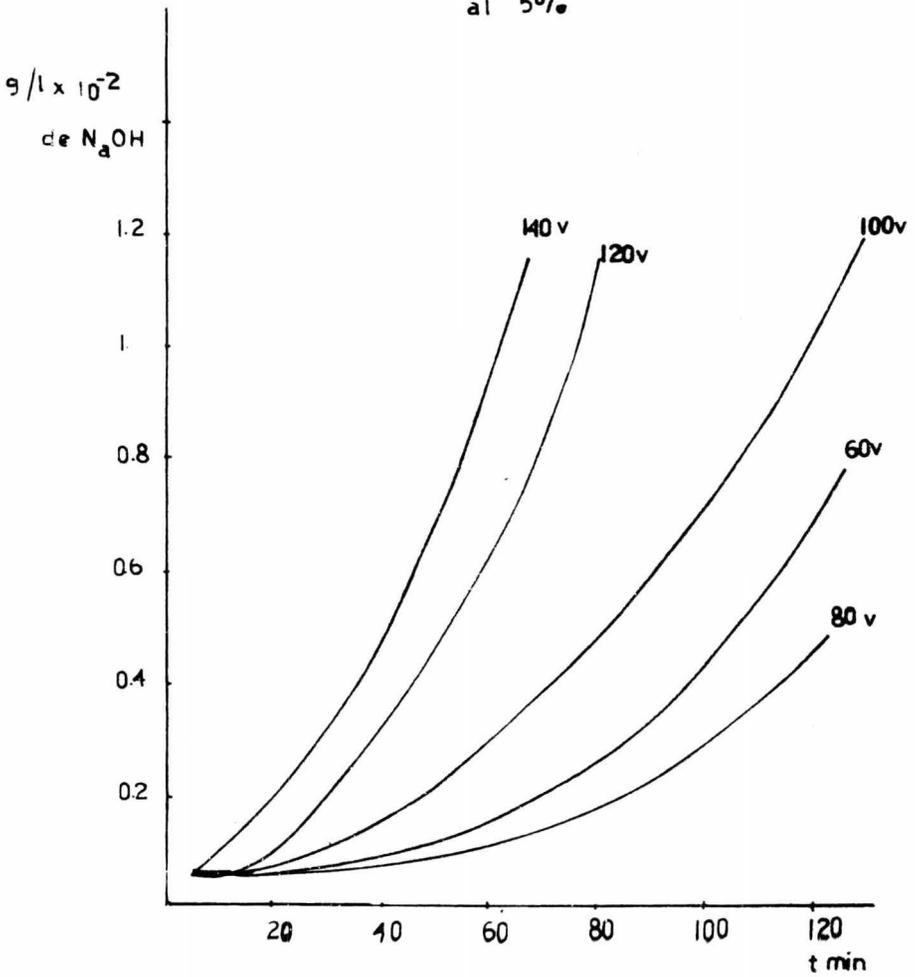
	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incoloro	naranja intenso	amarillo con precipitado
T°C	67	63	65

La reacción fue mucho más rápida que en el experimento anterior. El aumento de temperatura fue elevado, aún cuando el tiempo de reacción fue menor.





Conc de NaOH obtenidode una sol. de Na_2SO_4
al 5%



EXPERIMENTO # 10

Concentración de $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 10\%$ en peso; Voltaje = 60 Volts.

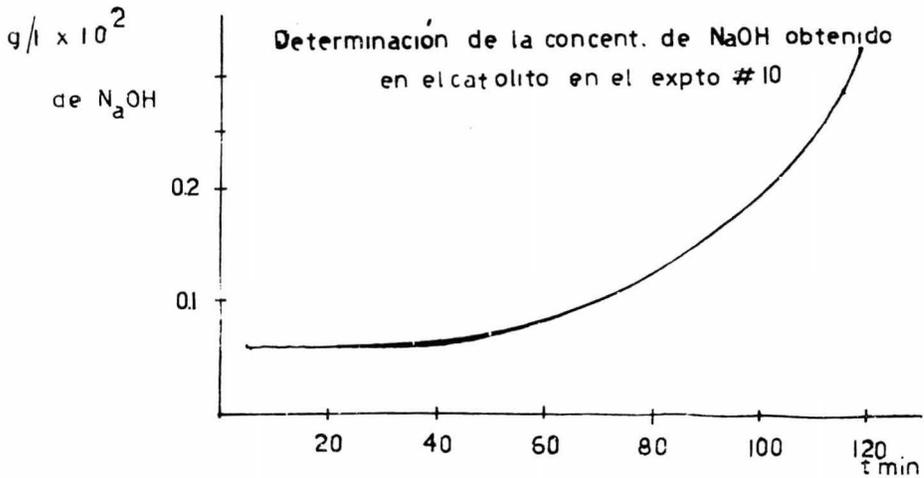
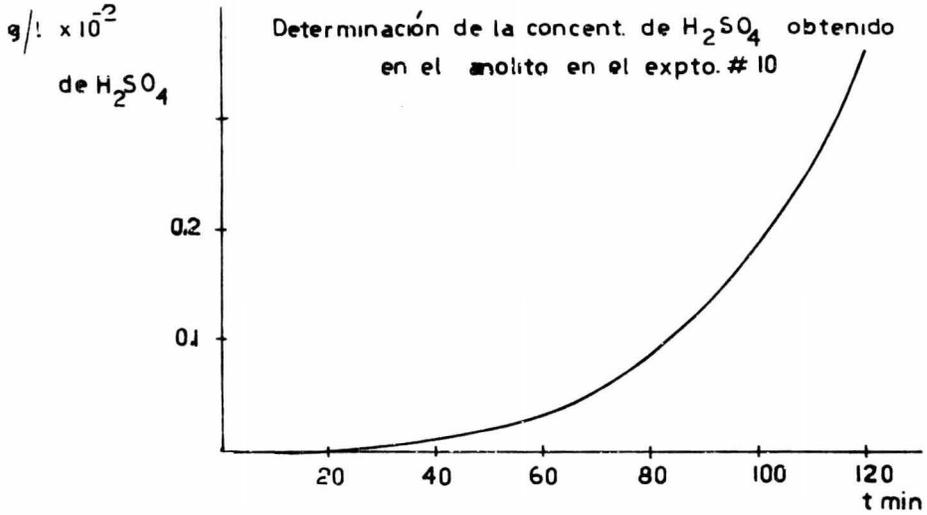
M #	T min.	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0	0	0.0532
2	10	0	0	0.0532
3	15	0	0	0.0532
4	20	0	0	0.0532
5	25	0	0	0.0532
6	30	0	0	0.0532
7	45	0.25	0	0.0532
8	60	0.25	0.0755	0.0532
9	75	0.25	0.0755	0.1064
10	90	0.25	0.151	0.1596
11	105	0.5	0.226	0.2128
12	120	0.75	0.3775	0.3192

Observaciones:

	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	inoloro	naranja	amarillo intenso con precipitado
T °C	34	37	34

La reacción se inició rápidamente con desprendimiento de gases con olor característico.

La intensidad de corriente se elevó rápidamente en un tiempo de reacción corto.



EXPERIMENTO # 11

Concentración de Na_2SO_4 = 10% en peso; Voltaje = 80 volts.

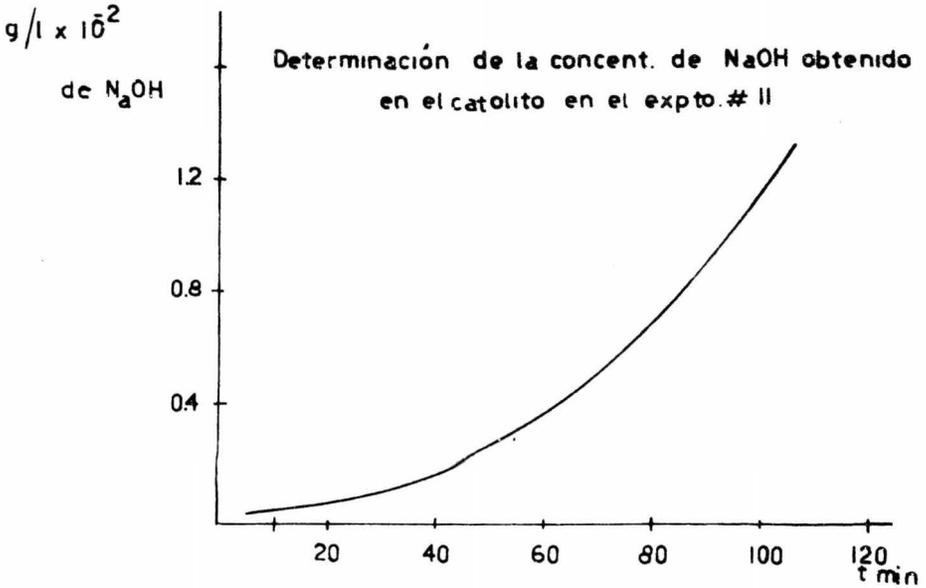
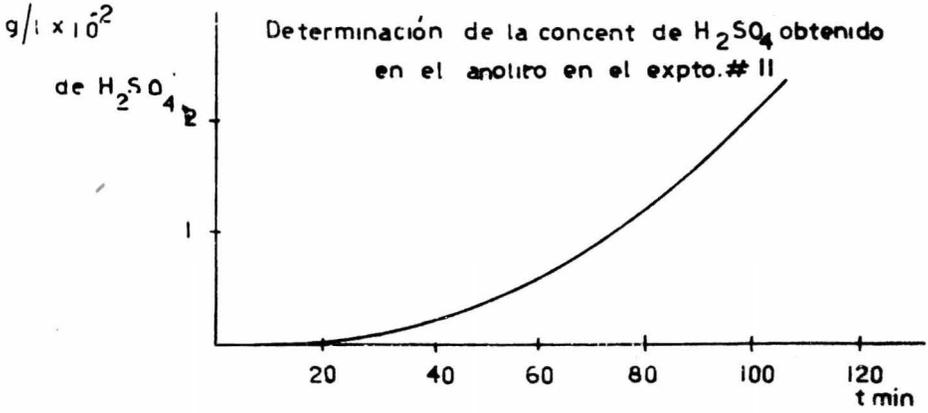
M	T	I	Contdo. de H_2SO_4	Contdo. de NaOH
#	min.	amperes	g/l x 10^{-2}	g/l x 10^{-2}
1	5	0	0	0.0532
2	10	0	0	0.0532
3	15	0	0	0.1064
4	20	0.25	0.0755	0.1064
5	25	0.5	0.0755	0.1064
6	30	0.75	0.151	0.1596
7	45	1.0	0.3775	0.3192
8	60	1.5	0.906	0.532
9	75	2.0	1.283	0.7448
10	90	3.0	1.736	0.957
11	105	4.0	2.416	1.33

Observaciones:

	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incoloro	naranja	amarillo intenso.
T° C	45	49	45

Se determinó 0.01418 g/l de Na_2SO_4 residual.

La reacción se inició rápidamente con desprendimiento de gases con olor característico a base y ácido.



EXPERIMENTO # 12

Concentración de $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 10\%$ en peso; Voltaje = 100 volts.

M #	T min.	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contedo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0	0	0.0532
2	10	0.25	0	0.0532
3	15	0.25	0	0.0532
4	20	0.25	0	0.0532
5	25	0.25	0	0.0532
6	30	0.25	0	0.0532
7	45	0.25	0.0755	0.1064
8	60	0.25	0.151	0.1596
9	75	1.0	0.302	0.3724
10	90	1.0	0.6795	0.4788
11	105	2.75	1.208	0.798
12	120	3.5	1.963	1.276

Observaciones:

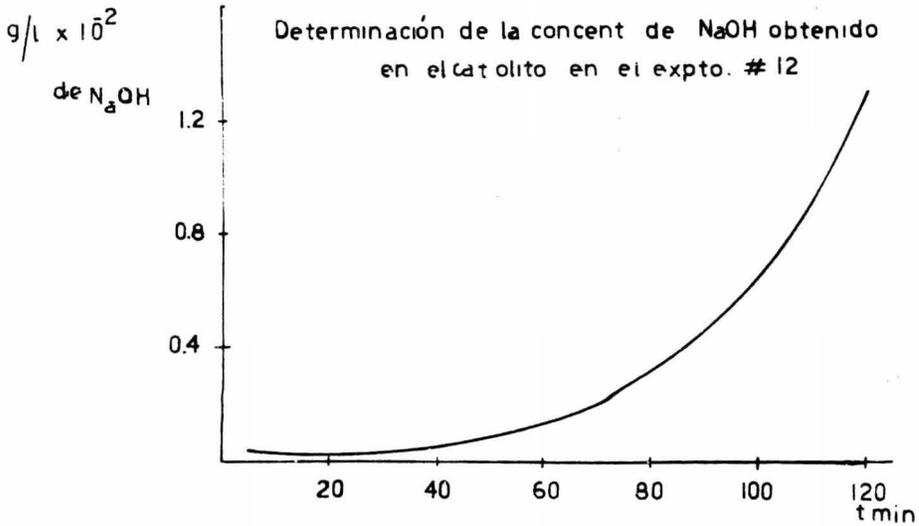
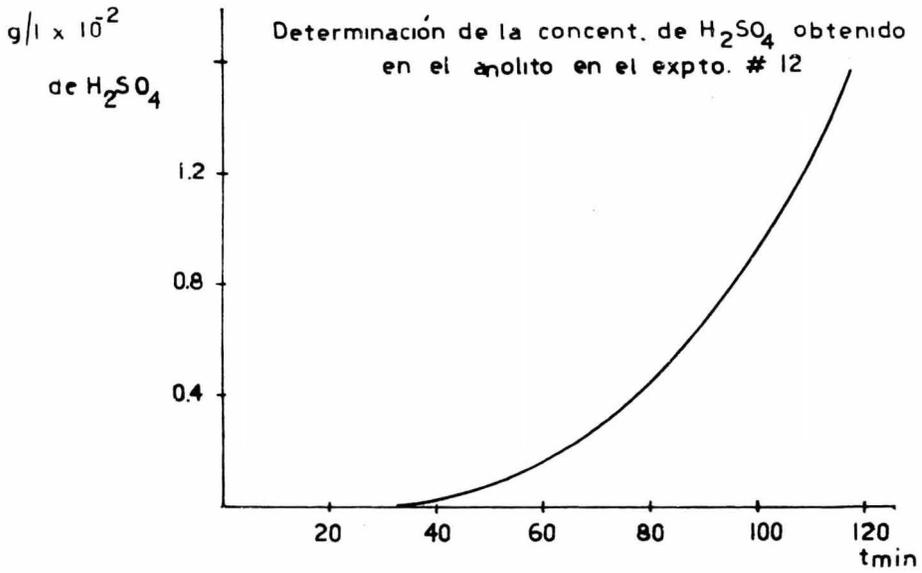
	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incoloro	naranja intenso	amarillo intenso con precipitado.

T °C	82	58	50
------	----	----	----

Se determinó 0.0439 g/l de Na_2SO_4 residual.

De la misma manera, la reacción se inicia rápidamente con desprendimiento de gases con olor característico.

Los colores de la solución se intensifican.



EXPERIMENTO # 13

Concentración de Na_2SO_4 = 10% en peso; Voltaje = 120 volts.

M #	T min	I amperes.	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0	0	0.0532
2	10	0.5	0	0.0532
3	15	0.75	0.151	0.0532
4	20	1.0	0.302	0.1596
5	25	1.0	0.370	0.2128
6	30	2.0	0.528	0.2628
7	45	4.0	1.434	0.5852
8	50	5.0	1.736	0.7448
9	60	7.0	2.567	1.2236

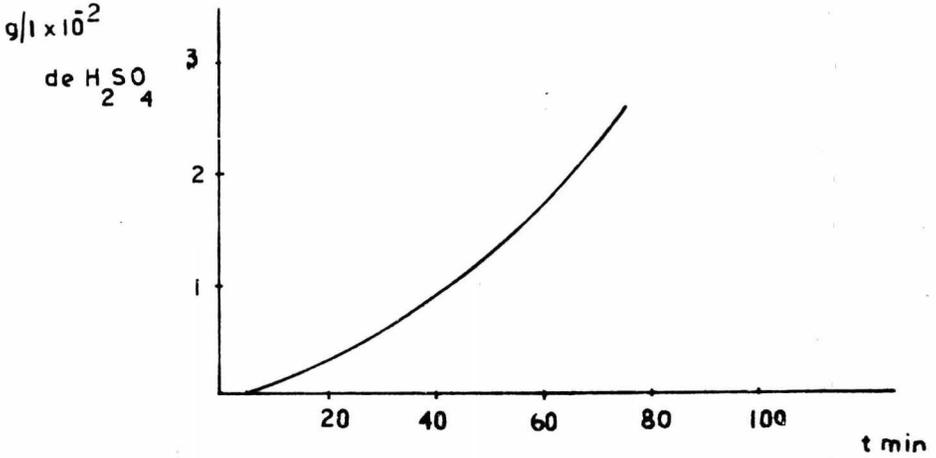
Observaciones:

Color:	NaOH incolore	H_2SO_4 naranja fuerte	Na_2SO_4 amarillo intenso - con bastante precipitado.
T°C	67	63	55

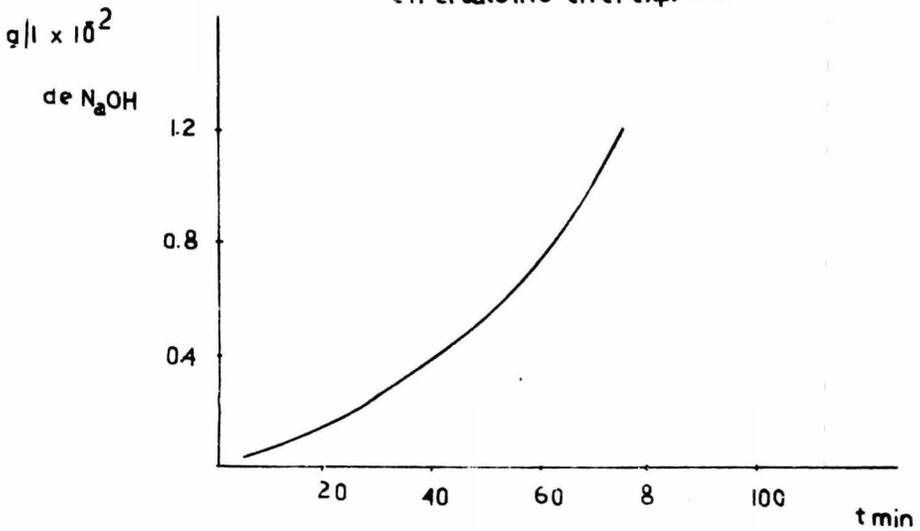
Se determinó 0.0467 g/l de Na_2SO_4 residual.

En este experimento la intensidad de corriente subió rápidamente, en un tiempo de reacción más corto, que en las pruebas anteriores. El olor de las soluciones fué característico.

Determinación de la concent. de H_2SO_4 obtenido
en el ánodo en el exp. # 13



Determinación de la concent. de $NaOH$ obtenido
en el cátodo en el exp. # 13



EXPERIMENTO # 14

Concentración de Na_2SO_4 = 10% en peso: Voltaje = 140 volts.

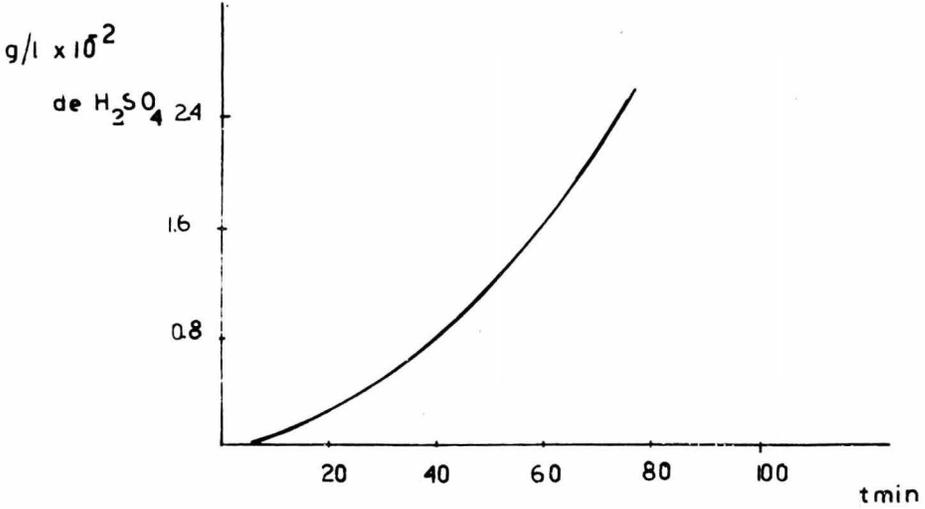
M #	T min.	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l 'x 10^{-2}	Contdo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0	0	0.0532
2	10	0.5	0.0755	0.0532
3	15	0.5	0.151	0.1064
4	20	0.75	0.226	0.1596
5	25	1.25	0.302	0.212
6	30	2.0	0.528	0.266
7	45	4.75	1.057	0.532
8	50	4.75	1.736	0.798
9	60	9.5	2.49	1.276

Observaciones:	NaOH	N_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incoloro	naranja fuerte	amarillo fuerte- con precipitado.
T°C:	80	79	63

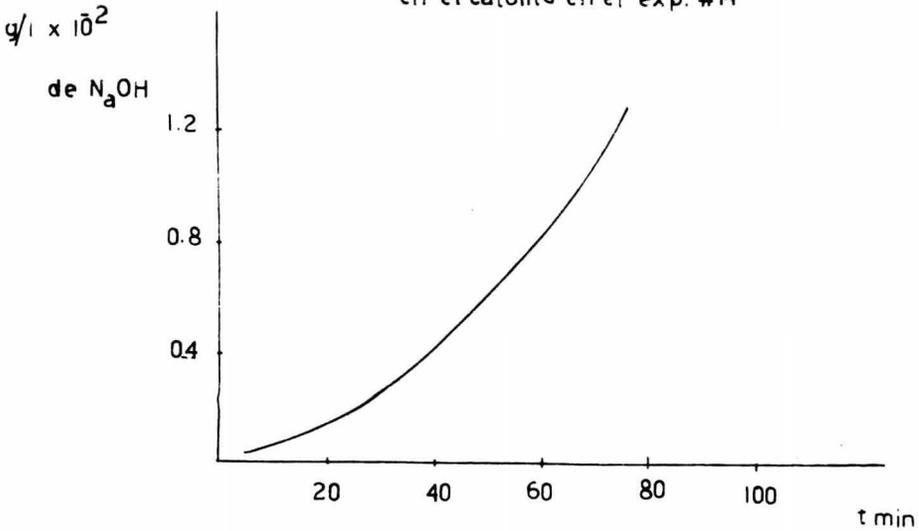
Se determinó 0.0524 g/l de Na_2SO_4 residual.

En este experimento los colores de las soluciones se intensificaron aún más, y la intensidad aumentó notablemente en un tiempo de reacción muy corto. La temperatura aumentó considerablemente más que en los experimentos anteriores.

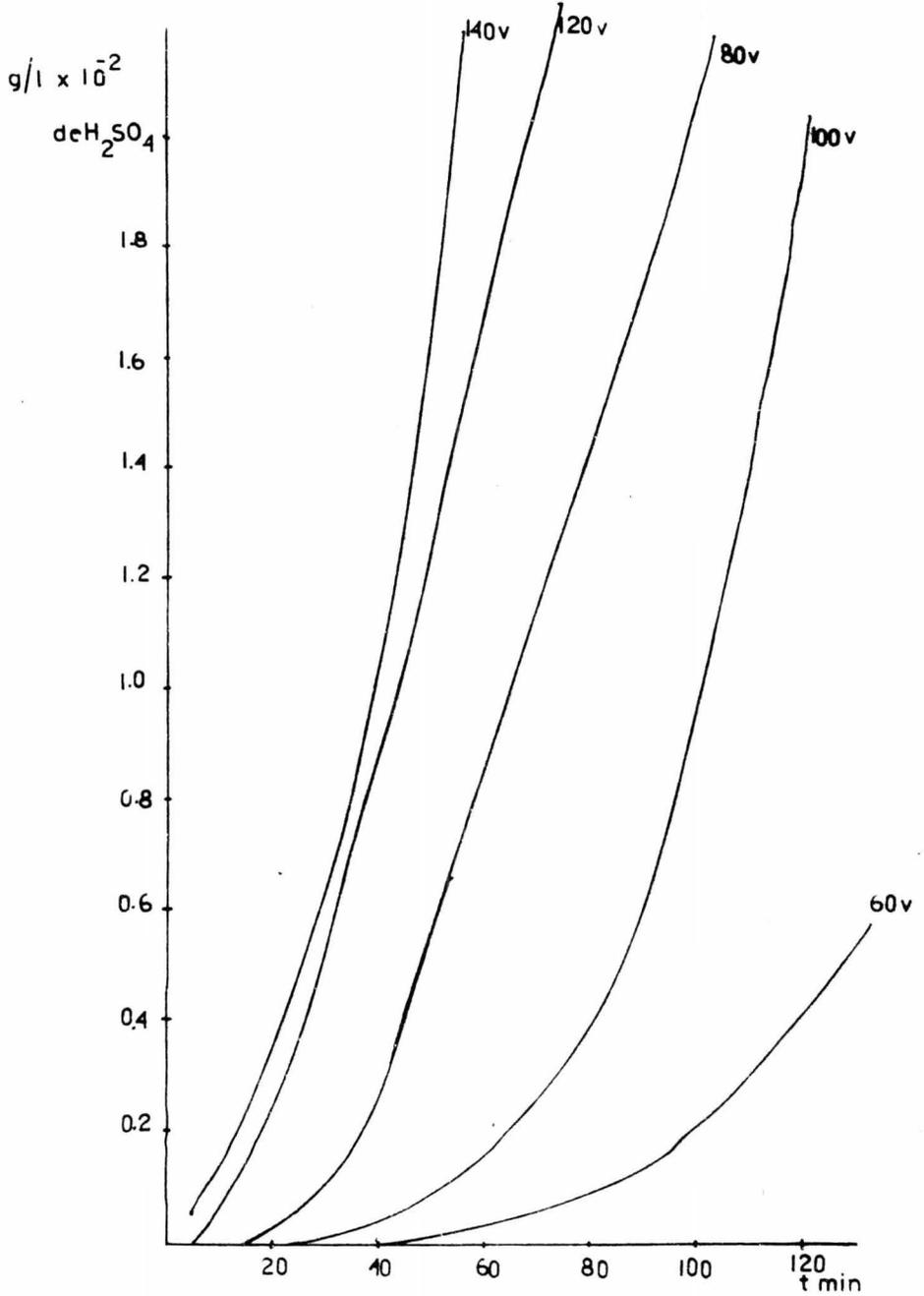
Determinación de la concentr. de H_2SO_4 obtenido
en el ánodo en el exp. #14



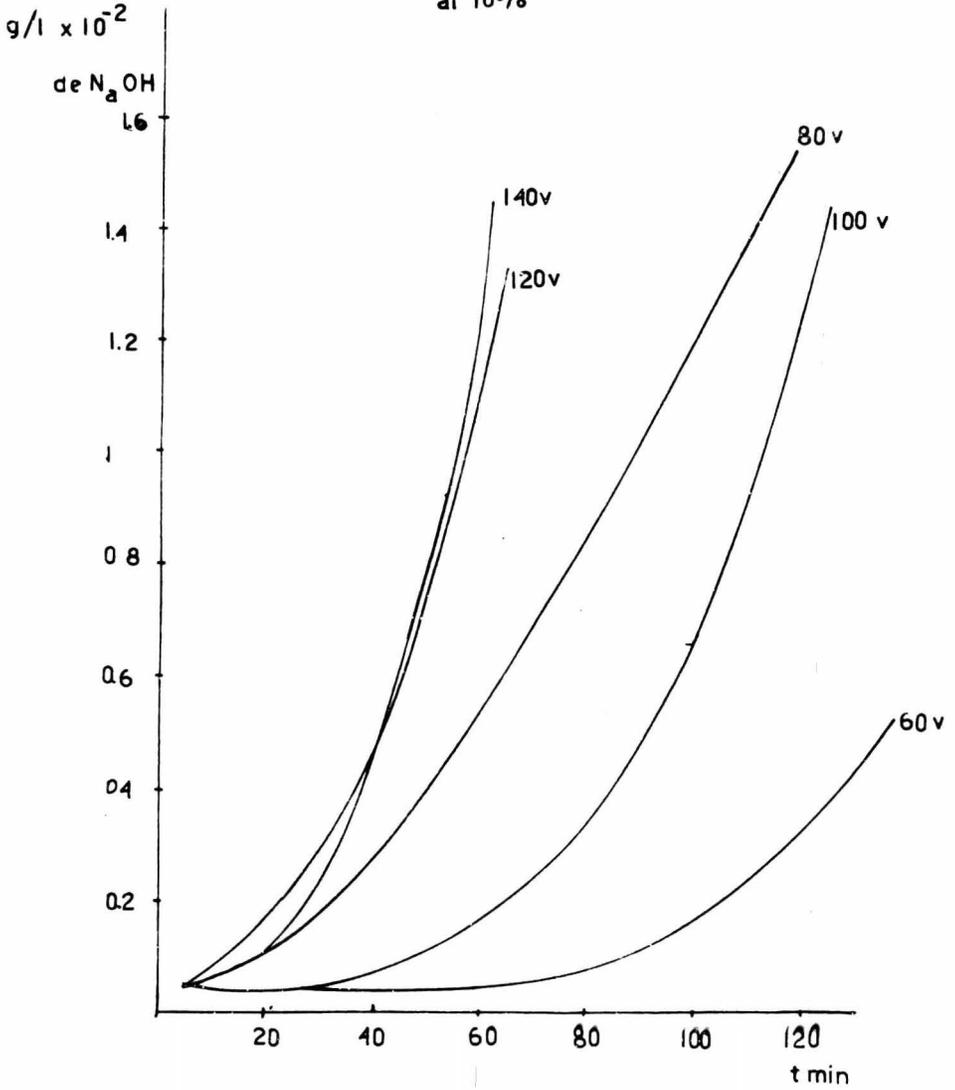
Determinación de la concentr. de $NaOH$ obtenido
en el cátodo en el exp. #14



Conc. de H_2SO_4 obtenida de una sol. de Na_2SO_4
al 10%



Conc. de NaOH obtenido de una sol. de Na_2SO_4
al 10%



EXPERIMENTO # 15

Concentración de Na_2SO_4 = 2% en peso; Voltaje = 60 volts.

M	T	I	Contdo. de H_2SO_4	Contdo. de NaOH
#	min	amperes	g/l x 10^{-2}	g/l x 10^{-2}
1	5	0.25	0.0905	0.0532
2	10	0.5	0.0905	0.1064
3	15	0.75	0.226	0.1596
4	20	0.75	0.377	0.2128
5	25	0.75	0.604	0.3192
6	30	1.5	0.755	0.4788
7	45	2.0	1.208	0.6916
8	60	2.0	2.189	1.3832
9	75	2.0	2.718	1.7556

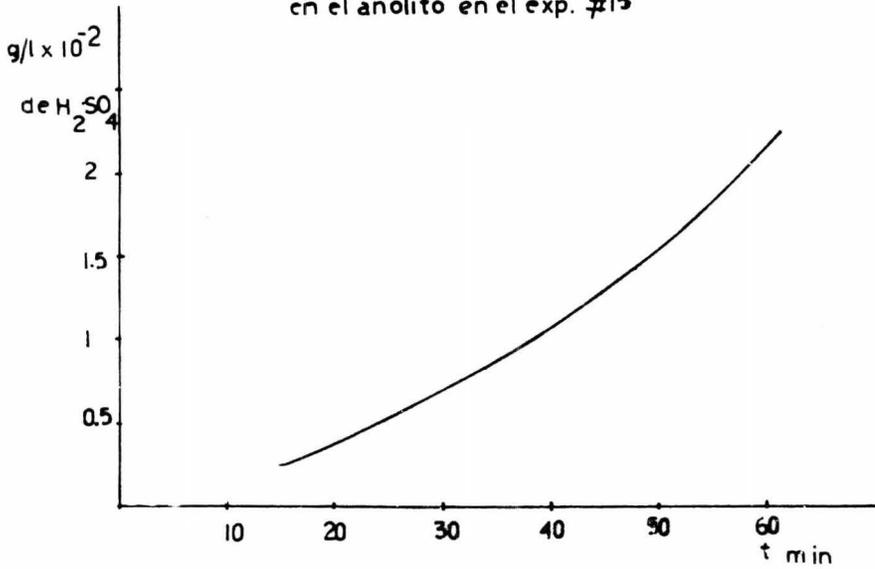
Observaciones:

Color:	NaOH incoloro	H_2SO_4 naranja fuerte	Na_2SO amarillo tenue
--------	------------------	---	--

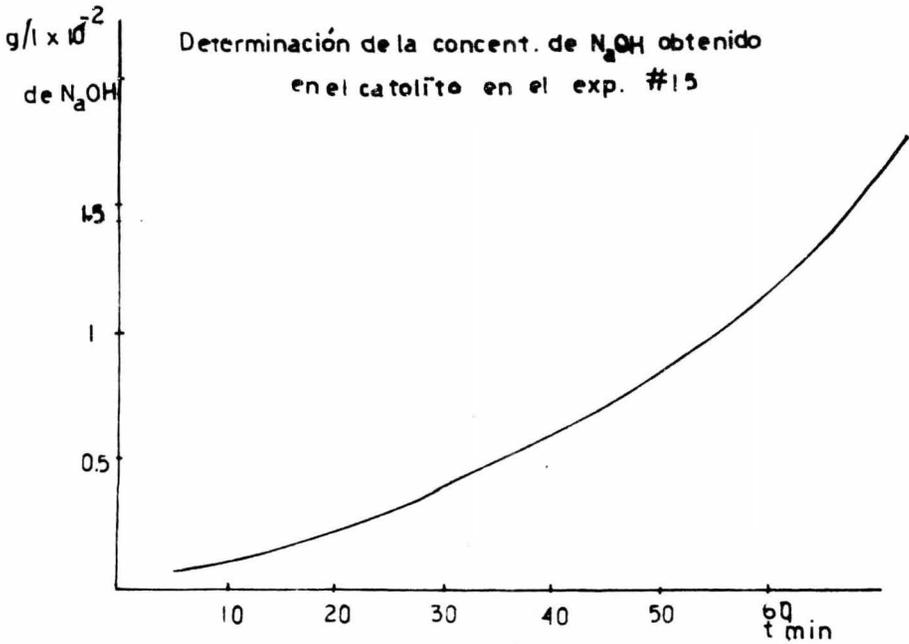
T°C : 39 39 50

Se determinó 0.0660 g/l de Na_2SO_4 residual.

Determinación de la concent. de H_2SO_4 obtenido
en el ánodo en el exp. #15



Determinación de la concent. de NaOH obtenido
en el cátodo en el exp. #15



EXPERIMENTO # 16

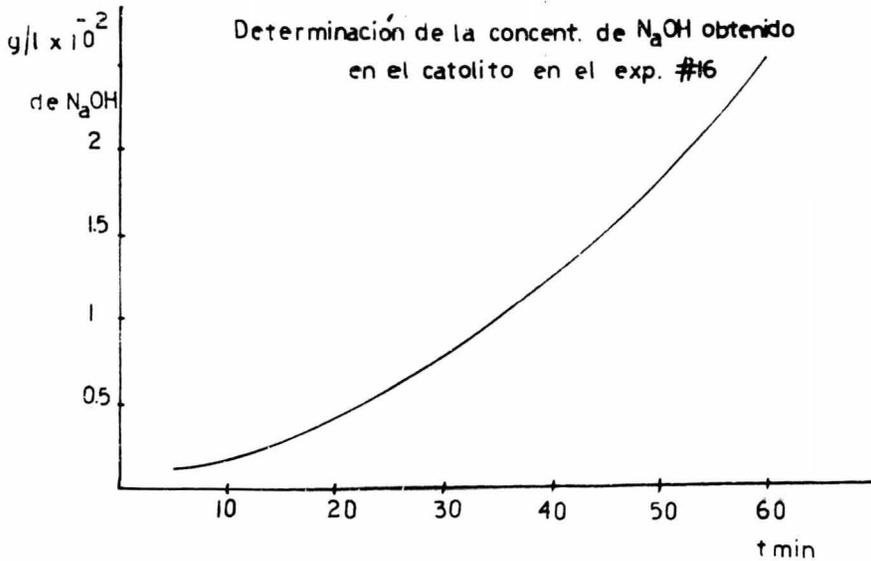
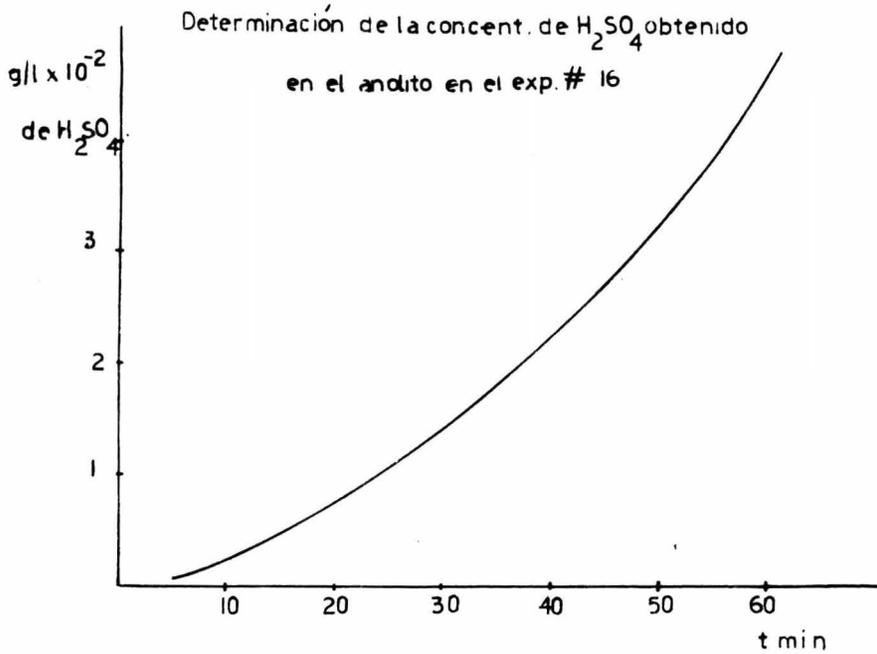
Concentración de Na_2SO_4 = 2% en peso; Voltaje = 100 volts.

M #	T min	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0.5	0.0755	0.1064
2	10	1.0	0.151	0.1596
3	15	2.0	0.4530	0.266
4	20	2.5	0.755	0.3724
5	25	3.5	1.057	0.5852
6	30	4.5	1.661	0.9044
7	45	4.5	3.161	1.915
8	60	5.0	4.68	2.6
9	75	6.0	5.28	2.76

Observaciones:

Color:	NaOH incoloro	H_2SO_4 rojo intenso	Na_2SO_4 amarillo claro
T°C	65	69	84

De acuerdo a las condiciones de trabajo en este experimento, se observó que la reacción se inició de una manera rápida y hubo desprendimiento de gas en el compartimiento # 1, # 2, y # 3 es decir, -- O_2 , H_2O y H_2 respectivamente.



EXPERIMENTO # 17

Concentración de Na_2SO_4 = 2% en peso; Voltaje = 120 volts.

M #	T min	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	2	0.2265	0.1596
2	10	3	0.5285	0.3724
3	15	4	0.8305	0.532
4	20	5	1.51	0.9576
5	25	5.5	2.491	1.3832
6	30	5.5	4.228	1.9152
7	45	5.75	5.134	2.394

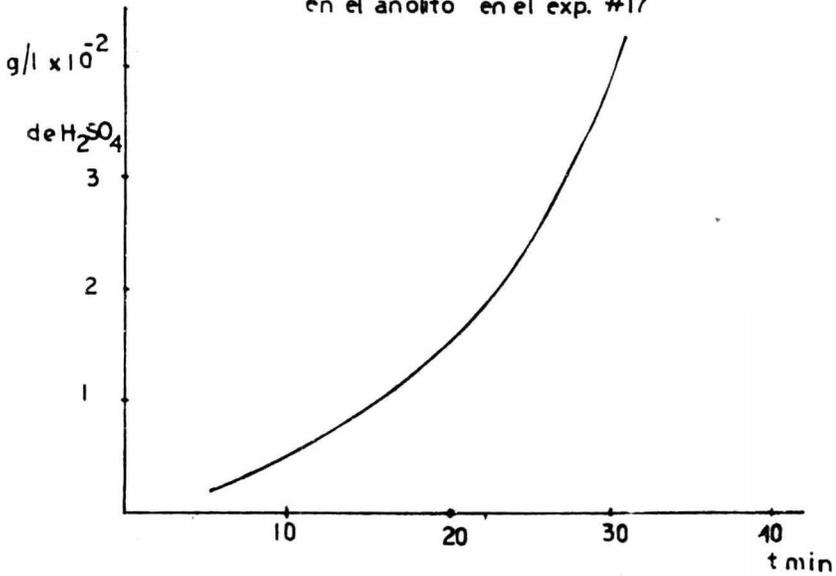
Observaciones:

	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incoloro	rojo-guinda	amarillo-naranja
T°C :	65	68	90

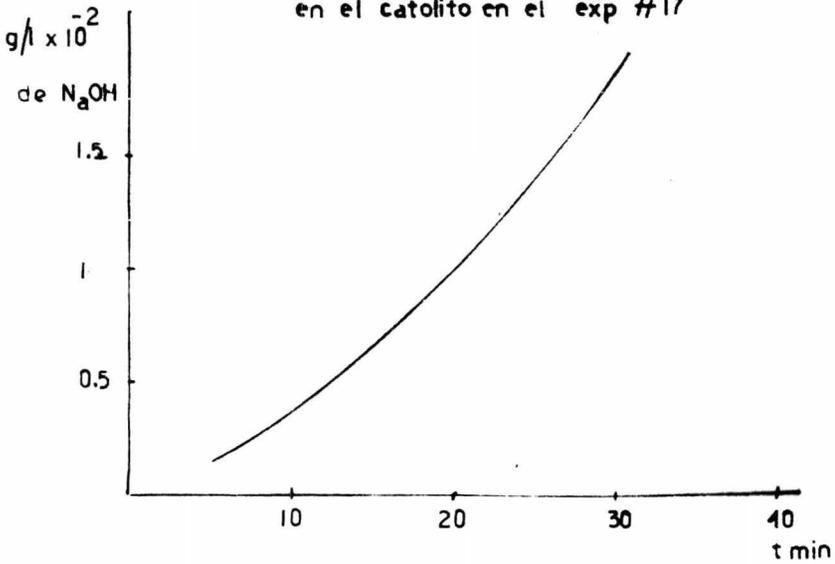
Este experimento sólo duró 45 min., debido a que a partir del dato de $I = 5.75$ amp., éste empezó a descender lo que nos indicaba que los electrodos se polarizaban. Otra observación fue que la solución de Na_2SO_4 alcanzó su punto de ebullición.

Se determinó 0.0362 g/l de Na_2SO_4 residual.

Determinación de la concent. de H_2SO_4 obtenido
en el anólito en el exp. #17



Determinación de la concent de NaOH obtenido
en el católito en el exp #17



EXPERIMENTO # 18

Concentración de $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\%$ en peso; Voltaje = 140 volts.

M #	T min	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	3.5	0.5285	0.3192
2	10	5.5	1.057	0.6384
3	15	7.0	2.416	1.33
4	20	7.5	3.32	1.596
5	25	7.0	4.379	2.0216
6	30	6.75	5.385	2.3408

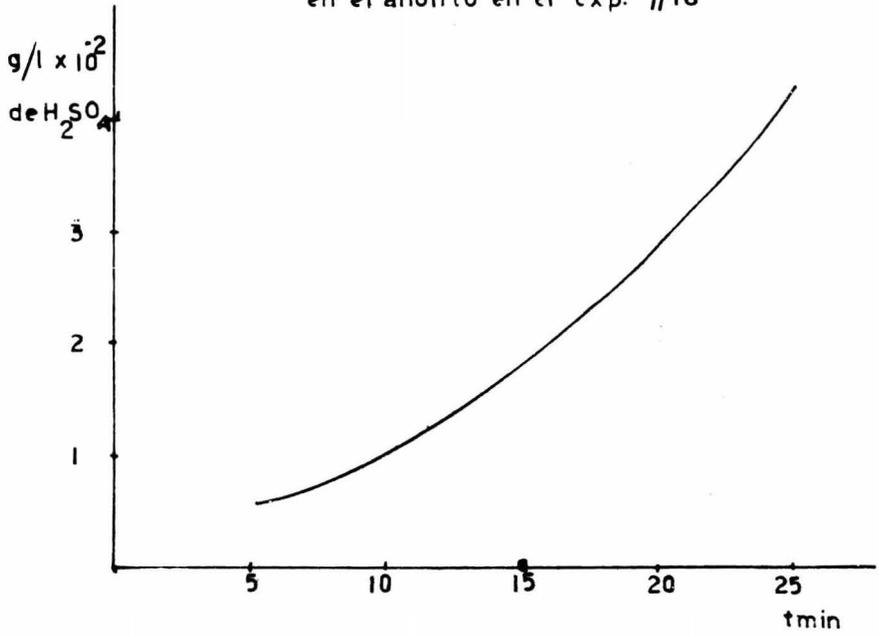
Observaciones:

	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incoloro	rojo-guinda	naranja
T°C :	72	74	90

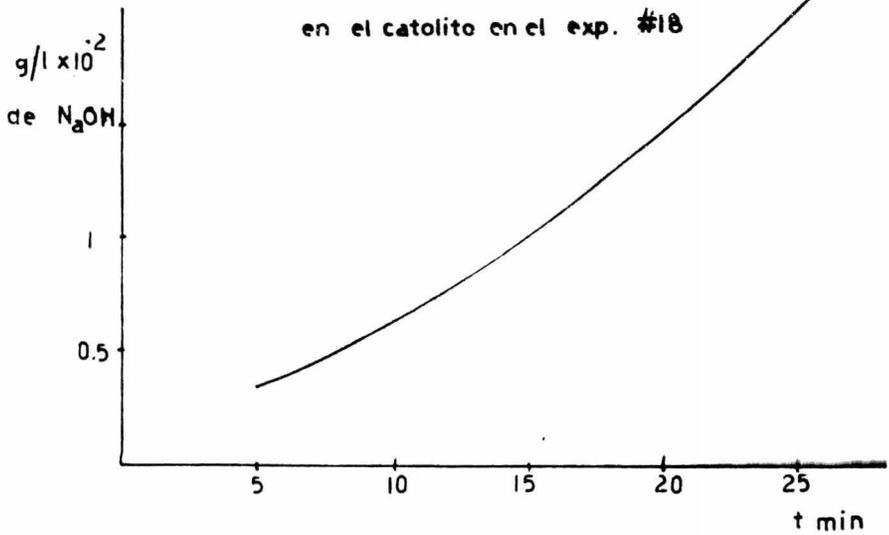
Se determinó 0.05249 g/l de Na_2SO_4 residual.

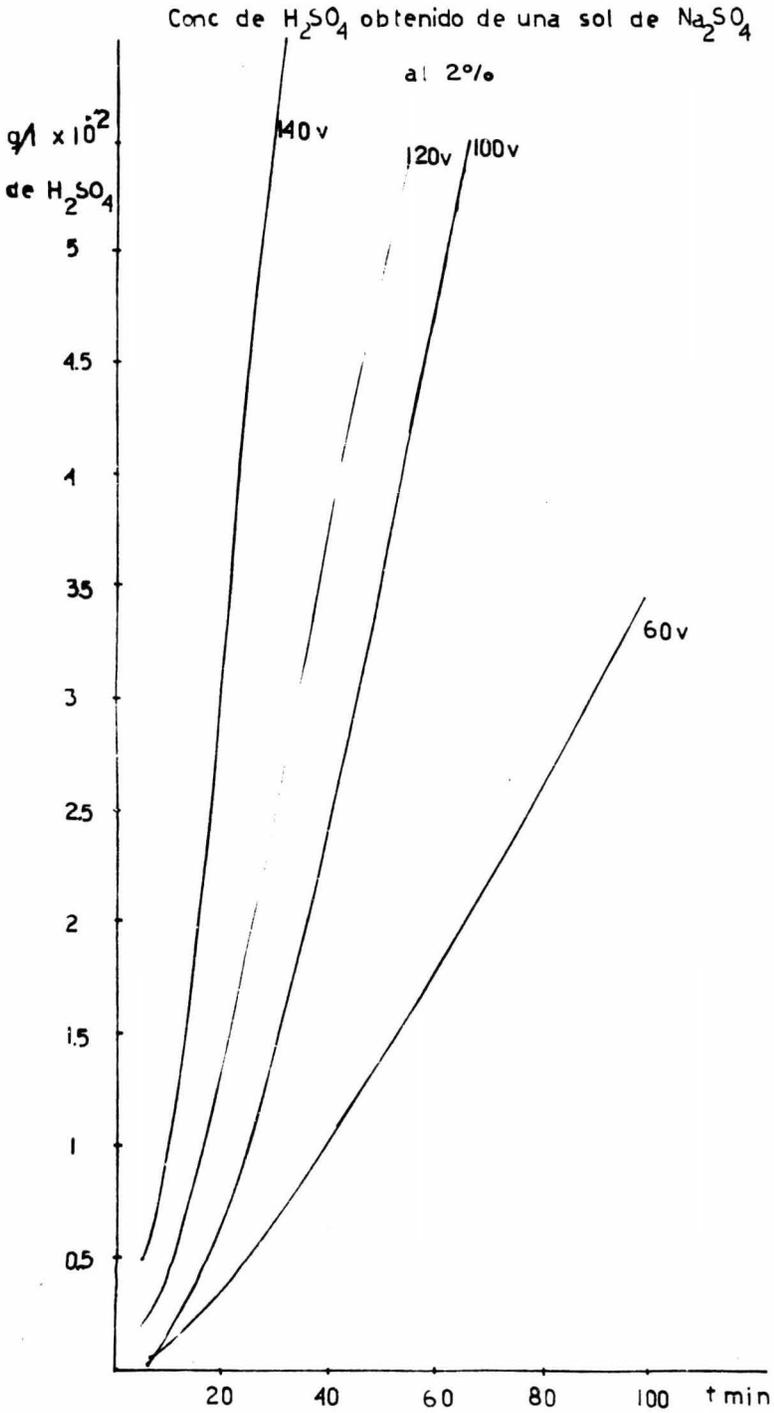
Durante los primeros 20-25 min, de reacción, la solución de Na_2SO_4 alcanzó el punto de ebullición, e inmediatamente la intensidad de corriente empezó a descender, lo que indica que los electrodos se polarizan. Otro punto importante, es que el electrodo que se encontraba en la celda donde se forma el ácido se ataca, lo que trae como consecuencia que la concentración de ácido sea menor.

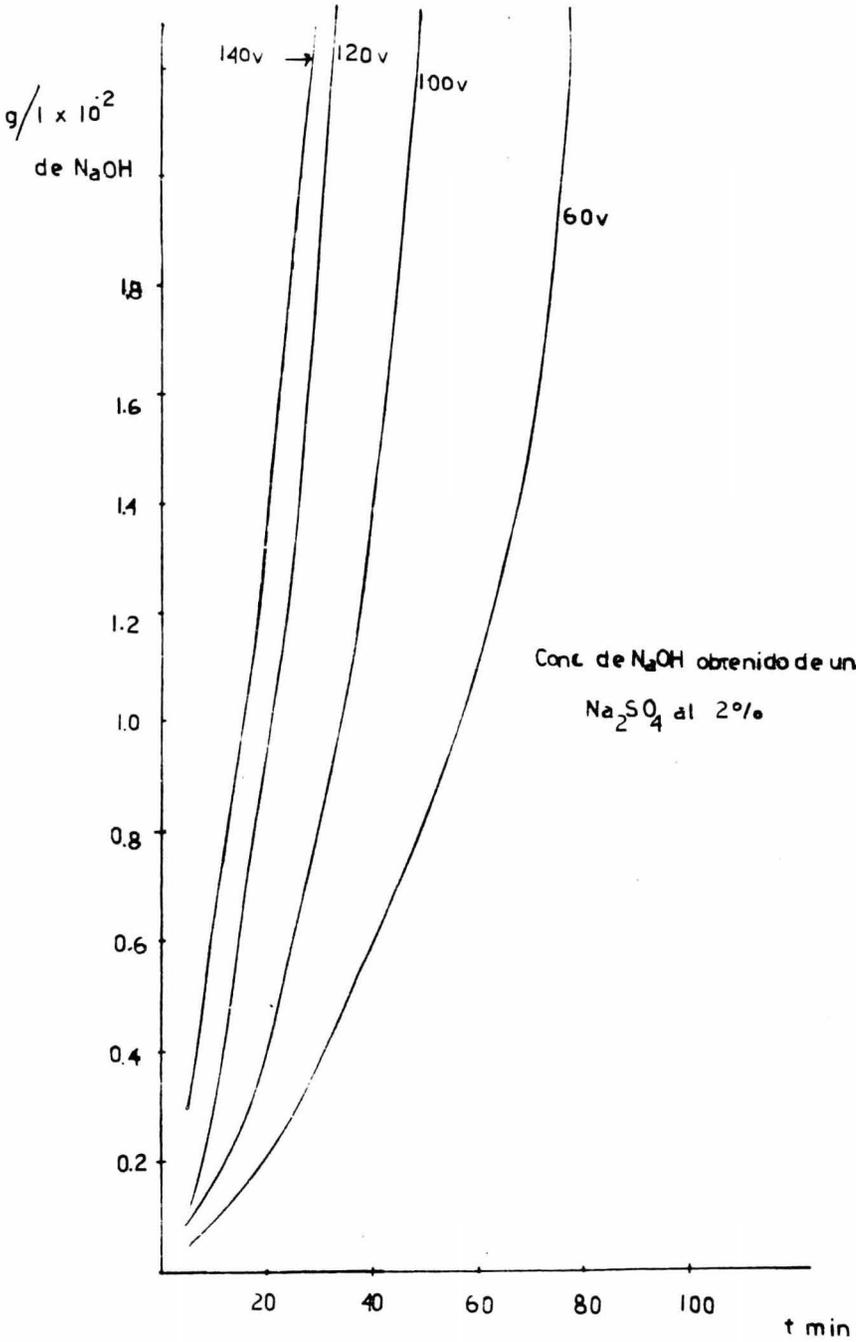
Determinación de la conc. de H_2SO_4 obtenido
en el anolito en el exp. #18



Determinación de la conc. de NaOH obtenido
en el catolito en el exp. #18







EXPERIMENTO # 19

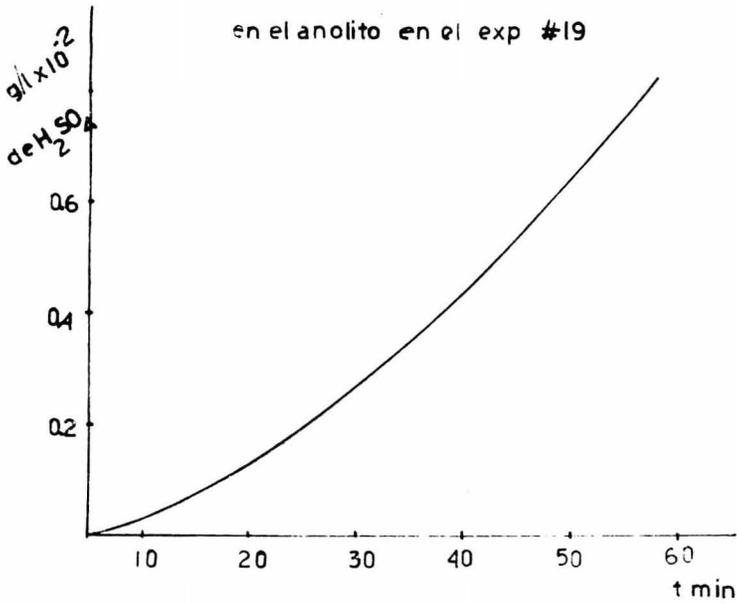
Concentración de Na_2SO_4 = 5% en peso; Voltaje - 60 volts.

M #	T min	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo. de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0	0.0755	0.0532
2	10	0.5	0.302	0.064
3	15	1.5	0.755	0.1596
4	20	2.0	1.208	0.2660
5	25	2.75	2.03	0.4256
6	30	3.5	4.22	0.532
7	45	5.5	6.719	2.0216
8	60	6.5	9.06	3.724
9	75	6.75	11.325	5.422
10	90	7.0		5.236

Observaciones:

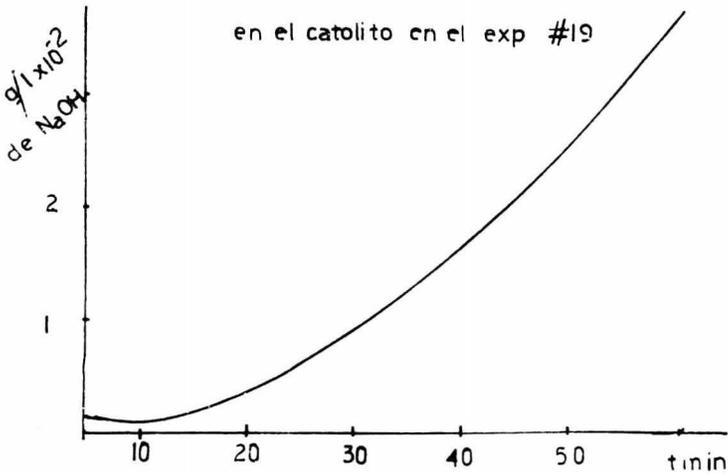
	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incoloro	rojo-guinda	amarillo claro
T°C :	68	69	87

Determinación de la conc. de H_2SO_4 obtenido
en el anolito en el exp #19



Determinación de la conc. de $NaOH$ obtenido

en el catolito en el exp #19



EXPERIMENTO # 20

Concentración de Na_2SO_4 = 5% en peso; Voltaje = 100 volts

M #	T min	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l. x 10^{-2}	Contdo de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0.75	0.151	0.1596
2	10	2.5	0.5285	0.266
3	15	4.0	1.057	0.4788
4	20	6.75	1.802	0.8512
5	25	8.5	3.020	1.5428
6	30	11.75	4.832	2.553
7	45	11.5	11.325	4.362
8	60	11.0	12.533	5.832

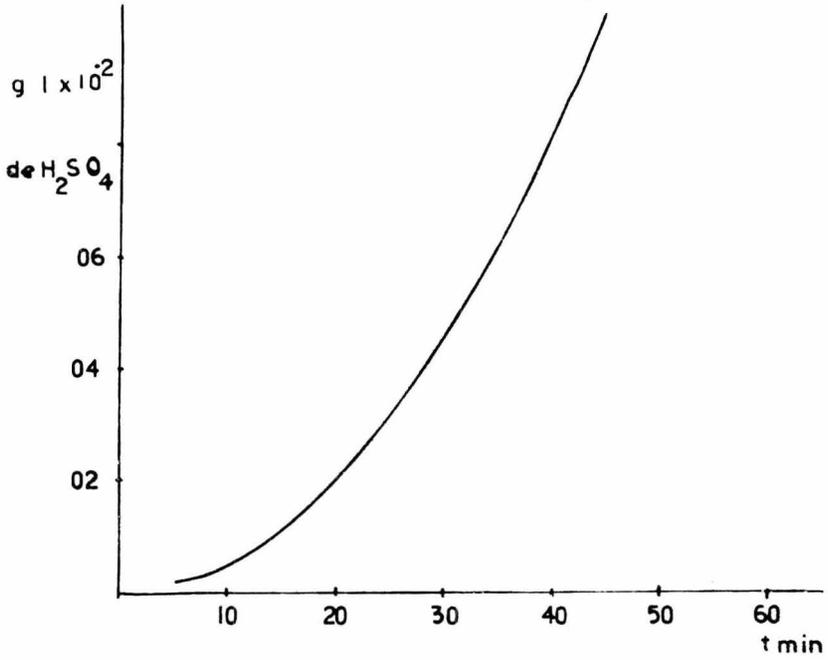
Observaciones:

	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incoloro	guinda	naranja fuerte
T°C:	80	85	92

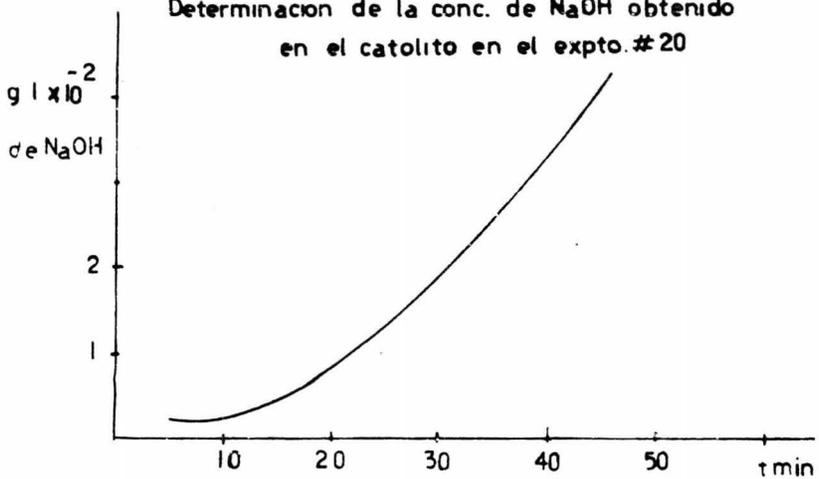
Se determinó 0.0439 g/l de Na_2SO_4 residual.

De la misma manera que en el experimento # 18, la solución de Na_2SO_4 alcanzó su punto de ebullición, pero inmediatamente la intensidad de corriente empezó a descender. En la celda que contiene la solución de Na_2SO_4 , se formó un precipitado de color rojizo.

Determinación de la conc. de H_2SO_4 obtenido
en el anolito en el expto. # 20



Determinación de la conc. de $NaOH$ obtenido
en el catolito en el expto. # 20



EXPERIMENTO # 21

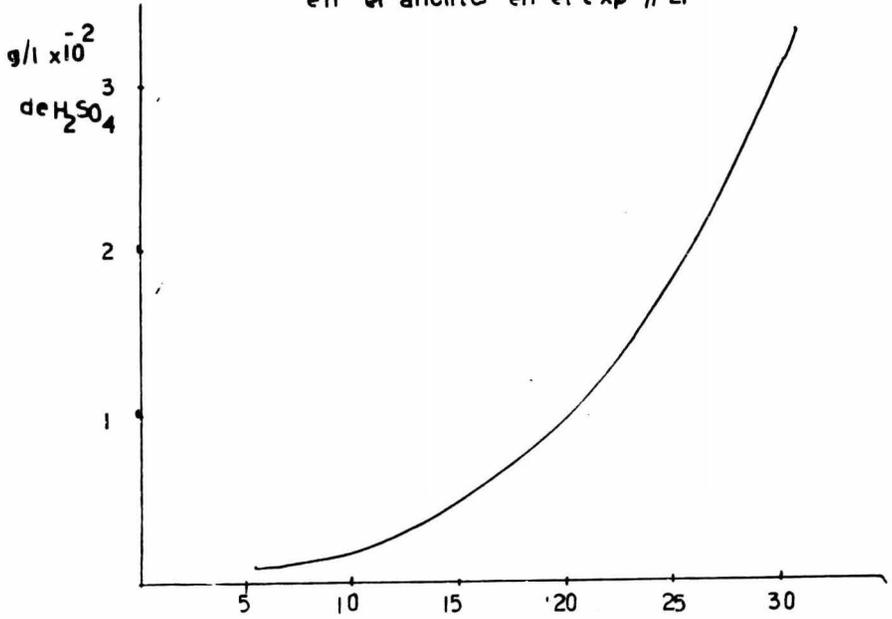
Concentración de Na_2SO_4 = 5% en peso; Voltaje = 120 volts

M #	T min	I amperes	Contdo de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0.5	0.0755	0.1064
2	10	0.75	0.151	0.3192
3	15	2.75	0.453	0.5852
4	20	8.5	1.1325	1.0108
5	25	10.5	1.963	1.8
6	30	12.5	3.624	1.91

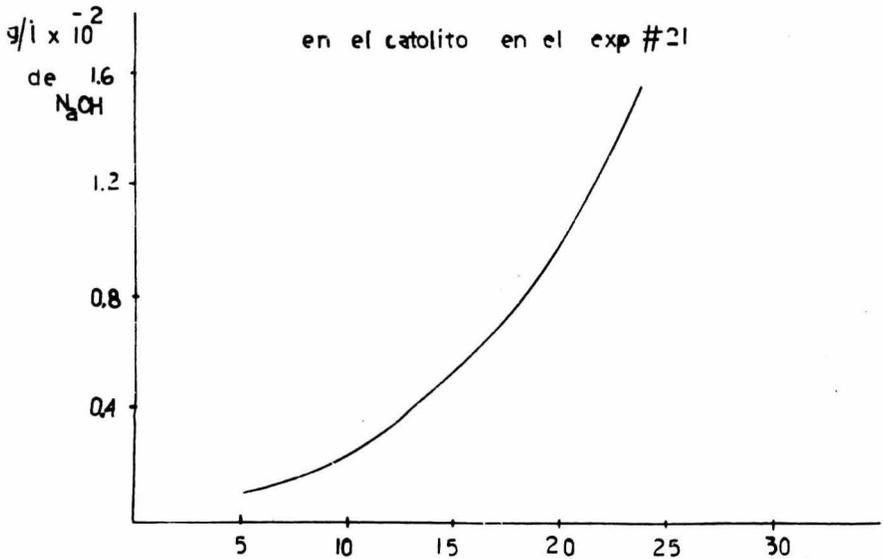
Observaciones:

	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incoloro	guinda	naranja
T°C :	61	60	71

Determinación de la conc de H_2SO_4 obtenido
en el ánodo en el exp #21



Determinación de la conc de $NaOH$ obtenido
en el cátodo en el exp #21



EXPERIMENTO # 22

Concentración de Na_2SO_4 = 5% en peso; Voltaje = 140 volts

M #	T min	I amperes	Contdo. de H_2SO_4 g/l x 10^{-2}	Contdo de NaOH g/l x 10^{-2}
1	5	0.5	0.0905	0.0532
2	10	2.5	0.5285	0.2128
3	15	6.0	1.359	0.4788
4	20	10.0	9.815	0.9576

Observaciones:

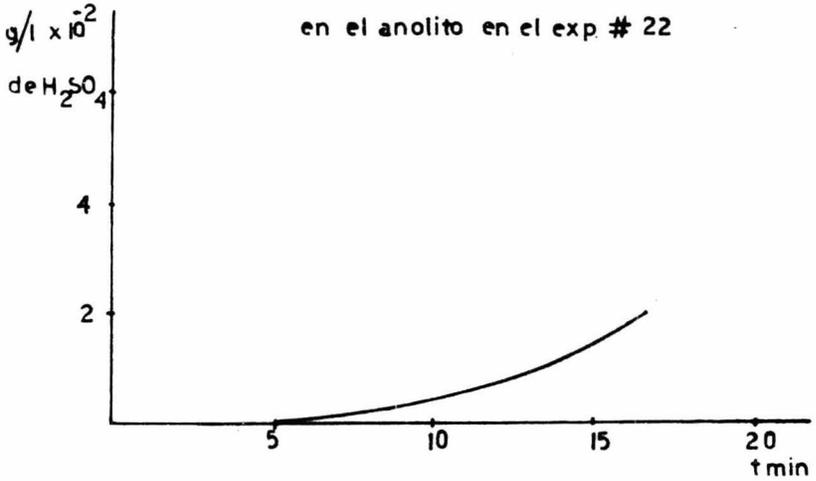
	NaOH	H_2SO_4	Na_2SO_4
Color:	incoloro	naranja fuerte	amarillo fuerte
T°C :	52	54	61

Se determinó 0.0148 g/l de Na_2SO_4 residual.

En este experimento solamente se tomaron 4 muestras, ya que la intensidad de corriente subió rápidamente. Podemos decir que mientras sea mayor la concentración del Na_2SO_4 , mayor la distancia entre electrodos-membrana, mayor será el aumento de intensidad y la reacción en ambas celdas se efectúa más rápidamente y en consecuencia mayor es la formación de ácido y de álcali.

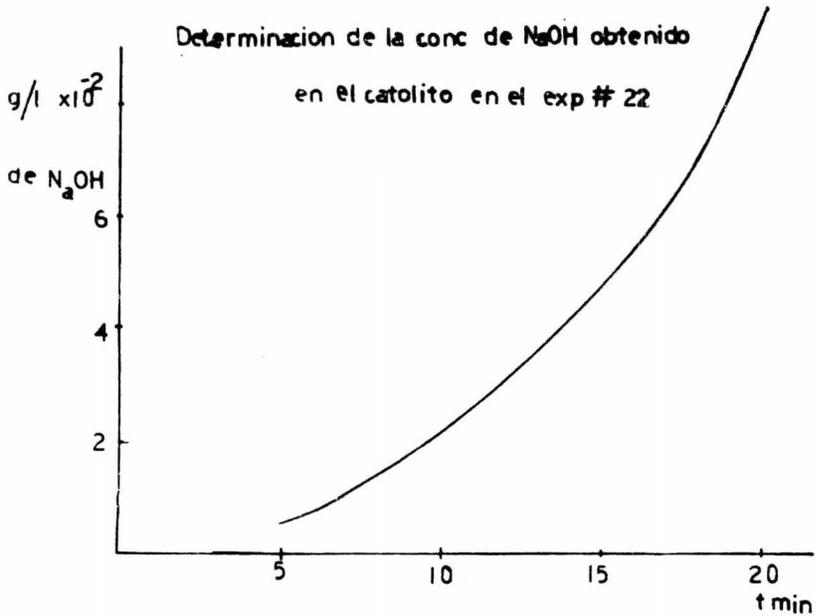
Determinación de la conc. de H_2SO_4 obtenido

en el anolito en el exp # 22

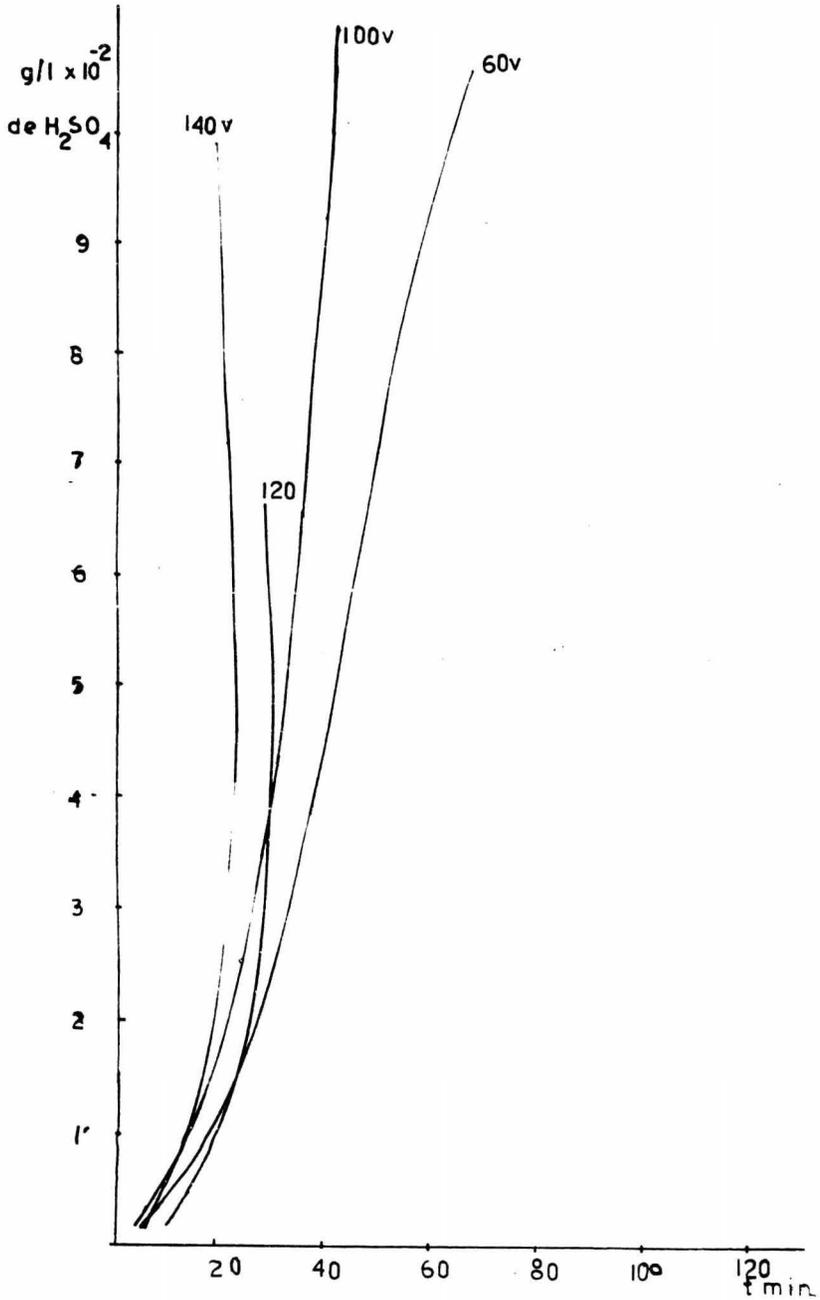


Determinación de la conc de $NaOH$ obtenido

en el catolito en el exp # 22

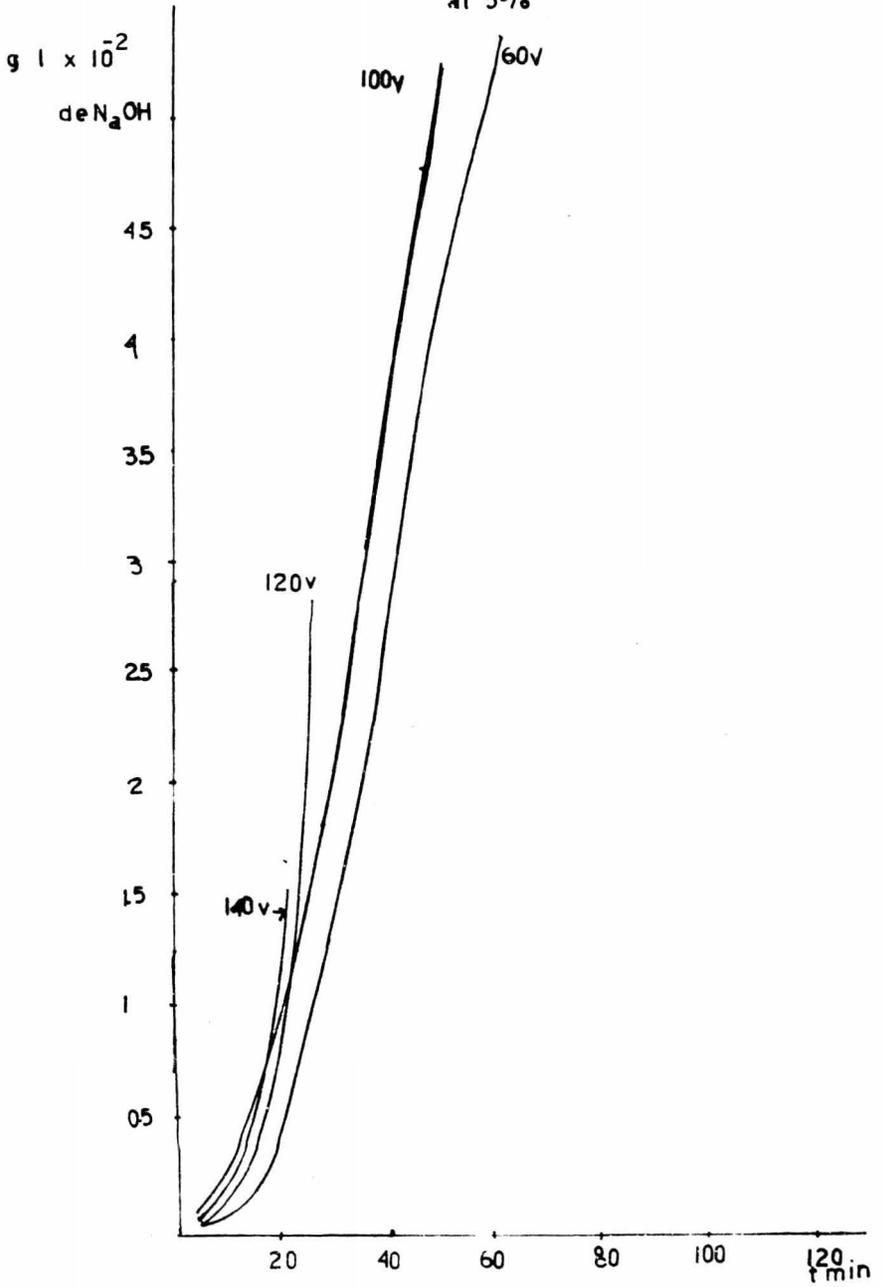


Conc de H_2SO_4 obtenido de una sol de Na_2SO_4
al 5%



Conc de NaOH obtenido de una sol de Na_2SO_4

al 5%



CAPITULO IV

CONCLUSIONES Y RESULTADOS

IV-1.- OBSERVACIONES.

Por lo expuesto anteriormente se puede observar que:

En todos los experimentos, la electrodiálisis se efectúa partiendo de una concentración constante (ya sea 2%, 5%, ó 10%) de sulfato de sodio, lo cual nos permite observar así, la variación - que sufre la solución de Na_2SO_4 con el aumento o disminución del - voltaje aplicado, teniendo en cuenta también la distancia entre -- electrodos y membranas.

Los residuos obtenidos en la celda " 2 " (Fig. 3.1) son el -- resultado de la sulfatación que provoca el desprendimiento del ma- terial activo dentro de la celda misma.

IV-2.- CONCLUSIONES.

La recuperación de los reactivos H_2SO_4 e $NaOH$ por el método de electrodiálisis utilizando membranas de hule microporoso es de bastante utilidad, ya que se recuperan cantidades apreciables de ambos reactivos.

Las condiciones óptimas que se encontraron fueron:

Voltaje: 140 volts.

Concentración: 10% en peso

Tiempo de reacc: 120 min. sin modificar la distancia --
entre electrodos y membranas.

Cuando se hace la modificación, se observa mayor recuperación de reactivo en un tiempo más corto de reacción pero con la desventaja de que los electrodos se polarizan y esto ocasiona una disminución en la intensidad de corriente.

IV-3.- RESULTADOS.

Observando las tablas que contienen los datos obtenidos en cada uno de los experimentos y las gráficas correspondientes a la recuperación de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio con respecto al tiempo, tenemos los siguientes resultados comparativos.

Concentración de Na_2SO_4 al 2% en peso.

Voltaje. (volts)	60	100	120	140
Tiempo de duración del exp. (min.)	120	120	120	120
Intervalo de intensidad aprox. (amperes)	0-0.5	0-1.5	0-1.5	0-3.0
Contdo. de H_2SO_4 (g/l x 10^{-2}) en el anolito.	.302	.755	0.604	1.66
Contdo. de NaOH (g/l x 10^{-2}) en el catolito.	.159	.425	.319	1.01
Na_2SO_4 residual. (g/l x 10^{-2})	3.545		6.60	4.39
T_f de H_2SO_4 ($^{\circ}\text{C}$)	21	33	34	31
T_f de NaOH	21	35	37	30
T_f de Na_2SO_4	21	37	34	28

Concentración de Na_2SO_4 al 5% en peso.

Voltaje. (volts)	60	80	100	120	140
tiempo de duración del exp. (min.)	120	120	120	75	60
Intervalo de inten sidad aprox. (amperes)	0-1	0.25-1	0-4.7	0.25-4.5	.25-6.5
Contdo. de H_2SO_4 en el catolito ($\text{g/l} \times 10^{-2}$)	0.755	0.453	1.96	1.81	2.11
Contdo. de NaOH en el catolito. ($\text{g/l} \times 10^{-2}$)	0.479	0.319	1.06	.0.957	0.957
Na_2SO_4 residual ($\text{g/l} \times 10^{-2}$)					
T_f de H_2SO_4	31	37	48	54	63
T_f de NaOH	30	34	50	52	67
T_f de Na_2SO_4	28	35	52	54	65

Concentración de Na_2SO_4 al 10% en peso.

Voltaje. (volts)	60	80	100	120	140
Tiempo de duración del exp. (min.)	120	105	120	60	60
Intervalo de intensidad aprox. (amperes)	0-0.75	0-4	0-3.5	0-7	0-9.5
Contdo. de H_2SO_4 en el anolito ($\text{g/l} \times 10^{-2}$)	0.377	2.41	1.96	2.56	2.49
Contdo. de NaOH en el catolito ($\text{g/l} \times 10^{-2}$)	0.319	1.33	1.27	1.22	1.27
Na_2SO_4 residual ($\text{g/l} \times 10^{-2}$)		1.418	4.39	4.67	5.24
T_f de H_2SO_4 ($^{\circ}\text{C}$)	37	49	58	63	79
T_f de NaOH	34	45	62	67	80
T_f de Na_2SO_4	34	45	50	55	63

Los siguientes son los resultados de los experimentos cuando se modifica la distancia entre electrodos y membrana.

Concentración de Na_2SO_4 al 2% en peso

Voltaje (volts)	60	100	120	140
Tiempo de duración del exp. (min.)	75	75	45	30
Intervalo de Intensidad (amperes)	0.25-2	0.5-6	2.5-7.5	3.5-6.7
Contdo. de H_2SO_4 en el anolito ($\text{g/l} \times 10^2$)	3.02	5.28	5.13	5.38
Contdo. de NaOH en el catolito. ($\text{g/l} \times 10^2$)	2.18	2.76	2.39	2.34
Na_2SO_4 residual ($\text{g/l} \times 10^{-2}$)	6.60		3.62	5.25
T_f de H_2SO_4	39	69	68	74
T_f de NaOH	39	65	65	72
T_f de Na_2SO_4	50	84	90	90

Concentración de Na_2SO_4 al 5 % en peso.

Voltaje (volts)	60	100	120	140
Tiempo de duración del exp. (min.)	90	60	30	20
Intervalo de intensidad aprox. (amperes)	0-7	0.75-11	.5-12.5	.5-10
Contdo. de H_2SO_4 en el anolito ($\text{g/l} \times 10^{-2}$)	11.32	12.53	3.62	9.81
Contdo. de NaOH en el catolito ($\text{g/l} \times 10^{-2}$)	5.23	5.83	1.91	0.957
Na_2SO_4 residual ($\text{g/l} \times 10^{-2}$)		4.39	1.44	1.48
T_f de H_2SO_4 ($^{\circ}\text{C}$)	69	85	60	54
T_f de NaOH	68	80	61	52
T_f de Na_2SO_4	87	92	71	61

Los resultados experimentales obtenidos, se pueden resumir en los siguientes puntos:

1ª).- Por lo que se refiere a las pruebas realizadas para cada una de las diferentes concentraciones del sulfato de sodio (2%, 5%, y 10% en peso), podemos concluir que las curvas que se obtienen al trazar el contenido de ácido sulfúrico en el anolito con respecto al tiempo, y el contenido de hidróxido de sodio con respecto al tiempo son muy semejantes, observándose que la recuperación de ambos reactivos aumenta conforme aumenta el tiempo de reacción.

Esto es en cuanto se refiere a las pruebas realizadas sin modificar la distancia electrodos-membranas.

Ahora bien, cuando se hace la modificación de distancia, éstas curvas van a ascender en forma rápida lo que nos indica que la recuperación de reactivos es más rápida.

2ª).- La intensidad de corriente alcanzada durante las reacciones electroquímicas va aumentando en relación al aumento de concentración del sulfato de sodio y al aumento de voltaje aplicado, es decir, conforme aumenta el voltaje y la concentración, la intensidad va aumentando gradualmente en un tiempo de reacción relativamente cor

to lo cual podemos confirmarlo con los datos obtenidos en los experimentos del # 1 al # 22.

- 3^a).- En cuanto al voltaje aplicado en cada operación, éste se mantiene aproximadamente constante en todos los casos, lo que da como consecuencia que la intensidad de corriente sea variable.
- 4^a).- Ahora bien, durante los experimentos realizados se observó que a medida que aumenta la concentración del sulfato de sodio y el voltaje mismo, al finalizar el experimento se forma una acumulación mayor de precipitado en la parte II de la celda electrodiálítica. (Fig. 3.1).
- 5^a).- Con lo que respecta a la temperatura final de cada experimento se puede afirmar que ésta aumenta conforme aumenta el voltaje aplicado y a la concentración del sulfato de sodio, es decir está en función directa con la concentración y el voltaje.

Esto es cuando la distancia entre electrodos y membrana es la inicial.

Cuando la distancia entre electrodos y membrana se modifica, el aumento de temperatura es mucho mayor alcanzándose hasta un máximo de 92°C, lo cual nos indica que mientras más cerca estén los electrodos, el área de transferencia de calor será menor y en consecuencia la-

temperatura aumenta más rápidamente.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Elementos de Electroquímica Formativa.
Villarreal Domínguez, Enrique.
Edit. México, D.F., 1969.
Edit. Limusa-Wiley.
- 2.- Fuentes Electroquímicas de Corriente.
Villarreal Domínguez, Enrique.
Edit. Limusa-Wiley.
México, D.F., 1971.
- 3.- Tratado de Química Física.
Glasstone Samuel.
Edit. Aguilar 1968.
- 4.- The Encyclopedia of Electrochemistry.
Hampel, Clifford, A.
Reinhold Publishing Corporation.
New York. 1964.
- 5.- Enciclopedia de Tecnología Química.
Kirk Othmer.
Edit. U.T.E.H.A.
Vol. # 6, México, 1962.
- 6.- Análisis Químico Cuantitativo.
Orozco Fernando.
Edit. Porrúa, S.A.
México, D.F.
- 7.- Physicochemical Analysis
Yuri Lyallkov
Mir. Publishers. Moscow, 1968.
Traslated from the russian by David Sobolev.

8.- Chemical Abstract.

Las siguientes citas bibliográficas son las más relevantes de una serie de ellas consultadas:

- | | | | |
|--------------|------|---------------|------|
| - 56,4124a, | 1962 | - 63,7649g, | 1965 |
| - 56,8048i, | 1962 | - 66,119190q, | 1967 |
| - 56,12346c, | 1962 | - 66,119191r, | 1967 |
| - 57,2884c, | 1962 | - 66,119192s, | 1967 |
| - 60,12907e | 1964 | - 67,115974w, | 1967 |
| - 61,12675f, | 1964 | - 67,36696d, | 1967 |
| - 61,7742g, | 1964 | - 68,16475y, | 1968 |
| - 61,9171b, | 1964 | - 74,88981z, | 1969 |
| - 61,5230a, | 1964 | - 72,124875v, | 1970 |
| - 61,12675f, | 1964 | - 74,25377u, | 1971 |
| - 62,4910f, | 1965 | - 74,37714q, | 1971 |