



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

2

"METODO DE PRODUCCION DE ALUMINATO DE
SODIO POR UNA VIA O METODO ELECTROQUIMICO
(A UN NIVEL LABORATORIO)"

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

"INGENIERIA DE PROCESOS"

P R E S E N T A

LUIS EDUARDO GARCIA CASTILLO



DIRECTOR DE LA TESIS: DR. SERGIO TREJO MARTINEZ

MEXICO, D. F.



1999



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
Director General de la Administración Escolar
Presente.

AT'N: Lic. Antonio Díaz García
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.

Me es grato informarle que el alumno IQ LUIS EDUARDO GARCÍA CASTILLO presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Joan Genescá Llongueras
Primer Vocal	Dr. Francisco Javier Garfías Vázquez
Secretario:	Dr. José Antonio Barrera Godínez
Primer Suplente:	Dr. Mauro Cruz Morales
Segundo Suplente:	M. en C. Jaime Noriega Bernechea

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 22 de junio de 1998.

El Director

Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
*ggm.

Agradecimientos y dedicatorias

Agradezco al jurado y a mi tutor por haber soportado mi mal español y mi mala redacción, especialmente por haber tenido la confianza y la infinita paciencia en las correcciones de este trabajo. También, a todas la personas de la División de Posgrado de la Facultad de Química por haberme dado la confianza, seguridad y fe en mí.

Agradezco al CONACYT por haberme apoyado económicamente mis estudios realizados.

Dedico esta tesis a todos mis papás y mamás.

**Método de producción de aluminato de sodio
por una vía o un método electroquímico
(a un nivel de laboratorio)**

Abstract/Resumen	1
Introducción.	1
Capítulo 1. Generalidades.	
1.1 Descripción.	3
1.2 Formas de obtención del aluminato de sodio.	3
1.3 Usos potenciales y algunas formas de empleo.	4
1.4 Justificación económica.	5
1.5 Realización industrial.	7
1.5.1 Proceso Bayer.	7
1.5.2 Procedimientos empleados en combinación con el proceso Bayer.	10
1.5.2.1 Procedimiento de Deville-Pechney.	10
1.5.2.2 Procedimiento Vereint Aluminum Werke.	10
1.5.2.3 Procedimiento de aluminato de calcio.	11
1.5.2.4 Procedimientos electrolíticos.	11
1.5.2.5 Procedimientos ácidos.	11
1.6 Objetivos y alcances.	12
Capítulo 2. Desarrollo Experimental.	
2.1 Experimentación.	13
2.2 Materiales y equipo.	13
2.3 Secuencia experimental.	14
2.4 Balance de energía y potencial eléctrico.	17
2.5 Tratamiento de los productos.	20
2.6 Estabilización física de los productos.	21
2.7 Caracterización del electrodo.	22
Capítulo 3. Resultados y discusión.	
3.1 Resultados del barrido de potencial.	23
3.1.1 Electrólisis catódicas y anódicas.	23
3.1.2 Determinación del potencial de trabajo.	24
3.2 Proceso anódico.	27
3.3 Proceso catódico.	29

3.3.1 Reacciones químicas en el catolito sobre el cátodo.	29
3.3.2 Balances de energía y de potencial eléctrico.	33
3.4 Caracterización de los productos.	36
3.4.1 Análisis elemental de los productos.	36
3.4.2 Espectroscopia de difracción de rayos X.	37
3.4.3 Pureza del aluminato de sodio.	38
3.4.4 Estabilización del aluminato de sodio.	38
3.4.5 Síntesis de la sodalita.	38
3.4.6 Ensayos con la mezcla sólida.	39
3.4.7 Ensayos a los liques.	39
3.5 Cinética del proceso catódico.	41
3.5.1 El modelo.	41
3.5.2 Modelación cinética pseudohomogenea	46
3.5.3 Modelación matemática o estadística	53
3.5.4 Resumen de modelos	59
3.6 Caracterización del electrodo.	59
3.6.1 Caracterización de la película.	61
3.6.2 Erosión de la película por aumento de los cloruros.	63
3.6.3 Erosión de la película por aumento de la agitación.	64
3.6.2 Erosión de la película por aumento de la temperatura.	67
Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones.	63
Bibliografía.	80
Apéndice i.	73
Apéndice ii.	76
Apéndice iii.	80
Apéndice iv.	81
Apéndice v.	83
Apéndice vi.	85

Resumen

En este trabajo se presenta una propuesta para sintetizar aluminato de sodio por vía electroquímica, a partir de material reciclable y medios más accesibles. Este químico se utiliza como floculante en el tratamiento de aguas residuales y para la elaboración de catalizadores como soporte intermetálico.

Para obtener el aluminato de sodio se determinaron condiciones razonablemente adecuadas, y se hace una propuesta de un mecanismo efectivo para su síntesis, así como la caracterización del producto y del sistema. También se buscaron condiciones y un químico estabilizador que evitara la descomposición del químico obtenido.

Se estudió la cinética de formación del aluminato de sodio, y se plantearon tres tipos de modelos:

El primer modelo plantea un esquema reaccionante que es una combinación de una reacción electroquímica y dos reacciones heterogéneas, se calcularon las constantes cinéticas necesarias.

El segundo plantea un sistema pseudohomogéneo de reacciones consecutivas y el tercer es una modelación matemático estadístico.

Se hizo también una caracterización del electrodo de aluminio para determinar condiciones favorables a la síntesis.

Abstract

This work presents another way to produce sodium aluminate by an electrochemical process. It was starting from recycling materials and accessible media. This chemical is being used as a flocculating substance in wastewater treatment and for the catalyst's elaboration as an intermetallic bearing.

The experimental and reasonable conditions were determined to obtain the sodium aluminate and intended a proposal of an effective mechanism for its synthesis. As well as the product and system characterization, it searched treatment conditions and a stabilizer that avoided its decomposition.

It studied the sodium aluminate formation kinetic and it presents three models:

The first model exposes a reactionant scheme which is a combination of one electrochemical and two heterogeneous reactions. The necessary kinetics constants were computed.

The second does a consecutive pseudohomogeneous reaction system and the third is a statistic mathematics model.

Also it had done a characterization of the aluminum electrode, just for finding the best conditions to be performed for the synthesis.

Introducción

Síntesis de aluminatos

En este trabajo se presenta un método alternativo para la síntesis de aluminato de sodio por vía electroquímica, para la recirculación y aprovechamiento del aluminio, proveniente de los desperdicios industriales. La síntesis del aluminato permitirá a futuro:

1. La utilización del aluminato de sodio como agente floculante para el tratamiento de aguas residuales industriales o aguas negras.
2. En la elaboración de soporte de catalizadores como intermetálico.
3. En la elaboración de empaque en columnas de adsorción para la separación de sustancias peligrosas, como cianuros o arseniuros.

Las materias primas a utilizar son: agua; cloruro de sodio; aluminio, cuyo origen es el de botes de bebidas, o de envolturas de alimentos como electrodo de trabajo; dicromato de potasio, como un agente oxidante y un electrodo de grafito.

Existen otras vías alternas de síntesis del aluminato de sodio que son:

1. Los ataques caústicos del aluminio y de minerales tales como la bauxita, gibbsita, diásporo, clinoptinolitas, etc (proceso Bayer).
2. La calcinación o deshidratación consecutiva de los geles de aluminio y polihidróxidos de aluminio.
3. Y métodos electroquímicos que permiten la formación del aluminato de sodio a través de emulsiones o sistemas sol-gel en medios acuosos.

En donde estos procesos mencionados se describen en la sección 1.5

Para llevar a cabo la síntesis electroquímica del aluminato de sodio, se planteó un proceso anódico y un proceso catódico bajo la condición de obtener un alto rendimiento, con un consumo moderado de energía eléctrica, y se describe en la sección 2, parte experimental de éste trabajo.

Posteriormente, a los productos de las electrólisis se les realizó la caracterización por técnicas de rayos X (sección 2.4), que a través de estas técnicas, se encontró que el aluminato de sodio se formaba principalmente en el cátodo y no en el ánodo (sección 3.4).

Se determinó que la producción del aluminato de sodio, en el cátodo, se genera indirectamente, a través de la reducción del sodio en la superficie del aluminio. Dado que el sodio se encuentra en medio acuoso reacciona, formando sosa y ésta ataca al electrodo de aluminio, formando así el aluminato de sodio. Se muestra a continuación el siguiente esquema de reacciones:



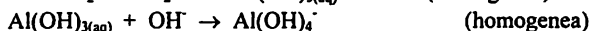
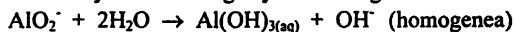
reacción de hidrólisis:

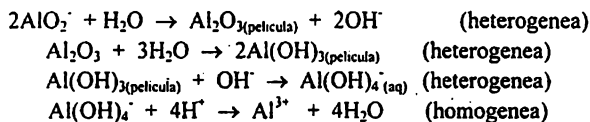


reacción de ataque al electrodo:



El conjunto de reacciones da indicio de un aumento progresivo del pH de la disolución; sin embargo, experimentalmente se encontró que, a partir de 15 minutos, el pH del licor permanece constante, como si se hubiera alcanzado un estado estacionario. Este estado es alcanzado, debido a que el aluminato formado es muy soluble en agua y tiene las siguientes reacciones de hidrólisis:





Al llegar al estado estacionario, se observó que al extraer la placa de aluminio que representa el cátodo, se encontró la formación de una película de apariencia muy homogénea en la superficie sumergida del cátodo de aluminio en el medio reaccionante. Esto condujo a la caracterización del electrodo por medio de una serie de análisis electroquímicos por impedancia. Este método consiste en registrar los cambios sufridos en la polarización del electrodo, al hacer pasar por el una corriente cíclica, con una velocidad angular (frecuencia) variable con un voltaje fijo.

Estos análisis permitieron determinar la estabilidad e influencia de las películas formadas en los electrodos, especialmente porque ellas logran inducir la polarización del sistema reaccionante; es decir, al formarse esta película se incrementa la resistencia en la superficie del electrodo y en el seno de la disolución. Esto requirió el aumento del sobrepotencial. En consecuencia, el sistema se polariza y se detiene del avance de la reacción, que fue observado por el alcance de un estado estacionario.

Con los resultados de la técnica de análisis de impedancias (Sec.2.6 y 3.6) se modeló el sistema en circuitos equivalentes de resistencias, capacitores e inductores en serie y/o en paralelo o combinaciones de ellos. Estos modelos de circuitos equivalentes varían con la temperatura, concentración de cloruros y agitación aplicados. El significado físico de estos circuitos consiste en la formación de estructuras o sitios de coordinación, modelo de circuitos RC(resistencia-capacitor), y la destrucción de éstas, modelos de circuitos RL(resistencia-inductor).

Capítulo I

Generalidades

En éste capítulo se citan y describen algunas formas de obtención del aluminato de sodio, así como su forma de distribución y de uso.

Aluminato de sodio

1.1. Descripción

El aluminato de sodio es un polvo blanco, higroscópico, cuyo punto de fusión esta en $1650 \pm 50^\circ\text{C}$; tiene un peso molecular de 81.97, la composición en porciento de sus elementos es: aluminio 32.90%; sodio 28.06% y oxígeno 39.04%. Este compuesto es muy soluble en agua, sus disoluciones son transparentes y no forman geles cuando el pH de la disolución es mayor de 10. Además, es poco soluble en alcoholes, a menos de que su constante de disociación ácida (pK_a), del alcohol, se encuentre valores por debajo de tres¹.

Aluminato de sodio se conoce con las siguientes formas alotrópicas que le corresponden las fórmulas químicas siguientes:

- a) NaAlO_2
- b) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
- c) $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$
- d) $\text{NaAl}(\text{OH})_4$
- e) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- f) $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Si el aluminato de sodio esta libre de agua, este se destina a la obtención de alúminas; pero si esta en forma de hidróxido o de contener agua, entonces se destina a la formación de geles para la industria farmacéutica.

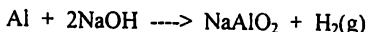
Es un producto que no presenta formas cristalinas, si éste no tiene un tratamiento térmico. Es muy sensible a cambios ácidos, porque éstos inducen la descomposición del aluminato de sodio en alúmina e hidróxido de sodio o carbonatos de sodio. Además, produce soluciones acuosas fuertemente alcalinas y si el de pH de la solución es menor a 10, se tiene la tendencia a formar geles o emulsiones.

1.2 Formas de obtención del aluminato de sodio

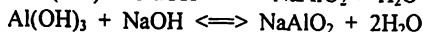
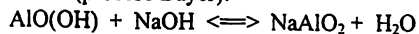
El aluminato de sodio es el producto de una reacción ácido-base de hidróxidos o formas hidratadas de óxidos de aluminio entre sosa (NaOH), carbonato de sodio (Na_2CO_3) y cal anhidra (CaO) o hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). El proceso de mayor utilización es el proceso Bayer. Este se fundamenta en un ataque cáustico a bauxitas, tales como la Bohemita y Gibbsita².

El aluminato de sodio se puede obtener en las siguientes formas:

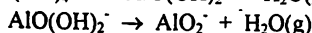
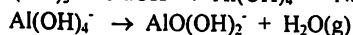
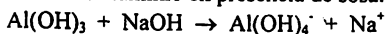
1) Ataque cáustico del aluminio:



2) Ataque cáustico de las bauxitas (proceso Bayer):



3) Deshidratación de los hidróxidos de aluminio en presencia de sosa:

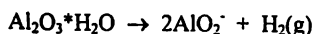


4) Métodos electroquímicos:

4.1) Método de disolución anódica:



4.2) Método de disolución catódica:



Este último método se ha desarrollado en el campo de la corrosión y en la protección o pasivación de superficies metálicas.

1.3 Usos potenciales y algunas formas de empleo

El uso potencial de los aluminatos, es a través de sus licores. El principal proveedor de licores de aluminato en 1996 fue la compañía inglesa Universal Chemicals, que se encuentra en Yardley Road, Kirkby Industrial State, Knowsley Liverpool, U.K.

Estos licores se suministran como materia prima para la síntesis de zeolitas granulares, obtención de alúmina y la generación de soportes catalíticos metálicos. Su formulación se le conoce como licor de 20/20, grado standard. En donde su denominación deriva de los porcentajes nominales de soda y alúmina, que son de un 20% en peso, para ambas partes.

Estos licores se utilizan en la industria despulpadora y blanqueadora del papel. Para esta finalidad, el licor debe encontrarse libre de materia orgánica, dado que ésta promueve la sedimentación y formación de geles. Una forma de estabilizar estos licores y de evitar la carbonatación junto con la precipitación prematura es a través de la adición de haloformos, junto con cloruros al agua. Esto permite que sean almacenados en tanques de plástico o de acero templado por largo tiempo.

Una vez que se ha obtenido el aluminato de sodio o la reacción que involucra la formación del aluminato, éste se destina a la producción de alúmina y de aluminio electrolítico primario. También se destina a la industria de tintas, colorantes y producción de pigmentos cerámicos, principalmente con el dióxido de titanio.

También se utiliza como agente tensoactivo en la industria de los detergentes, además de permitir un gran control en el pH de formulaciones líquidas, es un agente que elimina el silicio de los jabones metálicos. Se utiliza como aditivo en la industria del cemento, al igual que en la

manufactura de vidrios y esmeriles o abrasivos. Es ampliamente usada su reacción, como ablandador de aguas duras y como un iniciador de la floculación en el proceso de tratamiento de aguas negras o afluentes ácidos industriales, así como el control del proceso de potabilización del agua³.

En la industria farmacéutica se utiliza ampliamente en la formación y estabilización de geles o emulsiones. Recientemente, los usos del aluminato de sodio se han encaminado hacia la elaboración de zeolitas o intermetálicos con cobre para la elaboración de nuevos catalizadores que permiten la recuperación de productos intermedios en pasos de oxidación o de dehidrodesulfuración de aromáticos.

También el aluminato de sodio se utiliza en el área de sinterización de metales con compositos, en donde la sinterización se realiza cuando: se extiende una película de aluminato/alúmina sobre una superficie (o matriz metálica) de aluminio/titanio, o con cualquier otro metal, que posteriormente es extruida o laminada térmicamente.

Este proceso es utilizado para construir o elaborar los contenedores de combustible nuclear. Estos contenedores soportan altas temperaturas (condiciones críticas), tienen una gran transferencia de calor y sus riesgos de fractura o fatiga prematura son mínimos. Aunque, por seguridad los contenedores se cambian con el combustible nuclear cada seis o siete años de servicio. En México se realiza cada cinco años, en la planta nucleoelectrónica de Laguna Verde⁴.

Además, en materia de aeronáutica, se ha encontrado que los aluminatos de níquel y óxidos de titanio, junto con el aluminio, forman matrices muy resistentes a la abrasión térmica y mecánica, manteniendo en predominio las propiedades que le confieren al aluminio.

1.4 Justificación económica

En México existe el problema de la escasez de minerales ricos en aluminio, fuera de los alumbres. Se ha encontrado en Veracruz y en San Luis Potosí, zonas en donde las arcillas o caolines tienen un contenido considerable de aluminio. Sin embargo, estos yacimientos son muy ricos en sales de sílice, óxidos de silicio, además de tener un alto contenido de sales de flúor, lo que dificulta la realización del proceso Bayer (Sec. 1.5).

Sin embargo, en México a partir de 1982 aumentaron las necesidades de aluminio, óxidos e hidróxidos, esto hizo que las importaciones aumentaran. El volumen de importación de la alúmina fue de 90,012 ton en 1982, en donde el principal abastecedor fue Estados Unidos; y con respecto a otras materias primas, esta importación resultó ser el 11.8% del total de importación de materiales no metálicos. (Fig.I.1).

Se presenta una tabla (I-1), que muestra los volúmenes de importación de bauxita en México⁵, y sus principales abastecedores.

Tabla I-1. Importación de bauxita en México

Año	Toneladas	Abastecedores
1991	4,405	U.S.A., Japón y Brasil
1992	16,088	U.S.A., Reino Unido
1993	19,840	U.S.A., Canadá
1994	13,119	U.S.A.
1995	17,055	U.S.A., Reino Unido
1996	47,714	U.S.A., Reino Unido y Canadá.
1997*	52,028	U.S.A., Reino Unido y Canadá.
1998*	46,547	U.S.A., Reino Unido y Canadá.
1999*	40,892	U.S.A., Reino Unido y Canadá.

*Valores estimados para esos años, según las demandas del país y contratos adquiridos

Las industrias de mayor consumo de bauxita y aluminato de sodio, en nuestro país, son la farmacéutica y la cerámica. Aunque a nivel mundial y nacional se esta generando la necesidad del uso del aluminato de sodio como floculante en el tratamiento de aguas industriales, para eliminación de sustancias peligrosas como cianuros, arseniuros y óxidos de nitrógeno^{3,38}.

A nivel mundial Australia es el principal abastecedor de materias primas relacionadas con el aluminio, óxidos, sulfatos, hidróxidos y principalmente, de aluminato, alúmina y zeolitas. La localización de sus yacimientos de minerales ricos en aluminio, se encuentra al oeste de Australia.

El volumen de Importación fue de 90.012 ton de alúmina

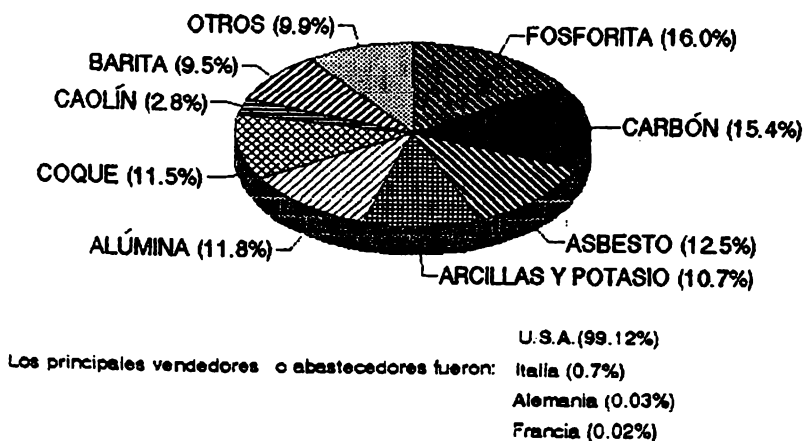


Fig. I-1 Importación de materiales no metálicos en 1982.

La principal utilización de los productos del aluminato consiste en construcción de elementos eléctricos, como aislantes y en la formulación de detergentes y tensoactivos; también, el aluminato se destina como abrasivo. En una escala muy pequeña (casi ínfima), para baterías eléctricas de alta densidad (conductores o aislantes) y celdas de combustible.^{18, 27, 30}

En los años de 1992-93, Australia produjo 7.5 millones de toneladas de productos de aluminato y alúmina, evaluados en \$1.8 billones de dólares. Especialmente la firma de Alcoa y Australian Fused Materials exportan de 10,000 a 20,000 toneladas por año productos y derivados de los aluminatos. La empresa Coogee Chemicals junto con Alcoa lograron mantener un mercado, cuya demanda fue de 270,000 toneladas con flujos de \$45 millones de dólares en 1995.

También como producto muy estimado de los aluminatos son las zeolitas, que tienen una gran demanda como productos de superficie activa, debido a la prohibición del uso de los fosfatos como aditivos en polvos de detergentes. Además de ser más efectivos y más baratos que las resinas de intercambio iónico son también catalizadores en la industria química del petróleo. Aquí los

principales consumidores son Lever & Kitchen y Colgate-Palmolive. cuyas demandas en 1995 fueron de 30.000 toneladas. en donde el principal distribuidor fue Coogee Chemicals y su competidor fue Kwinana Co.

1.5 Realización industrial ^{2,6,7,8,12}

La forma más común de obtener el aluminato de sodio es a través del proceso Bayer. Este proceso está basado en la solubilidad del aluminato de sodio y en los hidratos de alúmina ante las lejías de sosa. Una referencia muy utilizada en este proceso es el RMC, que es una relación molar cáustica de una mol de NaOH por una de Al_2O_3 .

Este proceso se utiliza para la obtención de alúmina a partir del aluminato de sodio, en donde éste es obtenido por de un ataque cáustico de las menas de bauxita.

1.5.1. Proceso Bayer

El proceso Bayer se divide en dos: tipo "Europeo" y tipo "Americano". Esta clasificación se debe principalmente el tipo de bauxitas con que se procesan y por su lugar de origen.

El proceso Bayer o ataque cáustico consiste en las siguientes etapas:

- 1) Molienda, trituración y tamizado de la bauxita.
- 2) Cocimiento y ataque cáustico de la bauxita con NaOH (5-7M). Este paso se lleva a cabo en sistemas a presión. tales como autoclaves.
- 3) Separación del licor obtenido de los lodos formados.
- 4) Evaporación del agua de los licores y precipitación de la mezcla alúmina/aluminato de sodio.

A continuación, se muestra en la tabla I-2, la comparación de la composición de la materia prima (o bauxitas) para ambos procesos.

TABLA I-2. Composición de diferentes bauxitas

Composición de las bauxitas Por ciento en peso de:	Bayer europeo		Bayer americano	
	$Al(OH)_3$	LODOS	$Al(OH)_3$	LODOS
H_2O	11.5-12.5	8.0-10.0	29.0-30.0	10.0
Al_2O_3 TOTAL	53.0-56.0	16.0-20.0	55.0-57.0	20.0-22.0
SiO_2	4.00-7.00	8.00-12.0	2.00-3.00	10.0-12.0
Fe_2O_3	24.0-26.0	40.0-50.0	7.90	36.0-40.0
TiO_2	2.50-3.00	5.50-6.50	2.50-3.00	10.0-11.0
CaO	0.20-0.40	---	0.10	---
Na_2O INSOLUBLE	---	5.00-8.00	---	4.00-5.50
Al_2O_3 ATACABLE	49.0-52.0	---	52.0-55.0	---
MEZCLA: Al_2O_3/Fe_2O_3	2.10-2.30	0.22-2.30	6.00-7.00	0.50-0.60

Una vez que se realizó el ataque cáustico, se procede a la separación de los licores de los lodos. Los rendimientos de la extracción se presentan en la tabla I-3.

TABLA I-3. Rendimientos de la Extracción

Por ciento en peso de la extracción	Bayer europeo	Bayer americano
Extracción de Al_2O_3 referido al licor de aluminato soluble ($Na_2OAl_2O_3$)	95.0-96.0	96.0-98.0
Extracción de Al_2O_3 referido al lodo, mezcla con ferróxido (Al_2O_3/Fe_2O_3)	1.00-1.40	0.35-0.45

Las condiciones de operación se realizan bajo presión. Para estos dos procesos se presentan en la tabla I-4:

TABLA I-4 Condiciones de operación del proceso Bayer ²

Intervalo de temperaturas (°C) para:	Bayer europeo	Bayer americano
Ataque cáustico	200-235	140-145
Recuperación	130-185	110
Intervalo de presión (kg/cm ²)	12.0-30.0	4.0

Las características del licor resultante son: estar libre de sistemas emulsivos, incoloro con ligera tendencia al color amarillo claro. debe estar libre de sólidos precipitables, sólo debe de existir "sodio cáustico". Na₂O (ctq) y alúmina en las concentraciones que aparecen en la tabla I-5.

TABLA I-5 Características del licor de aluminato de sodio

Especificaciones	Bayer europeo	Bayer americano
Na ₂ O (ctq) g/l	200-300	120-140
Al ₂ O ₃ g/l	190-300	125-150
RMC	1.50-1.75	1.50-1.60
Vol.(m ³) de licor por 1kg Al ₂ O ₃	90.0-150	50.0-80.0

ctq=caustique (cáustico)

Como se observa, el procedimiento Bayer implica un ataque cáustico a la bauxita, en donde ésta ya se encuentra molida y tamizada entre mallas de 0.2 a 0.3mm². Posteriormente, por medio de operaciones continuas en autoclaves se procesan entre 30 y 40 m³ del licor, en donde éstos están sujetos a una presión (de 6 a 8 kg/cm²). Al mismo tiempo, los licores se mantienen agitados mecánicamente. El medio de calentamiento es a través de vapor saturado de baja presión, por medio de serpentines. Con la aplicación de un ataque continuo a la bauxita, surgen los problemas siguientes: bombeo a alta presión de una suspensión químicamente muy corrosiva que, al mismo tiempo, es muy abrasiva y que involucra una formación rápida de incrustaciones en las superficies de los equipos de calentamiento, como se muestra en la fig.I-2, al final del capítulo.

En una instalación intermitente, donde se exige un control automático para flujos, temperaturas y niveles, se consumen aproximadamente 65 termias (1000 kilocalorías), que son necesarias para el calentamiento de un metro cúbico de licor de 70 a 235°C y, conjuntamente, para la evaporación de 250 kg de agua.

En Alemania, la V.A.W. realizó un sistema de ataque o formación de licores por medio de torres: el ataque se realizaba por percolación, haciendo circular sobre la bauxitas el líquido del aluminato concentrado y caliente; la operación se realizaba en grandes torres a presión de 8 a 10m de alto por 2 m de diámetro.

Este proceso estaba constituido por varias torres que funcionaban en serie; su principal ventaja consistía en poder separar y lavar los lodos en las mismas torres, pues la velocidad de paso de los licores se regulaba de manera que no se arrastraran los lodos a la salida. Su defecto consistía en las grandes dimensiones de las torres mientras que los polvos de la bauxita no debían ser menores a 3-5mm² de tamiz.

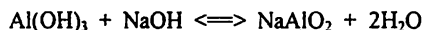
A la salida del ataque, las suspensiones formadas al igual que los lodos semi-decantados se encontraban a una temperatura superior a ±100°C, bajo una presión de una atmósfera; posteriormente, los licores concentrados se mezclan con licores diluidos hasta lograr una suspensión con un valor de RMC (Relación Molar Cáustica) comprendido entre 1.50 y 1.80, para

posteriormente. los licores concentrados se mezclan con licores diluidos hasta lograr una suspensión con un valor de RMC (Relación Molar Cáustica) comprendido entre 1.50 y 1.80, para facilitar las operaciones posteriores de separación de los lodos. Posteriormente, se procuraba la concentración de los licores hasta elevar el valor del RMC de 1.8 a 2.05, para evitar precipitaciones prematuras.

A los lodos se les realiza una filtración y son prensados para separar el licor de la suspensión. Al final se comprueba la "limpieza" de los licores obtenidos, esto es al cuantificar la existencia Fe_2O_3 insoluble (menor al 1 mg/l) y de ferrito de sodio o de potasio (NaFeO_2 , KFeO_2). aproximadamente de 5 a 15 mg/l.

Los filtros varían sus dimensiones, entre 50 a 200 m² de superficie filtrante por aparato. Los filtros se han normalizado en 2m² de superficie por tonelada de Al_2O_3 día.

Los licores son concentrados por evaporación del agua, favoreciendo la cristalización de la alúmina y el aluminato:



donde el trihidrato presenta forma cristalinas de hidrargirita, finos e imposibles de decantar e infiltrables. Sin embargo, cuando se genera en la saturación de los licores un coloide después de la hidrólisis del hidrato, se generan los sistemas AlO_2^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ó $\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ poco hidrolizables, en forma de micelas o agregados iónicos de aluminatos por agrupamiento de iones de aluminio.

Cuando el aluminato de sodio se destina al proceso de reducción electrolítica, para obtener aluminio primario, se exige que el aluminato de sodio sea de alta pureza. Por ello, se requiere un contenido mínimo de metales en la mezcla de aluminato de sodio/alúmina, como el que se muestra en la tabla I-6.

Tabla I-6 Contenido máximo de impurezas metálicas en la mezcla de aluminato de sodio/alúmina

Metal	contenido en ppm (mg/l)
Fe	60-220
Si	55-190
Ga	70-130
Ti	15-40
V	6-45
Zn	10-100
Mn	1-7

Mientras que para un grado farmacéutico los metales que se debe de eliminar el galio, el silicio, manganeso y titanio. Pero, si este se destina para el tratamiento de aguas residuales se deberá de eliminar la presencia del silicio, el vanadio y el manganeso.

Cuando la mezcla de alúmina-aluminato presenta algún color, éste es debido a la presencia de metales de transición. Si el aluminato presenta un color que va del amarillo al rojo, esto significa que aún contiene fierro (mayor a 250ppm); cuando tiene un color ligeramente morado, éste es debido al manganeso (mayor a 100 ppm); el cromo imparte un rojo-naranja o amarillo (mayor a 50 ppm); el níquel imparte un color verde o negro (mayor a 50 ppm); el cobre le imparte un color azul (mayor a 80 ppm).

Sin embargo, el galio existe en cantidades muy apreciables (hasta en un 0.01%) en los licores o en la alúmina. Su extracción se lleva a cabo cuando se realiza una electrólisis del licor del aluminato de sodio sobre un cátodo de mercurio, de esta forma se separa el galio del licor por

medio de la amalgama Ga-Hg.

Existe un grupo de elementos que se encuentran con mayor frecuencia en las bauxitas; estos son: flúor, fósforo, vanadio y arsénico. Sus contenidos varían en un intervalo de 0.03 a 0.15% en peso y una parte de ellos se disuelve en los licores. Su presencia se detecta en precipitaciones espontáneas, con la formación de cristales octaédricos, que están constituidos por una mezcla isomorfa de sales de flúor, tales como flúor-fosfato, flúor-vanadato y flúor-arseniato trisódicos, $\text{NaF}(\text{P-V-As})\text{O}_4\text{Na}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$.

El problema se ha sido resuelto con la adición de cal, que genera calcitas y produce sales de flúor, al igual que sales de vanadio-arsénico que se separan del licor².

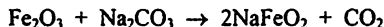
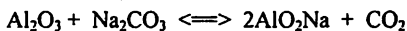
En ocasiones, cuando existe una excesiva cantidad de azufre, éste se debe al alto contenido de pirita y arsenopiritas. Estas se eliminan en su totalidad cuando se lleva a cabo una oxidación en los lodos, especialmente porque se forma una cantidad considerable de Na_2SO_4 .

1.5.2 Procedimientos alternos en combinación con o sin el procedimiento Bayer

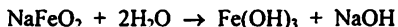
1.5.2.1 Proceso Deville-Pechney

Existen otros procedimientos para obtener aluminato de sodio, uno de ellos es el Proceso Deville-Pechney. Este proceso realiza la producción del aluminato de sodio por cocción de la bauxita con Na_2CO_3 , esto asegura la caustificación y el incremento de $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$ (aluminato de sodio). Se realiza de preferencia cuando las bauxitas contienen una gran cantidad de óxidos de hierro.

El cocimiento de estas bauxitas se realiza a 1100°C con las reacciones siguientes:



Se observa la formación de aluminato y ferrato de sodio sólidos. Cuando a ésta mezcla se le adiciona agua el ferrato se hidroliza y parcialmente se separa por lixiviación el aluminato de sodio del hierro:



Para obtener rendimientos del 90 a 95% en la extracción de la alúmina y sobre la caustificación es necesario tener una relación molar de NaOH con respecto a una mol de alúmina (Al_2O_3). La relación molar cáustica o RMC en situaciones ideales es de uno. En situaciones reales, el valor mínimo de la RMC es de 1.3 a 1.4 (o $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Para evitar situaciones de sol-gel en el aluminio se tiene que elevar la RMC de 1.8 hasta 2.1 para favorecer la producción de aluminato de sodio. Posteriormente, se precipitan los licores o las disoluciones en autoclaves que mantengan temperaturas de $150\text{--}160^\circ\text{C}$.

1.5.2.2 Proceso "Vereinigte Aluminium Werke"

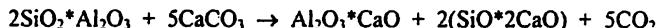
Este proceso sólo se enfoca a la eliminación de silicato en los licores, especialmente cuando las bauxitas tienen un alto contenido de arcilla y de sales de silicio.

Inicialmente se procede a moler finamente el mineral junto con la arcilla y, se calcinan a 1000°C , con el fin de disociar las caolinitas en SiO_2 y Al_2O_3 . Después se trata con lejía de sosa al

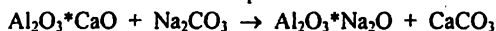
10% que separa la sílice en forma de silicato de sodio posteriormente de adiciona CaO para regenerar la sosa y precipitar la sílice en forma de silicato monocálcico.

1.5.2.3 Procedimiento del aluminato de calcio

Este procedimiento se utiliza cuando la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta con el mineral rico en aluminio, principalmente cuando las pérdidas en sosa llegan a ser importantes con un método tradicional de caustificación, entonces es preferible recurrir al ataque por cal. La extracción del aluminato, de los silicatos de aluminio naturales, se lleva a cabo a partir de los 1100°C , con un exceso de cal:



La masa sinterizada (clinker) o fundida (lechada) que se obtiene, es tratada por una solución de Na_2CO_3 que inicia una doble descomposición:



Los clinkers, utilizados en la industria del cemento, realizan la cocción en hornos rotativos ($1100\text{-}1300^\circ\text{C}$) de las mezclas de caliza y mineral aluminoso de acuerdo con los procesos establecidos por la Sociedad Electrometalúrgica Francesa (Frogues) y la Dickerhoff Aluminium und Zementwerke de Alemania.

1.5.2.4. Procedimientos electrolíticos

Estos procedimientos utilizan la energía eléctrica, para producir el aluminato de sodio a partir de lechadas. En donde las lechadas son suspensiones o sistemas sol-gel de lodos aguados con alúmina, que son muy ricos en hierro, silicio y vanadio.

A las lechadas se les aplica una electro-fusión reductora, para que el hierro, el silicio y el vanadio se separen en estado líquido o de fusión, como una mezcla de vanadio-ferrosilicio. En esta forma se obtiene un mayor contenido de aluminato de sodio que en los procesos tradicionales, con una pureza cercana al 100%. Estas fusiones reductoras se realizan en hornos eléctricos (tipo Hoyanger, de la Norsk Aluminium Co, procedimiento Pedersen) y permite la obtención de ferrosilicio y vanadio en los altos hornos.

Sin embargo, la presencia del azufre hace inconveniente el proceso, aunque existe el proceso Dniepropetrovsk y Lubeck que se apoya en la técnica vía húmeda Pedersen, esto es porque se generan vapores muy corrosivos de óxidos de azufre y ácido sulfúrico.

Se han intentado otros métodos, como llevar a cabo la electrólisis de los licores, con soluciones de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en presencia de sulfato de amonio. La celda se encuentra dividida con un diafragma; en el ánodo da H_2SO_4 y en el cátodo $\text{Al}(\text{OH})_3$. Se ha estudiado éste procedimiento en la ex-URSS y en Italia sin resultados sobresalientes, además este método presenta dificultades en el manejo de la electrólisis y los productos tienen una pureza muy baja.

En Estados Unidos, se ha llevado a cabo una neutralización previa con la adición de sosa a la solución de sulfato de aluminio, con la finalidad de precipitar el $\text{Al}(\text{OH})_3$ y las aguas madres del precipitado (disolución de Na_2SO_4) son sometidas a la electrólisis, produciendo H_2SO_4 en el ánodo y NaOH en el cátodo, siendo dos reactivos que se reciclan.

1.5.2.5. Procedimientos ácidos

Todos los procedimientos ácidos implican las operaciones siguientes:

- a) Calcinación previa de la arcilla a 700-800°C con la formación de un metacaolín atacable.
- b) Un ataque ácido se lleva a cabo a una temperatura moderada, que generalmente no sobrepasa los 100°C.
- c) La separación del silicio insoluble, purificación de la solución de la sal de aluminio y cristalización de la sal.
- d) La extracción de la alúmina deberá ser por vía térmica o química.
- e) Deberá de existir una recuperación de los productos ácidos, a través de un reciclado del ácido que sirva para un futuro ataque o para la producción de una sal de valor comercial.

Desafortunadamente, los productos se encuentran muy contaminados con fierro y no están libres de silicatos. Además, estos procedimientos presentan mayores dificultades por la corrosión de los ácidos, son costosos y demasiado contaminantes.

El método más usual es el ataque por ácido sulfúrico. El ataque ácido después de la calcinación no ofrece dificultades; la purificación de la solución de sulfato de aluminio se logra por cristalización al vacío.

La segunda etapa, es la extracción del alúmina de su sulfato, esta se logra por efecto de la descomposición térmica a 1100-1200°C, en donde se obtiene Al_2O_3 y una mezcla de SO_2 , SO_3 , con quien se regenera el ácido sulfúrico que sirvió para el ataque. Posteriormente, se vuelve a calentar la alúmina más la adición de carbonato de sodio o sosa hasta una temperatura de 1600 a 1700°C.

En Alemania, el procedimiento Kretzschmar logra la calcinación a una temperatura más baja en un medio reductor de cobre y utiliza arcillas como materia prima.

Otro método consiste en precipitar la alúmina con amoníaco, con lo que a su vez se obtiene sulfato de amonio, que se puede utilizar como fertilizante. Este proceso se ha aplicado en la ex-URSS.

Con base a estos procesos, este proyecto pretende a un nivel de laboratorio la obtención de aluminato de sodio a través de una electrólisis, que ésta puede ser catódica o anódica en un medio acuoso.

1.6 Objetivos y alcances

Los objetivos y alcances de éste trabajo experimental son de obtener aluminato de sodio por vía electroquímica a escala de laboratorio. El proyecto deberá reunir la siguientes características:

- 1) La materia prima debe de ser proveniente del desperdicio del aluminio, cuyo valor económico sea muy bajo.
- 2) El procedimiento debe de ser limpio y seguro.
- 3) El aluminato de sodio obtenido deberá ser estable y de fácil manejo. Además, su pureza y calidad deberá de ser tipo Index-Merck o ser comparable a un grado farmacéutico.
- 4) El aluminato de sodio obtenido se destinará al uso de tratamiento de aguas como agente floculante. Esto quiere decir que los aditivos o estabilizadores no deberán de causar reacciones nocivas o tóxicas como lo presentan los compuestos halogenados.
- 5) Los aditivos o estabilizadores no deberán de exceder del 5% en peso en el contenido de

aluminato de sodio.

A continuación en el siguiente capítulo se describe el desarrollo experimental.

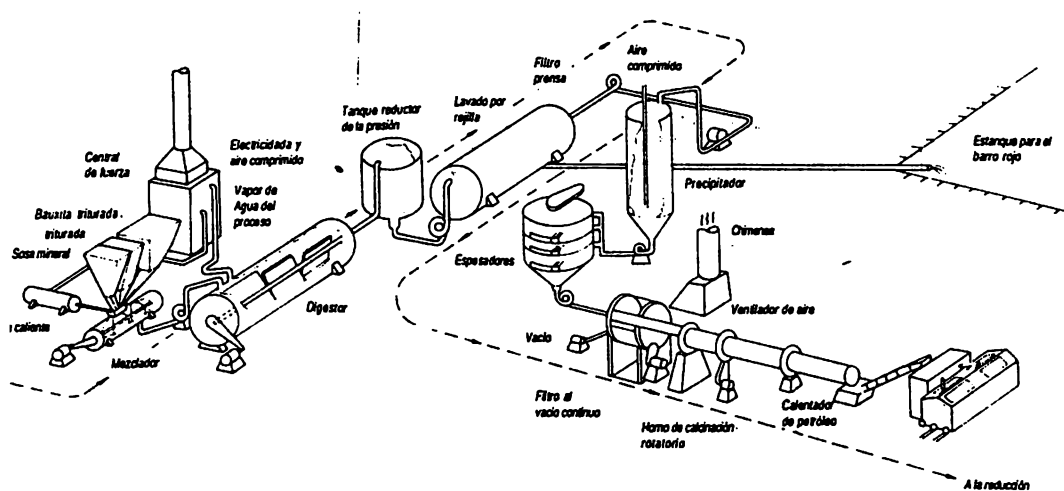


Fig.I-2. Diagrama de flujo del proceso Bayer².

Capítulo 2

Desarrollo experimental

Introducción

Se presenta la secuencia experimental, así como los métodos usados para realizar la caracterización de las electrólisis y de los productos obtenidos, también se dan algunos datos técnicos de los equipos que se emplearon.

2.1 Experimentación

El objetivo principal de este trabajo es obtener aluminato de sodio por vía electroquímica, para usarlo como agente floculante. Además, la materia prima proviene de los desperdicios de aluminio (botes o envolturas de papel de aluminio). Bajo esta circunstancia, el aluminato de sodio que se podrá obtener por medio de una electrólisis anódica, por una oxidación del aluminio o por una electrólisis catódica por medio de ataques cáusticos hacia el metal del aluminio. Sin embargo, no se conoce con precisión la electrólisis (ya sea vía anódica o catódica) a efectuarse, ni los rendimientos o si es viable su práctica¹⁰.

2.2 Materiales y equipos

Las sustancias empleadas fueron las siguientes:

- Agua destilada
- Cloruro de sodio (grado Q.P.)
- Dicromato de potasio (grado Q.P.)
- Aluminio en láminas de 4x7cm (latas de refresco).
- Solución de fosfatos (pH 4, 7 y 14) (para calibración del electrodo de vidrio).

A las láminas de aluminio, cuya procedencia era de botes de refresco, se les eliminó la película de pintura y polímero que las recubría. Esto se logró a través de un removedor que se formuló en la siguiente proporción, en volumen. Tabla II-1.

Posteriormente, se lijaron las láminas de aluminio con lija de agua del #200 para eliminar el recubrimiento de plástico y se secaban de inmediato, posteriormente se guardaron en un frasco de gasolina para evitar la formación de películas prematuras de óxido o de hidróxido en la superficie de la placa de aluminio. ,

La solución que se empleó para llevar a cabo las electrólisis fue una disolución de cloruro de sodio 1M. Además, se preparó una disolución de dicromato de potasio como medio oxidante para efectuar las oxidaciones en el ánodo.

Como electrodo se utilizó de referencia: un electrodo de calomel como contraelectrodo, un electrodo inerte de grafito compactado y los electrodos de trabajo que se utilizaron fueron las láminas de aluminio.

Tabla II - 1
Composición del removedor empleado para eliminar la película y la pintura de las latas de refresco

Substancia	Composición en % volumen
Acetato de etilo	25.0
Tolueno	25.0
Metil-etil-cetona	10.0
Acetona	15.0
Etanol	10.0
Alcohol isopropílico	8.0
Éter de petróleo	5.0
Hexano	2.0

Los equipos que se utilizaron para realizar la electrólisis, fueron los siguientes: un potencióstato tipo EG&G, Princeton Applied Research, Modelo 363, Potenciostato/Galvanostat, Serial IRI5103; acoplado a un regulador de voltaje electrónico tipo VICA, Serie No.2132510. También, se utilizó un multímetro digital tipo YOKOGAWA 7552, modelo 755202 suffix-B-3/D No. 54WF014. y un pH-metro digital con su respectivo electrodo de vidrio tipo Cole-Parmer, modelo 5996-60 s/n 94011746; una microbalanza analítica tipo OHAUS, con precisión de cinco cifras significativas después del punto decimal.

La celda que se utilizó estaba construida en acrilato, en donde ésta tenía dos depósitos separados por una membrana de asbesto.

2.3 Secuencia experimental

Para realizar la formación del aluminato de sodio lo mejor es utilizar una celda de producción de sosa y cloro, porque sus compartimientos, anódico y catódico se encuentran separados. Este permitió determinar con mayor exactitud el sitio en donde se forma el aluminato de sodio, su rendimiento, pureza y, posteriormente, su cinética. Además, permitió realizar con mayor detalle el balance de sobrepotencial y de energía, porque se tienen fronteras bien definidas o establecidas por la membrana de asbesto en la celda.

De esta forma se formuló la secuencia de actividades de trabajo experimental (Fig. II-1): ,

- 1) Realización de la electrólisis.
- 2) Caracterización de los productos.
- 3) Caracterización de la electrólisis (anódica o catódica).
- 4) Cinética de la formación del aluminato.

Como se observa a partir del diagrama de flujo de actividades, se elaboraron dos secuencias idénticas de experimentos. Se inició con una "exploración" de siete puntos a un sobrepotencial constante en la celda, que fueron de: 1.3, 1.5, 1.7, 2, 2.5, 3.0 y 3.4 Volts.

En estos experimentos, se determinó el rendimiento del proceso a través del peso inicial y final de los electrodos. Al mismo tiempo se hizo la contabilidad del consumo eléctrico a lo largo del tiempo transcurrido en la electrólisis. No se determinó la eficiencia faradaica del proceso, porque no se propuso la realización de un electrorecubrimiento. Dado que se ignora cantidad de aluminato que hay en el seno de la disolución, en la doble capa y adherido en la superficie del electrodo, para determinar estos detalles sería necesario realizar otro tipo de experimentos "más

finos " bajo un rubro teórico muy estricto, especialmente en la formación de las películas en la superficie del electrodo, lo que no es objeto de este trabajo.

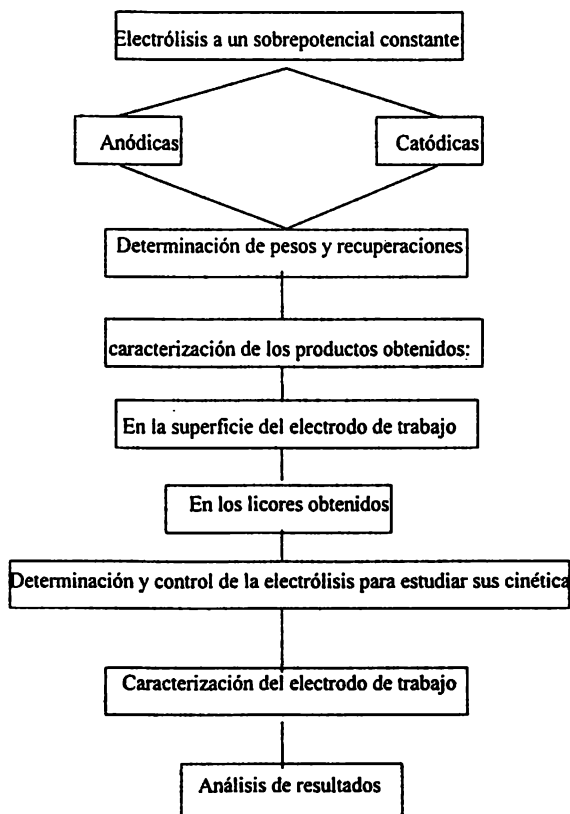
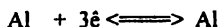


Fig.II-1 Diagrama de actividades

Sin embargo, se estimó un valor límite esperado al final de la electrólisis, una tara teórica final de la lámina empleada. Se hizo la siguiente suposición⁹: Todo el electrodo se ha disuelto o ha reaccionado, de tal forma que en el sistema se encuentra el aluminio en forma iónica (Al^{3+}) y ésta tendrá que reducirse en una cantidad de aluminio (Al) con una determinada cantidad de corriente (xA) en un minuto, por lo que se requieren 3 equivalentes por cada átomo-gramo de aluminio si se considera el siguiente equilibrio:



De tal forma que los cálculos fueron los siguientes:

$$\frac{(xA)(1min)(60seg)(1C)(1eq)(1atomo\ gramos\ de\ Al)(27g\ Al)}{(1min)(Aseg)(96500C)(3eqs)(1\ átomo\ gramos\ de\ Al)} = E$$

$$E = 54x/9650 \text{ g de Al}$$

El valor de la variable "E" está relacionado con la cantidad de masa teórica del electrodo posiblemente no atacable. Además, se hizo el supuesto de tres equivalentes debido a que el aluminato de sodio es muy soluble en agua y, además, es afectado por reacciones de hidrólisis, en donde éstas se pueden expresar en términos del ión Al³⁺. De esta forma, con un consumo de 1A, por el tiempo de 20 minutos, a una temperatura de 18°C, se puede determinar el alcance del proceso de la electrólisis a través del porcentaje de recuperación. El porcentaje de recuperación se definirá como:

$$R = \frac{(\text{Peso final}) \times 100}{(\text{Peso inicial})}$$

Para elegir el sobrepotencial de trabajo, se eligió bajo las tres condiciones siguientes:

- 1) Alto rendimiento experimental.
- 2) Mínimo consumo de corriente y de energía.
- 3) Verificación y/o caracterización de los productos de la electrólisis, es decir, determinar en donde se produce el aluminato de sodio.

En las siguientes experimentos se determinó el valor del tiempo en que llega a un estado estacionario; éste se observó cuando disminuyó el consumo de la corriente en 0.5 mA.

También se observó lo siguiente: así como en las electrólisis catódicas, en las anódicas había un gran desprendimiento de gas. En las electrólisis anódicas se daba el cambio de color en el licor de rojo a verde. Esto es debido al cambio del estado oxidación del cromo hexavalente hacia el trivalente, dando también una precipitación en la frontera o perímetro de la membrana de asbesto utilizada en la celda. Esto se logró asegurar por una técnica colorimétrica (método de la N fenil-carbazida)

En las electrólisis anódicas no se observó el efecto de una reacción exotérmica, mientras que en la electrólisis catódicas y se presentaba en forma muy acentuada.

A los productos de ambas electrólisis se les practicó su caracterización por medio técnicas de rayos X, dispersión de polvos, monocristal, microscopía electrónica de barrido (microanálisis) y fluorescencia de rayos X (para el proceso anódico). Estas técnicas ayudaran a determinar el tipo de proceso en el cual se produce el aluminato de sodio.

Por ello, se realizó una detallada observación en la electrólisis catódica, dado que se daba un fuerte desprendimiento de gases en ambos electrodos. Esto hizo que se volvieran a repetir las electrólisis catódicas y determinar el porcentaje de recuperación, al mismo tiempo se determinó la rapidez de corrosión del aluminio, por la pérdida de peso y con el valor del pH alcanzado en los experimentos; y se determinó en forma experimental la solubilidad de la alúmina con los licores por medio de análisis de absorción atómica.

Se realizaron de nuevo las taras del cátodo de aluminio y del ánodo de grafito, además se encontró un desgaste en el ánodo de grafito. Este desgaste o consumo del electrodo es debido a la formación de oxígeno en el ánodo ya que éste reacciona con el electrodo, produciendo CO₂. Mientras que en el cátodo, sólo se desprende hidrógeno por la reacción de formación del aluminato (hidrógeno químico) y por el proceso de la electrólisis (hidrógeno electroquímico).

En los primeros experimentos no se realizó el control de la temperatura, debido a que no se sabía exactamente si existía algún desprendimiento de energía térmica durante la electrólisis. De esta forma, estos experimentos permitieron conocer el tiempo necesario para la realización de la electrólisis, el rendimiento de la reacción y el conocimiento de la carga térmica a suministrar o

eliminar para la sistematización y control de posteriores electrólisis.

A continuación, en la Fig.II-2 se muestra un esquema descriptivo de la celda empleada.

2.4 Balance de energía y de potencial eléctrico

Se tiene la ecuación de balance de energía en función de H

$$\frac{\rho DH}{Dt} = -(\nabla q) + \left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T} \right)_{pxi} \frac{Dp}{Dt} - (\tau : \nabla v) + \sum (j_i g_i) + \sum H_i (\nabla [z_i u_i F \nabla \phi - c_i v] - R_i) \quad (2.3.1)$$

Donde: H es la entalpía del sistema.

ρ es la densidad del sistema.

$-(\nabla q)$ es el término de energía térmica por conducción.

$\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T} \right)_{pxi} \frac{Dp}{Dt}$ es el término de cambios volumétricos por la derivada material de la presión del sistema.

$-(\tau : \nabla v)$ es el término de disipación viscosa.

$\sum (j_i g_i)$ es el término de energía potencial.

$\sum H_i (\nabla [z_i u_i F \nabla \phi])$ es el término de disipación de energía por caídas óhmicas.

$\sum H_i (\nabla [-c_i v])$ es el término convectivo por transferencia de materia.

$\sum H_i (-R_i)$ es el término energético por reacción química

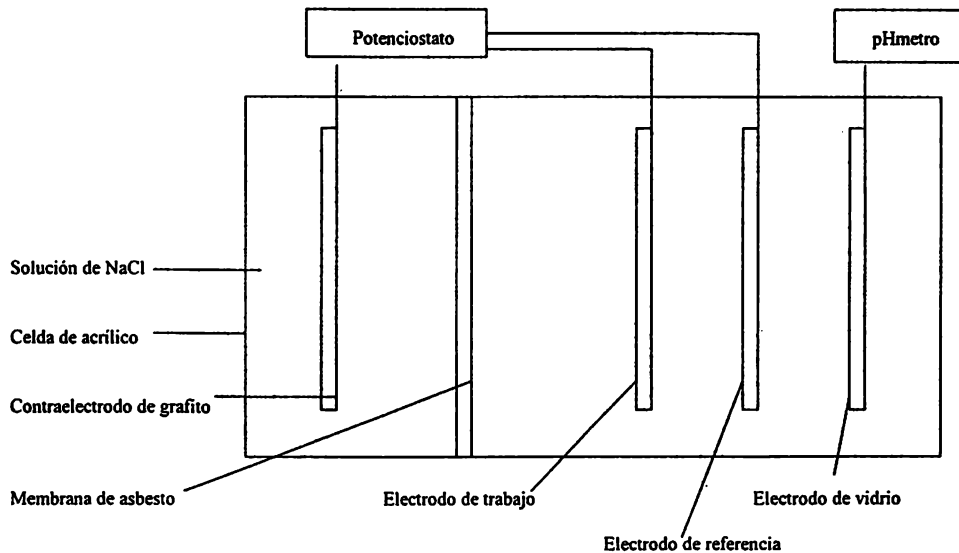


Fig.II-2 Celda empleada para los experimentos anódicos o catódicos

Para determinar la cantidad de energía térmica a suministrar o a eliminar se realizó el siguiente balance de energía general, con las siguientes observaciones y suposiciones:

1. El sistema es un sistema cerrado y sólo hay transferencia de energía de la reacción hacia el exterior, la cuál a ser removida por mecanismos de conducción externos.
2. Tenemos un líquido, en donde los cambios de volumen con respecto a la temperatura son despreciables con respecto a un sistema gaseoso, a presión constante.
3. No tenemos disipación viscosa, solo se aplica en sistemas altamente concentrados (5M).
4. Los cambios por efecto gravitacional son nulos con respecto a los térmicos en las densidades de flujo de masa de iones.
5. La generación de calor por efecto eléctrico es mínimo por tener un sistema altamente conductor de la electricidad, efecto del electrolito soporte entre el electrodo y el seno de la solución. Y las caídas óhmicas no presentan una variación en el potencial eléctrico.
6. Nuestro sistema es local y por lote, o tipo batch, por no tener una línea o circuito de recirculación del fluido que le permitan entrar y salir en forma parcial del sistema.
7. Lo último conduce a que no existen términos convectivos en la derivada material en forma representativa.
8. La energía térmica desprendida o absorbida sólo es debida a las reacciones que ocurren en la electrólisis.

La primera aproximación que permite conocer las fronteras térmicas del sistema es determinada por un balance de entalpía a presión constante para un sistema adiabático (apéndice I), además de suministrar la información necesaria sobre el control de la temperatura, da a conocer el término de: $-(\nabla q)$, el mecanismo de conducción.

De tal forma, para mantener el sistema isotérmico, la ecuación de balance de energía queda en la siguiente forma:

$$\frac{\rho C_p DT}{Dt} = -(\nabla q) + \sum H_i(-R_i) \quad (2.3.2)$$

En donde el primer término, $-(\nabla q)$, nos permitió saber como suministrar o eliminar la energía térmica por conducción para mantener el sistema isotérmico.

Una vez que se determinaron los cambios térmicos en forma experimental, y no con el balance de energía en el sistema; se hizo la caracterización de la electrólisis a través del sobrepotencial aplicado y de los productos por técnicas de difracción y fluorescencia de rayos X.

Como siguiente paso, se procedió al control de la temperatura con el mismo barrido de sobrepotencial. El control se realizó a través de la introducción de una bolsa de hielo con sal a la disolución, debido a que se manifestó que en la electrólisis catódica se observó un comportamiento de una reacción exotérmica. (Fig.II-3).

Una vez encontrado el potencial adecuado y la zona en donde se formaron los productos de interés (electrólisis catódica), se realizó un balance de potencial en la celda, para determinar las caídas principales de potencial en la celda bajo el esquema "electrónico" de la Fig.II-4.

En forma física se caracterizaron las caídas de potencial del sistema en la siguiente forma: El potencial de la celda (V_{celda}) aplicado, es la suma total del sobrepotencial que se debe de aplicar al cátodo ($V_{\text{cátodo}}$), para superar las caídas óhmicas de la disolución o del catolito (V_{catolito}), más las caída óhmica de la "membrana" (V_{membrana}), más la del anolito (V_{anolito}), más el potencial necesario para aplicarse en el ánodo ($V_{\text{ánodo}}$):

$$V_{\text{celda}} = V_{\text{cátodo}} + V_{\text{catolito}} + V_{\text{membrana}} + V_{\text{anolito}} + V_{\text{ánodo}} \quad (2.3.3)$$

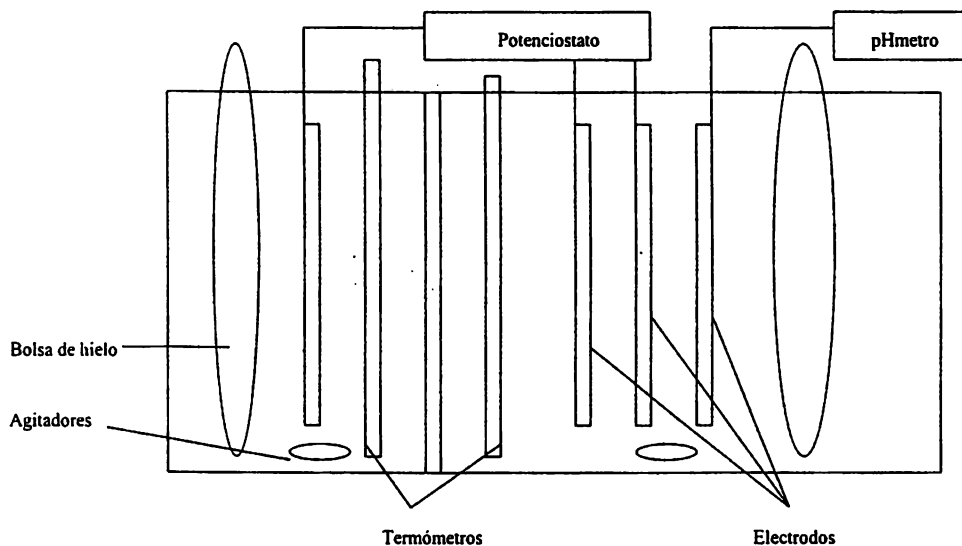


Fig.II-3 Aditamento empleado para realizar experimentos isotérmicos

Para la determinación del sobrepotencial de la celda, se realizó la medida del potencial en la celda pero a corriente cero, de tal forma que el sobrepotencial de la celda es la diferencia entre el potencial aplicado menos el potencial a corriente cero, $V(0)$, (potencial de equilibrio):

$$\eta_{\text{celda}} = V_{\text{celda}} - V(0) \quad (2.3.4)$$

V: voltímetro

Fuente de Poder

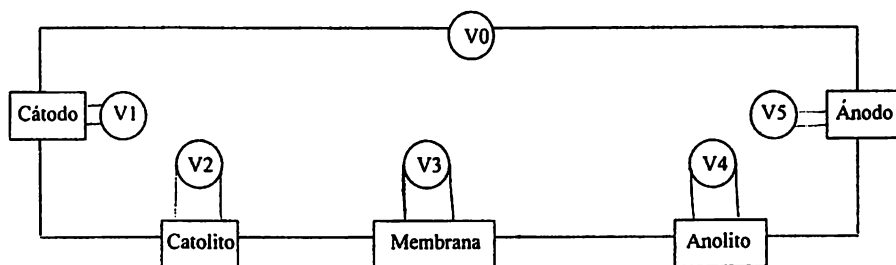


Fig.II -4 Esquema electrónico para realizar el balance de potencial

De esta misma forma se procedió a determinar el sobrepotencial catódico del sistema, es decir se determinó el potencial que existe entre cátodo y el electrodo de referencia con corriente y a

corriente cero.

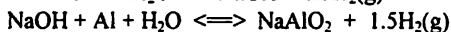
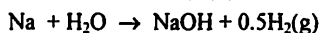
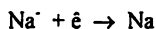
$$\eta_{\text{cátodo}} = V_{\text{cátodo}} - V(0) \quad (2.3.4)$$

Posteriormente se procedió a seguir la cinética de la reacción de obtención del aluminato de sodio, para poder modelar el mecanismo de la reacción y determinar pasos controlantes. Esta consistió en la medición de dos variables: el cambio de pH de la disolución y los pesos de la lámina de aluminio por cada minuto. Sin embargo, el cambio del valor del pH de los licores anódicos o catódicos es más directo y tiene menos interferencias que los pesos de las láminas especialmente. Además, permite la confirmación del tipo de reacción química va a seguirse, con las siguientes reacciones:

Proceso Anódico:



Proceso Catódico:



A las láminas de aluminio se les practicó el análisis elemental por fluorescencia y un micro-análisis por microscopía electrónica de barrido.

Una vez que se determinaron los productos de la electrólisis, se caracterizó el producto: aluminato de sodio y se trató de estabilizarlo físicamente, sin la intervención de agentes químicos.

2.5 Tratamiento de los productos,

Antes de llevar a cabo las electrólisis se determinaron los pesos iniciales de las láminas y de los electrodos de grafito. Una vez que se hicieron las electrólisis se volvió a determinar los pesos finales de los electrodos, para determinar la eficiencia del proceso, además de que se realizó el registro del cambio de la temperatura en las electrólisis. Se observó que en las electrólisis se lleva a cabo un proceso exotérmico, principalmente cuando la electrólisis es catódica.

Los productos de las electrólisis se encontraban principalmente en los licores, por lo que se procedió a la evaporación del agua y a la cristalización o precipitación de los productos sólidos. Una vez que se obtuvieron los productos, cristales o polvos, se procedió la caracterización de ellos por técnicas de rayos X.

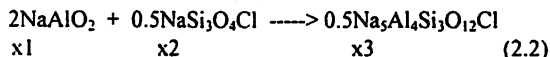
Por lo general, se encontró un predominio del cloruro de sodio en los productos, por ello se realizaron (tres) lavados con agua fría, disolución de nitrato de plata (0.01M) y amoníaco (30%), entre 5 y 10°C, para eliminar el cloruro de sodio, se trabajó bajo estas condiciones, porque la solubilidad del aluminato de sodio es de 1.04x10-4g/100ml, mientras que a los 30°C la solubilidad es de 16.4g/100 ml de agua. Una forma de saber si se alcanzó la total eliminación del cloruro de sodio fue a través de un último lavado de solución de nitrato de plata (0.1M). De esta forma se logró confirmar la no existencia de los cloruros en los precipitados. Una vez limpios los precipitados de cloruro de sodio, estos se secaron en una estufa a 100°C por unas 24 h.

Posteriormente, se hizo un tratamiento de calcinación de los productos obtenidos. éste se realizó hasta que los precipitados se fundieran, es decir, se encontró en forma experimental que la fusión de los precipitados se encuentra entre 1600°C y 1700°C.

Sin embargo, como se utilizó un crisol de caolín porcelanizado, parte del crisol reaccionó con los precipitados formando un aluminosilicato, a pesar de que el proceso de calcinación se

mantuvo a una temperatura de 1100°C por cuatro horas y se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente por dos días, de esta forma se sintetizó el estabilizador químico del aluminato: la sodalita, que además tenía la función de agente deshidratante.

Para encontrar el rendimiento, o la cantidad o el porcentaje de sodalita en la mezcla se supuso que la siguiente reacción ocurre en el sólido:



Se asignaron como vectores los porcentos en peso al conjunto de valores de los elementos de sodio, aluminio y silicio para cada compuesto, con la suposición de un cien porciento de rendimiento. Con estos vectores de porciento en peso se determinó la cantidad en gramos del consumo de los reactivos, x_1 y x_2 , junto con la cantidad en gramos del producto, x_3 , a generarse. Con ello, se obtiene el siguiente sistema lineal de ecuaciones:

$$\text{Na: } a_1 = b_1x_1 + c_1x_2 + d_1x_3 \quad (2.3)$$

$$\text{Al: } a_2 = b_2x_1 + c_2x_2 + d_2x_3 \quad (2.4)$$

$$\text{Si: } a_3 = b_3x_1 + c_3x_2 + d_3x_3 \quad (2.5)$$

La solución a este sistema es:

$$X_1 = \alpha g$$

$$X_2 = \beta g$$

$$X_3 = \delta g$$

con la suma de x_1 y de x_2 deberá hacer x_3 que nos representa el 100% del rendimiento; la diferencia de x_1, x_2 con respecto a x_3 determinó la cantidad de los reactivos que no reaccionaron. De tal forma, que al normalizar con respecto al último valor, x_3 , y sumar lo que se extingue más lo que se produce y el total multiplicarlo por 100, para así obtener el porcentaje en peso de la sodalita que se obtuvo.

También se les practicó el análisis de difracción de rayos X, por polvo y monocristal a las placas de aluminio, porque mostraron un cambio, presumiblemente un ataque químico o electroquímico involucrado en la síntesis y para validar los resultados se les practicó un microanálisis elemental a la superficie de las placas por técnicas de microscopía electrónica de barrido y fluorescencia de rayos X.

2.6 Estabilización física de los productos,

Se encontró que el aluminato se descomponía en forma sólida, debido a que el producto obtenido es muy higroscópico; los productos en los que se descompone el aluminato de sodio en presencia de CO_2 y agua son en alúmina y carbonato de sodio. Por lo tanto, se le hizo un tratamiento de calcinación a 1100°C. Además, este tratamiento ayudó a observar la temperatura de fusión del producto aproximadamente a los 1700°C.

Con la sodalita obtenida se decidió realizar adiciones en porciento en peso al aluminato de sodio desde 0.005% en peso hasta el 1% en peso, para determinar la adición de sodalita en $x\%$ en masa en que ya no se promueva la descomposición del aluminato de sodio en alúmina y carbonato de sodio.

También, a los productos se les realizó el análisis de difracción de polvos de rayos X, análisis de fluorescencia y un microanálisis elemental de microscopía electrónica de barrido. Dado que los productos no podían presentar conductividad o contraste, se les hizo un tratamiento de

agente contrastante de grafito con oro sublimado. Los análisis de rayos X y técnicas afines de caracterización se llevaron a cabo en la U.S.A.I. (UNAM, Fac.de Química, Dpto de Posgrado). ,

Se determinó el tiempo de caducidad de los licores de aluminato a través de la determinación de aluminio, para relacionarlo como aluminato soluble, por técnicas de absorción atómica.

2.1 Caracterización del electrodo

Se llevó cabo la caracterización del electrodo, debido a que en la mayor parte de los experimentos isotérmicos se observaba que la reacción se "detenía", a partir de los 15 o 20 minutos, al mismo tiempo se observó que el valor de las pesos de las láminas permanecían constantes.

Durante la electrólisis se midió la densidad de corriente. Se extraía la lámina de aluminio cuando se observaba un aumento de 8 a 10 A/cm² en la densidad de corriente, después se les realizaba por la técnica de impedancia compleja, en donde a las láminas se les aplicó un sobrepotencial alterno de 10mV, dentro de un intervalo de frecuencias de 10kHz a 0.1 Hz.

En la realización de esta técnica, a las placas se les definía un área de contacto con el electrolito, es decir, sólo una porción de ellas se encontraban inmersas en una solución de cloruro de sodio de 1M, sujetas a una temperatura ambiente de 20°C; se utilizó un electrodo de referencia de calomel y un contraelectrodo de grafito. El equipo que se empleó fue un Cole-Parmer con un puente de impedancias tipo AC, modelo: ACM Instruments, WE 1&2, RE/AE, año 1995, Ambiente Windows. Mode AC/BSP, cuyo rango es de 0.01 a 10,000 Hz con un barrido de ± 110 mV. A continuación se muestra un esquema de los experimentos. (Fig. II-5).

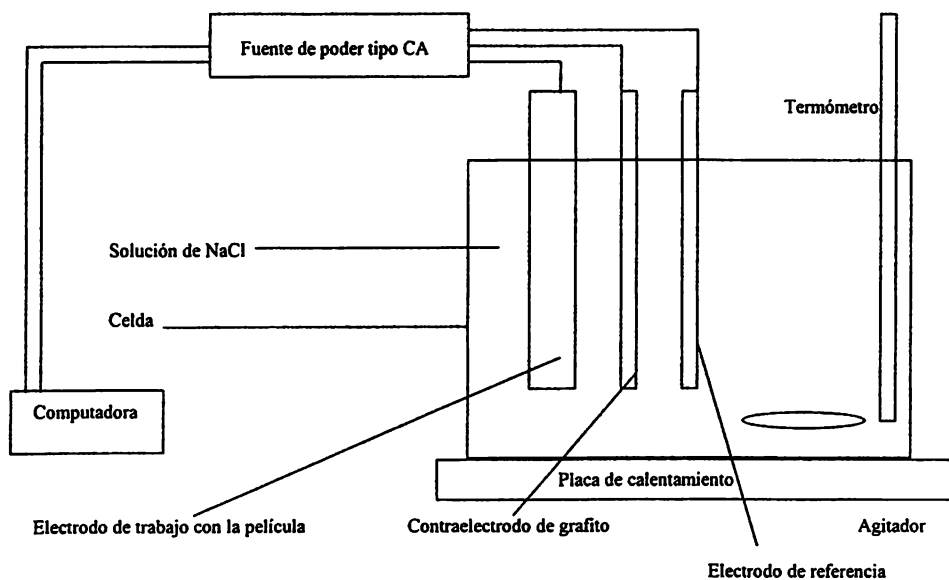


Fig.II-5 Experimento de impedancias electroquímicas

Capítulo 3

Resultados y discusión

Introducción

En este capítulo se muestran los resultados de los experimentos, en especial se presentan los más sobresalientes, como las electrólisis catódicas, así como la caracterización de los productos de la reacción efectuada.

Se encontró en forma sobresaliente la fuerte interacción de la formación de las películas sobre el cátodo, especialmente, cuando se realiza un balance de potencial en la evaluación el proceso. El proceso se ve afectado por mecanismos de transferencia de masa y estos pueden ser alterados y suprimidos por efectos térmicos, mecánicos (agitación) y gradientes de concentración iónica de la disolución.

3.1 Resultados del barrido de potencial

3.1.1 Electrólisis catódicas y anódicas

El tipo de celda que se empleó para llevar a cabo las electrólisis fue aquella que se utiliza para la síntesis de sosa y cloro, es decir, la celda utilizada se encuentra separada por un diafragma de asbesto. De esta forma se pudo determinar en forma más precisa la eficiencia del proceso y la caracterización de los productos de la electrólisis.

En esta celda se realizaron siete electrólisis a distinto potencial, manteniéndolo en un valor constante. El intervalo de potencial (V) fue de 1.3 Voltios y 3.4 Voltios. Se hizo un registro de los pesos de los electrodos de trabajo de aluminio, en donde se anotó el valor promedio de siete observaciones.

Tabla III-1. Relación de peso para el proceso anódico.

Proceso anódico				
Potencial (V)	peso inicial (mg)	peso final (mg)	peso teórico	% de recuperación
1.3	984.27	912.11	5.508	95.669
1.5	985.16	822.69	5.513	83.508
1.7	992.79	797.39	5.556	80.318
2.0	993.57	771.04	5.560	77.603
2.5	993.86	628.11	5.561	63.199
3.0	994.53	504.22	5.565	50.699
3.4	994.48	871.56	5.564	87.640

En ambas tablas se observó, que en los potenciales de 2.5 y 3.0 V en el proceso catódico existió una recuperación del electrodo de trabajo del 49.965% y 58.974% respectivamente; mientras que en el proceso anódico es de 63.199% y 50.699%, por lo que en éstos dos valores de sobrepotencial se enfocó este trabajo.

Sin embargo, estos resultados no dicen el tipo de electrólisis a emplearse, porque aún no se conoce, si en alguno de ellos se ha obtenido el aluminato de sodio.

Tabla III-2. Relación de pesos que permitirán la elección del potencial de trabajo.

Proceso catódico				
Potencial (V)	peso inicial (mg)	peso final (mg)	peso teórico	% de recuperación
1.3	995.06	985.88	5.568	99.077
1.5	985.19	638.57	5.513	6.8170
1.7	992.80	907.16	5.572	91.374
2.0	991.94	853.66	5.551	86.060
2.5	993.79	496.55	5.561	49.965
3.0	995.93	587.34	5.573	58.974
3.4	994.49	848.80	5.565	85.350

3.1.2 Determinación del potencial de trabajo

En la tabla III-3 se encontraron dos valores de potencial de trabajo: 3.0 V y de 2.5 V, que mostraron un alto rendimiento.

Tabla III-3. Relación de potencial(V), tiempo, corriente y rendimiento para el proceso catódico.

Proceso catódico			
potencial (V)	tiempo (min)	corriente (A/min)	% Rendimiento
1.3	46	0.883	0.923
1.5	45	2.647	35.18
1.7	44	1.288	8.626
2.0	42	1.441	13.94
2.5	35	1.110	50.03
3.0	24	0.728	41.03
3.4	28	0.986	14.65

De la misma forma se observó en la tabla III-4, que los valores de potencial de trabajo de 2.5 y de 3.0 V tienen un alto rendimiento.

Se observó que en un potencial de 3.4 V, hay un bajo rendimiento, esto puede ser debido a que ocurran con mayor rapidez una serie de reacciones, o una rápida pasivación en el electrodo de trabajo, incluso una polarización del medio, debido a la formación de películas entre el electrodo y el seno de la solución, se genere un sistema poco conductor de la electricidad.

Se operó en un potencial de 3.0 V, por tener un bajo consumo de energía en ambos procesos, como se observa en la tabla siguiente:

Tabla III-5a. Comparación de ambas electrólisis

electrólisis	potencial (V)	tiempo (min)	corriente (A)	Energía (J)	%Rendimiento
anódica	3.0	24	0.978	4224.96	49.300
catódica	3.0	24	0.728	3144.96	41.03
anódica	2.5	35	1.097	5759.25	36.80
catódica	2.5	35	1.110	5827.50	50.03

Como se puede observar, en la figura III-2, a un potencial de 2.5 V hay una eficiencia del 50.035%. con un consumo del contraelectrodo es de 7.502%. Sin embargo, cuando se aplica un potencial de 3.0 Voltios, éste disminuye en 6.893%. Por otro lado en la aplicación de un potencial de 3.4 V se encontró una baja eficiencia del proceso y un desgaste considerable del contraelectrodo, alrededor de 10.696%.

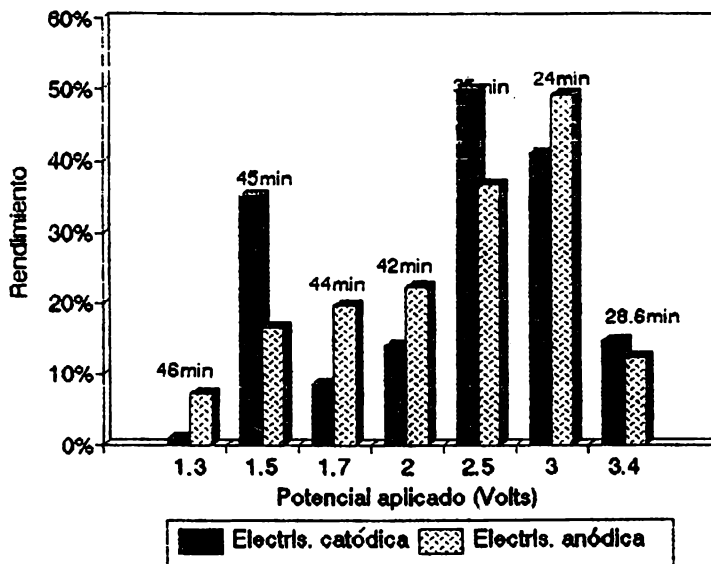


Fig.III -1. Determinación y exploración del potencial de trabajo

El sobrepotencial se determinó como la diferencia entre el potencial aplicado, menos el potencial observado a corriente cero (o potencial de equilibrio). El potencial de equilibrio se determinó en tres celdas con intervalos de tiempo de 34 minutos, y se obtuvieron los siguientes resultados promedio en la tabla III-5b.

Tabla III-5b. Determinación del potencial más probables

Celda	tiempo (min)	corriente (A)	potencial (V)
1	34	0	0.09538
2	34	0	0.09989
3	34	0	0.10185
promedio	34	0	0.0991
σ	0	0	2.708×10^{-3}

Por lo tanto, el valor promedio de sobrepotencial catódico obtenido es de 2.9009 V.

Con los datos del potencial aplicado, rendimiento y porcentaje de desgaste del contraelectrodo de grafito se construyó la tabla III-6.

Se realizó un análisis de correlación con un polinomio de orden tres, para aplicar en forma

teórica la eficiencia o rendimiento del proceso a un potencial aplicado. Este mostró que en un potencial de 2.796 V se obtendría una eficiencia de 49.12%, mientras que al aplicar un potencial de 3.0 V ésta resultaría de 43.71%, sin embargo, al disminuir el potencial al valor de 2.9 se observó un sobrecalentamiento en el equipo y las conexiones con los electrodos.

Posiblemente sea debido a la generación de películas en la superficie del cátodo de aluminio y a otros fenómenos, como la interferencia de hidróxidos de aluminio y caídas óhmicas en el seno de la disolución.

Tabla III-6. Relación experimental del potencial aplicado, con respecto al porciento de rendimiento y al porciento de desgaste del contraelectrodo de grafito en la electrólisis catódica para un tiempo de 60 minutos.

Estos resultados permitieron la optimización del potencial catódico.

Potencial (V)	% de rendimiento	% de desgaste
1.3	0.928	0.709
1.5	35.18	21.18
1.7	8.630	10.66
2.0	13.94	29.64
2.5	50.03	7.500
3.0	41.03	6.890
3.4	14.65	10.70

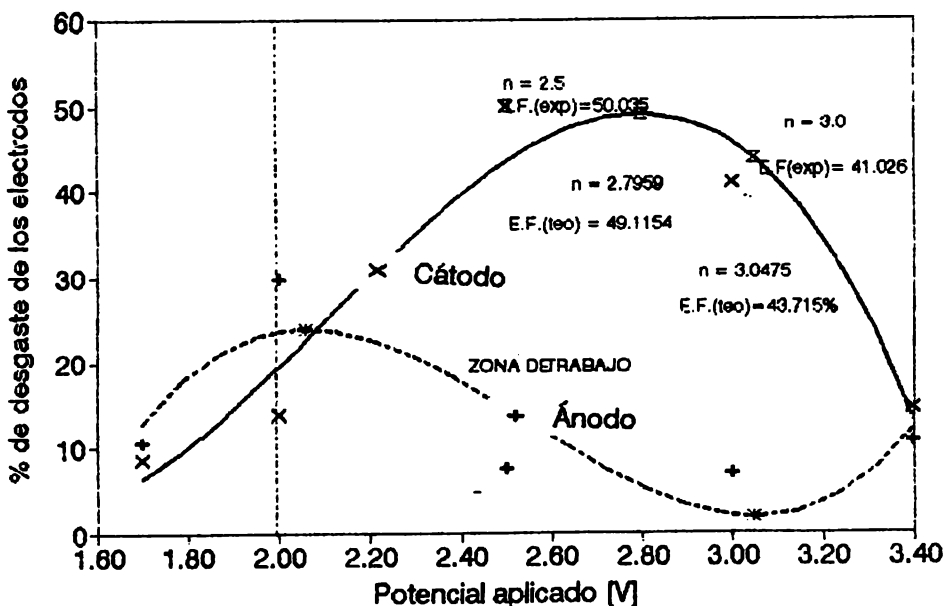


Fig. III-2. Optimización del potencial en la celda

3.2 Proceso anódico

Al realizar las electrólisis se encontró que la formación del aluminato de sodio se da en el cátodo y no en el ánodo, a través de los análisis de fluorescencia de rayos X (aplicados a los electrodos de trabajo) y de microscopía electrónica de barrido (aplicados a un gramo) y de equilibrios ácido-base.

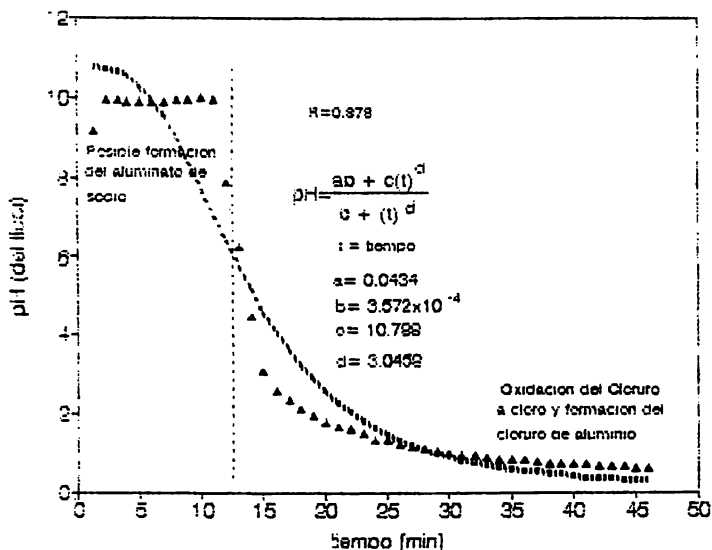
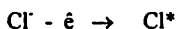


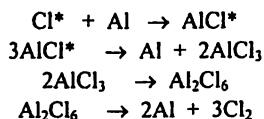
Fig.III-3. Electrólisis anódica, V=3.0V, T=22°C

Se especula que el aluminato de sodio no se produce en el ánodo, es porque el ión cloruro se oxida a cloro monoatómico y éste a su vez reacciona con el aluminio generando el cloruro de aluminio. Posteriormente, éste se dimeriza para obtener cloro y aluminio puro en forma de polvo, según el siguiente esquema de reacciones:

Oxidación del ión cloruro



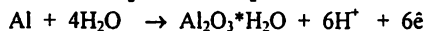
Ataque del cloro al aluminio:



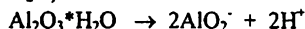
Cuando se realizó el seguimiento de la electrólisis anódica, a través del cambio del pH, se observó que existe la posibilidad de la formación del aluminato debido a que el pH de la disolución es mayor a seis hasta los 12 minutos (Fig.III-3) y por que el pKa del aluminato de sodio

es de $10^{-12.3 \pm 0.2}$. Posteriormente, se observó que el valor del pH disminuye drásticamente a valores por debajo de dos, y en valores de pH menores a seis se favorece la oxidación del ion cloruro a cloro, además el medio se torna ácido, posiblemente por el proceso de oxidación del aluminio en aluminato y alúmina, junto con la hidrólisis de la alúmina o bohemita en aluminato:

Electrooxidación del aluminio:



Hidrólisis de la bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):



Los resultados anódicos se validaron con los resultados del análisis elemental (microanálisis) por dispersión de rayos X, que se realizaron en aglomerados. Sin embargo, estos resultados son muy localizados y se elaboró un cuadro con una normalización de ellos, para dos muestras del ánodo de aluminio, cubriendo una superficie de 1 cm^2 del electrodo. Los resultados se presentan en la tabla III-7.

Tabla III-7. Se presenta la relación, elemento por ciento en peso, por ciento atómico e intensidad neta que son resultados obtenidos de un microanálisis o análisis elemental por dispersión de rayos X.

Elemento	% Peso	% Atómico	Intensidad Neta
Na	1.124	1.445	11.721
Al	77.226	86.129	2521.331
S	0.196	0.175	1.384
Cl	4.969	4.233	116.480
Cr	0.521	0.324	9.163
Mn	1.459	0.830	19.775
Fe	0.925	0.525	11.500
Cu	5.474	2.645	39.259
Zn	4.218	1.975	25.195
Se	3.888	1.721	71.830

Se encontró que no se presenta la formación del aluminato de sodio, por no existir sodio depositado en el ánodo, además el pH final de los licores es muy ácido, $\text{pH} = 1.3 \pm 0.2$.

El azufre se encontró en los licores en forma de sulfito y de sulfato, cualitativamente con cloruro de bario.

El hierro se encontró en forma de Fe(III), con ortofenantrolina. Los demás metales, excepto por el Cr, se hallaron en un estado de máxima oxidación.

El cloro se encontró en forma de cloro, clorato y ion cloruro, en forma yodométrica y argentométrica.

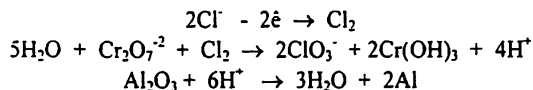
La baja concentración en peso del aluminio se debió a la disolución del óxido en el medio ácido, además se puede especular que se favorece la destrucción de la capa de óxido por efecto ácido y salino de la disolución.

También se observó la formación del cloruro de aluminio, sal muy soluble en medio acuoso, que se genera a través del ataque ácido de la disolución y por contacto con gas cloro producido. Esta última observación se ve favorecida o respaldada, por la localización de Cr en la placa que, a su vez, proviene del dicromato de sodio. Además, es un agente oxidante que favorece la formación del gas cloro.

Por lo anterior se demostró que no es posible la "formación de aluminato de sodio" en el

ánodo bajo estas condiciones. Los productos de esta electrólisis anódica son: gas cloro, polvo de aluminio puro, y los licores de la reacción contienen $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ClO_3^- e H^+ .

Al mismo tiempo, se encontró que el oxidante disuelto en la salmuera ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) se reduce a $\text{Cr}(\text{III})$ y se obtuvo $\text{Cr}(\text{OH})_3$. además, al final de la electrólisis los licores tienen un valor de pH menor a 7 (pH = 3). es decir, los licores son ácidos. Por ello, se propone el siguiente conjunto de reacciones:



3.3 Proceso catódico

3.3.1 Reacciones químicas en el catolito y en el cátodo.

Se hizo uso de los resultados de la sección 3.1.2. se operó a un potencial de 3.0 V y se caracterizaron los productos de la electrólisis.

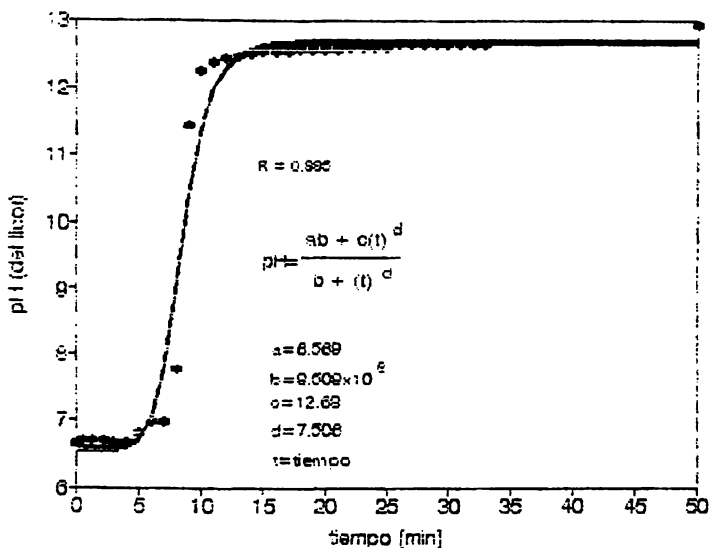


Fig.III-4. Electrólisis catódica, $V=3.0\text{V}$, $T=22^\circ\text{C}$

Se observó en las reacciones catódicas, que el valor del pH va en constante aumento, hasta llegar a un estado estacionario. Este estado estacionario indica el detenimiento de la reacción catódica, que puede ser debido a la formación de películas en el electrodo o a la interferencia de los productos de hidrólisis del aluminio. (Fig. III-4).

Sin embargo, a partir de los 40 minutos, se iniciaba la disolución del cátodo en la solución. Esto fue debido a que en el licor obtenido, la caustificación había aumentado. Este medio, altamente cáustico destruye y disuelve las películas de óxido formadas en el cátodo, especialmente cuando el pH es mayor a 7, (fig.III-4). Esto se logró demostrar con los resultados de la solvatación

de la alúmina a 20°C (Tabla III-8), resultados de absorción atómica La solubilidad de ellas es de 10 g/litro y, conforme aumenta por ejemplo pH=10, también aumenta su solubilidad en forma logarítmica de 10 g/litro.

Tabla III-8. Solubilidad de la alúmina obtenida en forma experimental a 20°C

pH de la disolución	Concentración de alúmina (g/l)
6.0	0.9878×10^{-5}
6.5	7.8849×10^{-6}
7.0	1.0121×10^{-5}
8.0	4.8798×10^{-5}
9.0	5.0110×10^{-4}
10.0	4.9894×10^{-3}
11.0	4.6101×10^{-2}

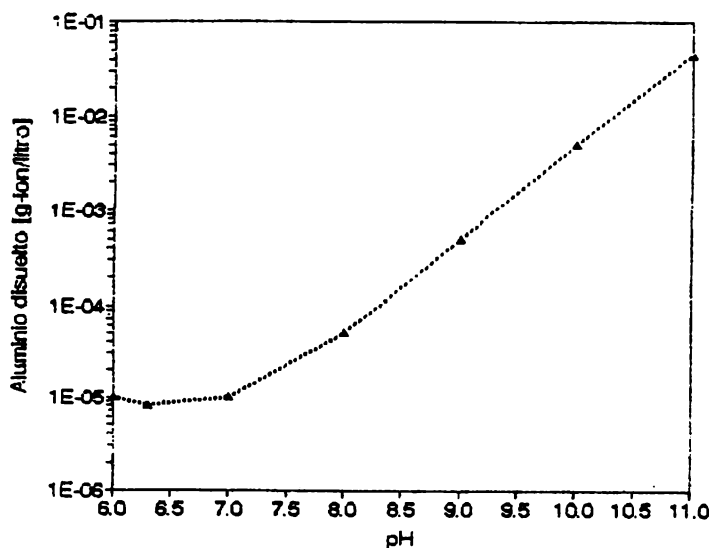


Fig. III-5. Solubilidad de la alúmina en medio alcalino

También se cuenta con resultados de la rapidez de corrosión del aluminio, que fueron obtenidos por el método de absorción atómica. En esta técnica se utilizaron los licores ácidos y alcalinos, que fueron obtenidos de placas de 10 cm² de superficie, siendo estas sumergidas en un tiempo de una hora en el medio ácido o alcalino.

Se observó que este metal en medios alcalinos a partir de un pH de 10 se empieza a disolver a una rapidez de 1.03mg/dm²/hr (aprox. 1.0), y cuando el pH de la disolución es mayor a 12 la rapidez de corrosión es de 9.97mg/dm²/h, (aprox. 10.0). (ver la fig.III-6). Estas observaciones y resultados condujeron a que el aluminato de sodio tiende a formarse con mayor preferencia en el cátodo que en el ánodo, por existir un medio muy alcalino.

Tabla III-9. Rapidez de corrosión del aluminio obtenido en forma experimental a 20°C

pH de la disolución	Rapidez de corrosión de aluminio (mg/dm ² /hr)
2.0	0.2701
4.0	1.01×10^{-8}
6.0	9.98×10^{-9}
8.0	1.03×10^{-8}
10.0	0.5889
12.0	9.1211

En la misma forma se ensayaron las electrólisis para las placas, se realizó el microanálisis elemental y se encontraron los siguientes resultados, para una superficie de 1cm² de electrodo (Tabla III-10).

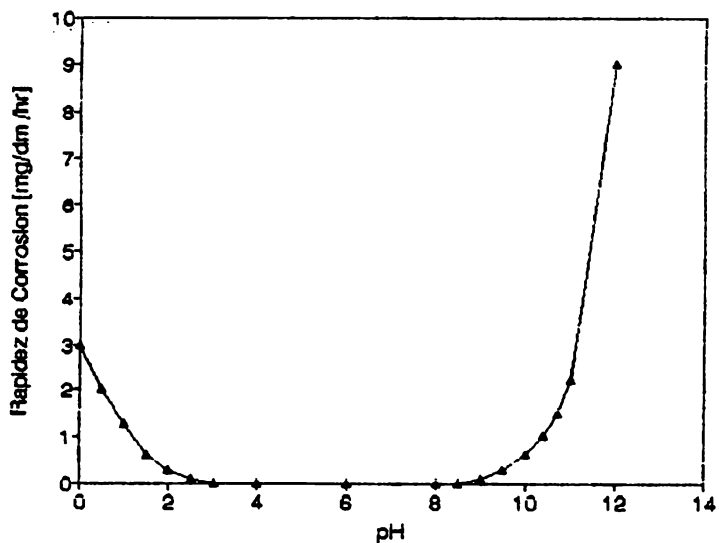
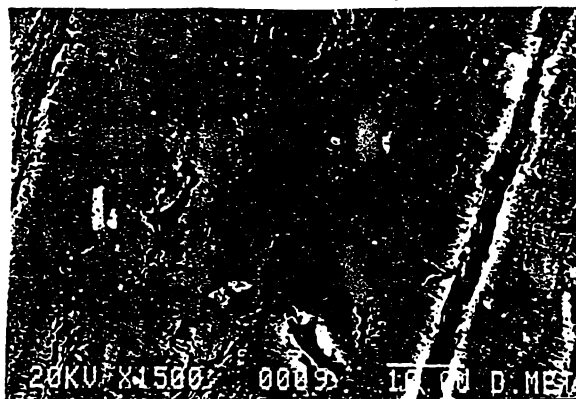


Fig. III-6. Rapidez de corrosión del aluminio

Tabla III-10. Se presenta la relación, elemento por ciento en peso, por ciento atómico e intensidad neta que son resultados obtenidos de un microanálisis o análisis elemental por dispersión de rayos X.

Elemento	% Peso	% Atómico	Intensidad Neta
Na	8.131	10.863	39.388
Al	58.483	66.888	697.377
Cl	11.973	10.578	140.121
K	0.823	0.740	10.268
Cr	0.021	0.014	0.124
Mn	5.041	3.030	24.348
Fe	0.929	0.555	4.070
Cu	8.375	4.471	22.119
Zn	12.131	2.860	12.131

Se observó en la tabla III-10, que hay un depósito de sodio sobre el cátodo de aluminio, que es un indicativo de la formación del aluminato de sodio. Sin embargo, para respaldar este resultado se volvieron a realizar otros análisis elementales en la placa de aluminio por dispersión de rayos X por microsonda desde un punto de vista cinético.



Estado inicial del cátodo ($t = 0.0$ min.).
Aumento 1500X



Estado posterior a tres minutos después de
realizar la electrólisis.
Aumento 1500X



Estado final después de 15 minutos
de realizar la electrólisis.
Aumento 1500X

Fig.III-7. Fotografía del cátodo, a un aumento de 1500X, al tiempo de 0.0, de 3.0 y 15.0 minutos

Tabla III-11. Se presenta el porcentaje en peso, para tres estados temporales del cátodo para tiempo de 0.0 min. 3.0 min y 15.0 min. que son resultados obtenidos de un microanálisis o análisis elemental por dispersión de rayos X con microsonda.

Elemento	t=0 min (antes de la electrólisis) % peso	t=3.0 min (durante la electrólisis) % peso	t=15.0 min (durante la electrólisis) % peso
Na	0.00	15.80	9.64
Al	95.52	53.58	67.76
Cl	0.00	8.90	11.33
Cr	0.00	0.00	1.93
Mn	0.84	8.52	8.62
Fe	0.00	1.33	0.00
Cu	2.31	7.74	5.69
Zn	1.51	4.15	3.65

Se efectuó el análisis en el cátodo antes de realizar la electrólisis; después de un tiempo de tres minutos; y posteriormente, después de quince minutos. Las electrólisis se realizaron a un potencial de 3.0 V y a una temperatura de $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (Tabla III-11). En una superficie localizada de 0.25 cm^2

Estos resultados mostraron la formación de un aglomerado, este llega a un tamaño determinado que, posteriormente, se despegue de la placa por el efecto de la solubilidad del aluminato en agua.

Además, se ha comprobado que las películas de óxido de aluminio son atacables en un medio alcalino. Este fenómeno puede observarse en las fotografías en donde se aprecian los cambios en la superficie del cátodo (Fig.III-7).

3.3.2 Balances de energía y de potencial eléctrico

También se observó experimentalmente, que la energía térmica desprendida por este proceso fue de 6.483 ± 0.23 kcal por gramo de aluminio en un intervalo de tiempo de 100 minutos, tiempo tomado por el proceso de electrólisis, (Fig.III-8)., Esta energía térmica es debida principalmente al calor de reacción entre el hidróxido de sodio formado y por el ataque químico que sufre el cátodo de aluminio.

Cuando se realizó el balance de potencial en la celda utilizada, a través de una ley de Ohm: se determinaron las principales caídas y diferencias de potencial que hay en ella. (Fig.III-9).

$$\Delta V_{\text{celda}} = \Delta V_{\text{cátodo}} + \Delta V_{\text{catolito}} + \Delta V_{\text{membrana}} + \Delta V_{\text{anolito}} + \Delta V_{\text{ánodo}} \quad (3.1)$$

Donde ΔV_{celda} : es el potencial aplicado a la celda; éste es un valor conocido; $\Delta V_{\text{anolito}}$ y $\Delta V_{\text{catolito}}$ son las diferencias de potencial del anolito y del catolito que se pueden conocer simultáneamente; el $\Delta V_{\text{cátodo}}$ y $\Delta V_{\text{ánodo}}$ son las caídas de potencial del cátodo y ánodo. Mientras que el sobrepotencial de la membrana ($\Delta V_{\text{membrana}}$) se puede determinar por diferencia de todas las diferencias de potencial conocidas (Fig. III-10). Se aplicó un potencial eléctrico de 6.0 V, y se determinó el potencial de equilibrio en toda la celda.

Tabla III-12a. Se muestra en términos de porcentaje las caídas de potencial en cada elemento de la celda, al aplicarse un potencial de 6.0 Volts

% de la caída de potencial de 6.0 V observado			
Elemento de la celda	t=5.0 min	t=15.0 min	t=40.0 min
cátodo	10.7483	5.2787	5.0500
catolito	32.1633	31.1707	31.0720
membrana	24.9882	32.3838	32.7777
anolito	32.1000	31.1667	31.1000
ánodo	0.0002	0.0001	0.0003

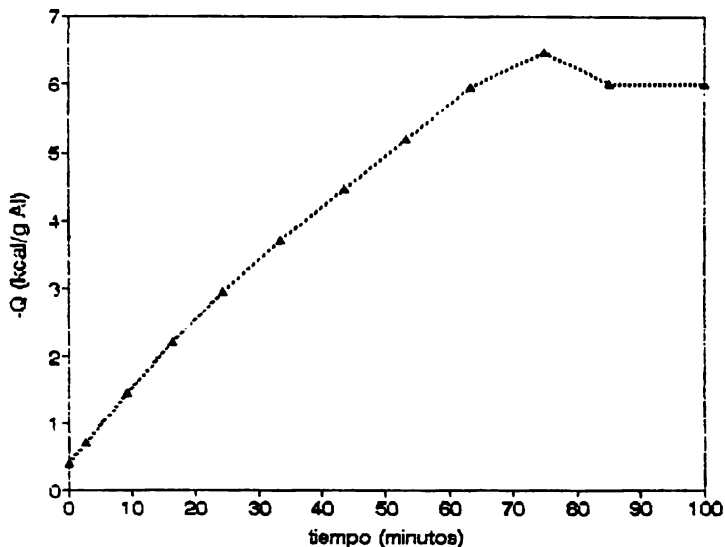


Fig III-8. El proceso catódico presentó un desprendimiento de calor de 6.48 ± 0.23 kcal por gramo de aluminio en un intervalo de tiempo de 100 minutos

Este balance se realizó desde los 5, 15 y hasta los 40 minutos en la electrólisis (tabla III-12a). Se observó que a partir de quince minutos en adelante, los valores de las caídas de potencial se mantenían prácticamente constantes. Las principales caídas de potencial se dan en la membrana, en el catolito y en el anolito. Estas caídas se pueden disminuir con el aumento de electrolito en la disolución, mientras que para la membrana de asbesto sería la búsqueda de otro tipo de material, pudiendo ser éste "naftión" o un "poliacetal".

Para determinar el potencial de equilibrio se emplearon cuatro celdas y se midió el potencial a los 20 y 40 minutos, y se obtuvo la tabla III-12b.

Se determinó un valor medio del potencial de equilibrio de la celda de 4.9691V, por lo que el sobrepotencial de la celda total es: $\eta = 1.0309$ V.

Tabla III-12b. Se muestra el potencial a corriente cero, en toda la celda

Celda	t=20.0 min	t=40.0 min
1	4.944	5.037
2	4.908	4.999
3	4.917	5.015
4	4.920	5.013
promedio	4.9222	5.016
σ	1.331×10^{-2}	1.360×10^{-2}

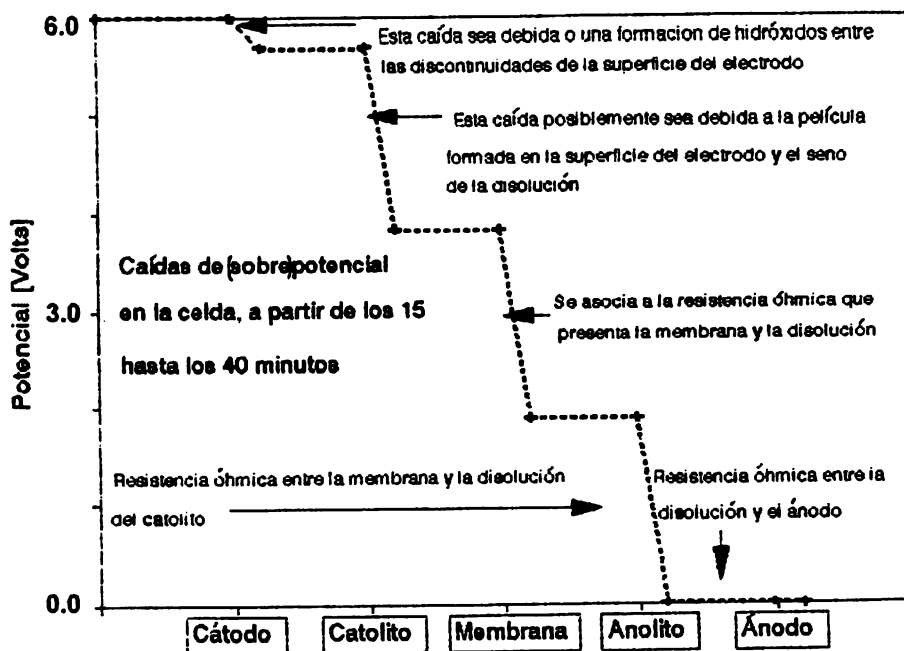


Fig.III-9. Caídas de potencial en la celda

Mientras que, la caída de potencial en el cátodo, en el inicio del proceso se observó que es muy pronunciada, esto es debido a que existe una prematura y espontánea formación de películas de hidróxidos u óxidos en la superficie del cátodo cuando este está en contacto con la atmósfera y el seno de la solución acuosa; a pesar del aumento de la caustificación del licor se llega a un valor casi fijo de esta caída. Esto habla de la formación de una película muy estable en la superficie del cátodo.

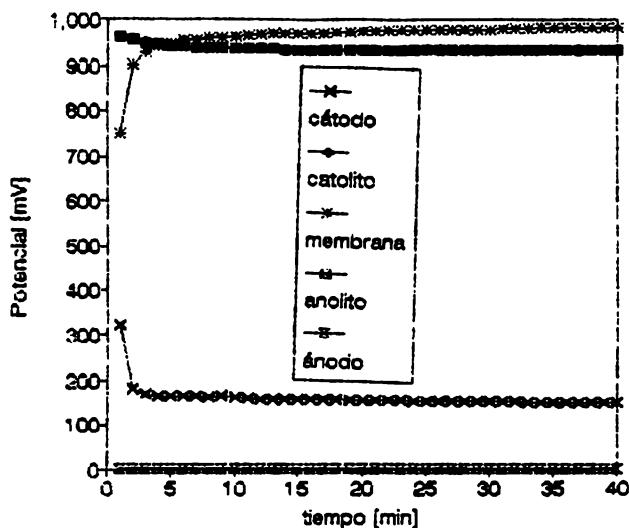


Fig.III-10. Balance de potencial

3.4 Caracterización de los productos

3.4.1 Análisis elemental de los productos.

La caracterización de los productos se llevó a cabo por fluorescencia de rayos X. Los productos que se analizaron fueron los precipitados. A pesar de que se llevó a cabo una secuencia de separación muy estricta, se obtuvo una baja pureza en el sólido.

El aluminato de sodio se formó preferentemente en el cátodo. Esta observación se valida con el análisis elemental de los precipitados, en donde éstos se obtuvieron a partir de la evaporación del agua del licor. El aspecto final del precipitado era de un color blanco muy intenso. Además, no presentó una forma cristalográfica definida y se fundió en un crisol especial a la temperatura de $1700^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$. Estos valores confirman en forma muy aproximada el punto de fusión del aluminato de sodio que está reportado en 1650°C por el Merck Index.

Tabla III - 13 Análisis elemental por fluorescencia del precipitado blanco obtenido

Elemento	% en peso	% reportado
Na	27.96	28.06
Al	24.46	32.90
Cl	34.44	0.00
K	2.89	0.00
Cu	5.86	0.00
Zn	4.60	0.00

La presencia del cloro en el análisis elemental por fluorescencia de rayos X, (tabla III-13),

es debido al electrolito utilizado, NaCl. Las otras formas o impurezas de potasio cobre y zinc están como cloruros. Se encontró que el producto tiene una pureza no mayor al 78.72%, debida a la existencia de cloruros de aluminio en un 8% aproximadamente, a la existencia de carbonato de sodio y a la de alúmina.

3.4.2 Espectroscopía de Difracción

Al principio, se obtuvo como producto un aluminato muy hidratado ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$) con la tendencia a la descomposición en carbonato de sodio, Na_2CO_3 y bayerita, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

El espectro que lo identifica, lo clasifica con una gran cantidad de agua. Además, la estabilidad del producto sólido en una atmósfera húmeda y rica en CO_2 , promueve la descomposición inmediata, es decir, el aluminato de sodio se descompone en alúmina y en carbonato de sodio, y se postula un posible mecanismo de descomposición (Fig.III-11).

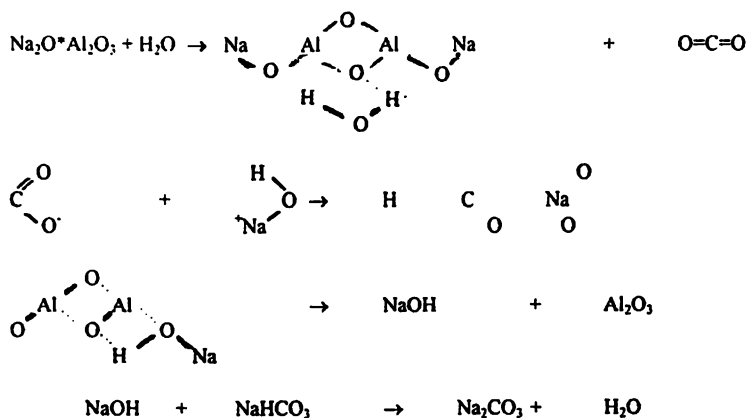


Fig.III -11. Posible mecanismo de descomposición del aluminato de sodio

Dado que el valor del pH se encuentra entre los valores de 13 ± 0.3 y al concentrarse los licores no se logran observar los pasos intermedios. Por lo que, el proceso o mecanismo de descomposición se resumiría en un solo paso.

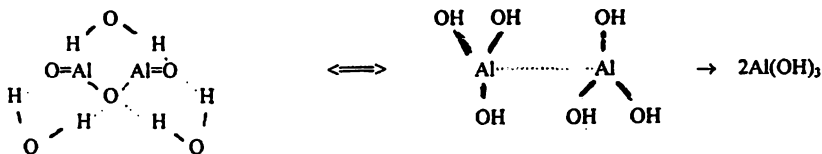


Fig.III -12. Formación de la bayerita

Cuando el sólido tiene un gran contenido de agua, la alúmina se hidrata formando la bayerita, debido a que es una especie deficiente en grupos Brönsted y esta es una razón por la cual en los espectros de dispersión de rayos X se observa en forma muy acentuada la presencia de la

bayerita.

Al controlar las condiciones de humedad, los precipitados se depositaban parcialmente en un recipiente con cloruro de calcio y el CO_2 atmosférico reaccionaba con mayor lentitud con el aluminato de sodio. Sin embargo, se encontró en un espectro que el aluminato de sodio absorbía aproximadamente seis moléculas de agua y al aumentar la concentración de agua, este iniciaba su proceso de descomposición.

3.4.3 Pureza del aluminato de sodio

En la tabla III-11 se observa que los resultados del análisis elemental por absorción atómica, ellos muestran el porcentaje en peso de los elementos encontrados en el producto. Además, se observó que el aluminato de sodio ataca a recipientes que contienen silicio, esta impureza se eliminó al aplicarle un tratamiento de calcinación de 1100°C .

Se encontró una baja pureza del aluminato de sodio obtenido; especialmente, si se compara con respecto al aluminio, se determina una pureza del 84.91%. Pero si se compara con respecto al sodio se tiene una pureza del 87.20%, es decir, existe una diferencia del 2.385%. A esta diferencia se le asocia el porcentaje de Na_2CO_3 existente en el aluminato de sodio. También se observó que el sodio se encuentra en exceso, cuando el producto no se ha calcinado esto demuestra la descomposición del aluminato de sodio en alúmina, sosa y/o carbonato de sodio

Tabla III - 14. Análisis elemental del producto precipitado, en donde se comparan los % en peso

Elemento	no calcinado	calcinado	teórico
Al	17.17	24.46	28.05
Na	40.65	0.00	32.93
Si	33.63	27.96	0.00

Esto demostró la necesidad de un estabilizador químico que evitase la descomposición del aluminato de sodio y para evitar tratamientos térmicos posteriores.

Tabla III-15. Pureza obtenida con respecto al aluminio y al sodio referidos análisis elemental del producto precipitado.

Elemento referido	% Pureza del producto no calcinado	% Pureza del producto calcinado	% Pureza del producto teórico
Al	61.21	87.20	100.00
Na	123.44	84.91	100.00

3.4.4 Estabilización del aluminato de sodio.

Para encontrar el estabilizador adecuado, se parte de la idea de que el estabilizador y el producto deben ser similares. Por lo que se determinó como estabilizador común a la sodalita; en donde este es producto de una reacción de aluminato de sodio y un silicato.

3.4.5 Síntesis de la sodalita.

La cantidad o el porcentaje de sodalita en la mezcla se supuso que la siguiente reacción ocurre en el sólido:



Al asignar como vectores los porcentos en peso al conjunto de valores de los elementos de sodio, aluminio y silicio para cada compuesto (Cap.2 secc.2.4, ec.2.2), en donde estos se determinaron por un análisis de fluorescencia de rayos X al producto y los reactivos. (Tabla III-16)

Tabla III-16. Análisis elemental de los reactivos y producto, en donde X_i son los vectores de % en peso

Elemento	X_1	X_2	X_3
Na	28.05	11.12	21.50
Al	32.93	0.00	20.19
Si	0.00	40.76	15.76

Con ello se obtuvo el siguiente sistema lineal de ecuaciones:

$$\text{Na: } 40.65 = 28.05X_1 + 11.12X_2 + 21.50X_3 \quad (3.2)$$

$$\text{Al: } 17.17 = 32.93X_1 + 0.00X_2 + 20.19X_3 \quad (3.3)$$

$$\text{Si: } 33.63 = 0.00X_1 + 40.76X_2 + 15.76X_3 \quad (3.4)$$

La solución a este sistema es:

$$X_1 = -4248.05\text{g}$$

$$X_2 = -2678.47\text{g}$$

$$X_3 = 6929.44\text{g}$$

con un subtotal de 6926.52, al sumar X_1 y X_2 , se encontró que sólo hay un 0.06% de los reactivos que no reaccionaron. Por lo que la sodalita se encontró en 99.94 % de pureza.

3.4.6 Ensayos con la mezcla sólida.

Con la sodalita obtenida se ensayaron adiciones en porciento en peso al aluminato de sodio no mayores al 1% en peso y se determinó que, con una adición de sodalita de 0.05% en masa ya no se promueve la descomposición del aluminato de sodio en alúmina y carbonato de sodio.

Este agente estabilizador permitió una mayor posibilidad de manejo del aluminato de sodio en forma sólida; además, se evitó el uso de otros agentes estabilizadores como halocarburos alto peso molecular. A continuación se muestran los espectros de difracción de rayos X del aluminato de sodio obtenido.(Fig.III-13).

Al mismo tiempo se encontró que, para deshidratar el aluminato de sodio, junto con la sodalita, solamente fue necesario secarlo en una estufa a temperatura de 90°C, sujeto a presión atmosférica, es decir no requirió de condiciones específicas.

3.4.7 Ensayos a los licores

En cuanto a los licores obtenidos, se logró observar que el aluminato de sodio se conserva solo por un tiempo determinado, alrededor de 3 semanas, cuando se encuentran a un pH de 12.5 ± 3 , dentro de una temperatura ambiente de $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$. Este se determinó a partir de análisis de absorción atómica. (Tabla III-17)

Este corto tiempo de vida estable es debido a la redisolución del CO_2 , proveniente del aire ambiental, en el licor cáustico de aluminato de sodio. Se observó que al darse la descomposición, se induce también una acidificación del licor. Además en el transcurso del tiempo por la aparición

de los productos de hidrólisis del aluminio, como polihidróxidos, se encontró la aparición de un gel en los licores.

Tabla III-17. Análisis elemental del aluminio soluble en los licores

No. de día	Concentración de aluminio g/l	pH del licor
0	2.714	12.5
7	2.777	12.5
14	2.713	12.5
21	2.652	12.5
28	1.032	12.1
35	0.517	11.8
42	0.010	10.1

Posiblemente, esta sea la razón por la cuál la forma más comercial del aluminato de sodio, es una disolución del 20% de alúmina y 20% de sosa. Es decir, cuando el licor es menos cáustico no se permite la disolución del CO_2 en él; además, el licor contiene un estabilizador e inhibidor de la descomposición. Por lo general, estos compuestos son haloformos y dextrosas de bajo peso molecular disueltas en el licor.

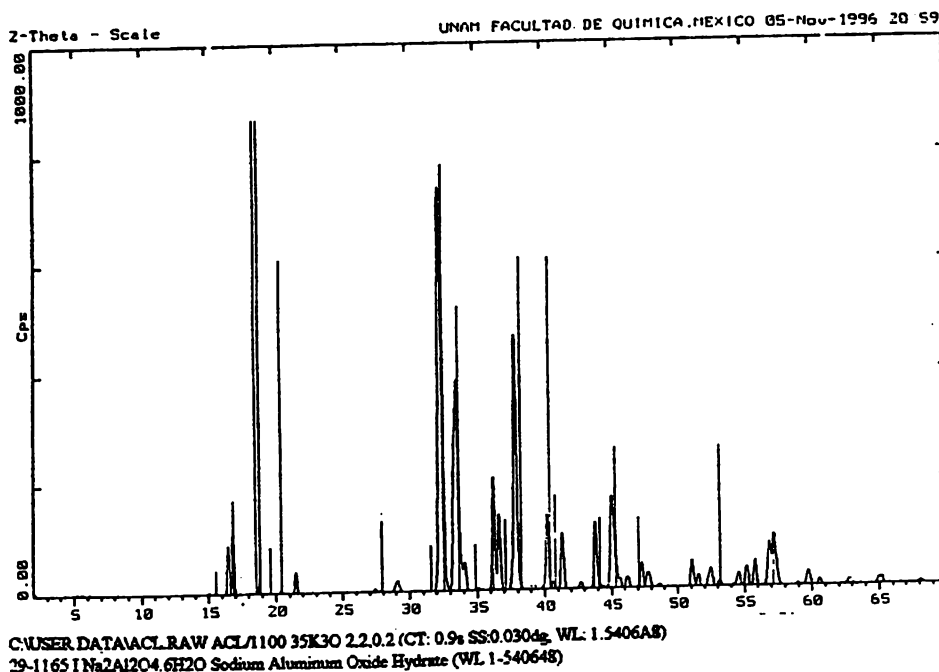


Fig.III -13. Espectro de difracción de rayos X para el aluminato de sodio hidratado $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sin la adición de la sodalita

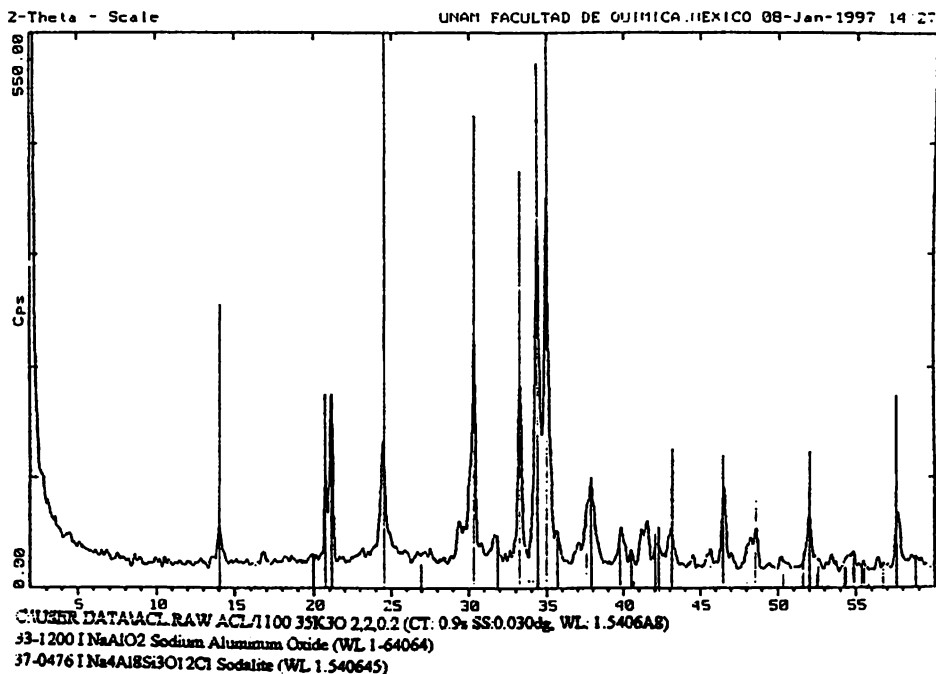
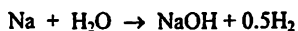


Fig.III -14. Espectro de difracción de rayos X para el aluminato de sodio con la adición de la sodalita

3.5 Cinética del proceso catódico.

La variable que permite determinar el avance de la reacción electroquímica *in situ* es el pH. Esto es debido a que se siguen las siguientes ecuaciones químicas:



3.5.1 El Modelo.

Este modelado sólo se refirió al proceso catódico, aquí se involucró la relación o funcionalidad de la corriente observada y la cinética involucrada en la formación del aluminato de

sodio.

Como primer paso se hizo el supuesto de que, en el catolito se debe de cumplir el principio siguiente: la corriente, en un sistema faradaico esta determinado por el flujo de especies iónicas presentes:

$$i = \sum Fz_i N_i = Fz_{Na^+} N_{Na^+} \quad (3.5.1)$$

$$i = F N_{Na^+} \quad (3.5.2a)$$

Donde i es la corriente eléctrica;

F es la constante de Faraday;

N_{Na^+} es flujo del ión sodio

Con esta primera relación se realizó un balance de sodio en el catolito y principalmente en la zona superficial del cátodo, en la siguiente forma: Existe una cantidad de sodio que se va reducir o a depositarse sobre el cátodo por efecto galvánico, pero existe una cierta cantidad que va a desaparecer por la hidrólisis. De tal forma que se obtiene:

$$\frac{d(\varepsilon A C_{Na^+})}{dt} = \varepsilon A i - \varepsilon A k_3 C_{Na^+} \quad (3.5.3)$$

En donde ε es el espesor de sodio reducido sobre la placa o cátodo.

A : es el área del cátodo

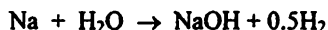
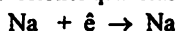
k_3 es la constante cinética relacionada al proceso de hidrólisis del sodio metálico.

C_{Na^+} es la concentración de sodio metálico.

Esta ecuación en forma diferencial, si se supone que la corriente va a ser constante en un intervalo de tiempo pequeño y en el inicio del proceso galvánico tiene la siguiente forma:

$$\frac{dC_{Na^+}}{dt} = (i/F - k_3 C_{Na^+}). \quad (3.5.4)$$

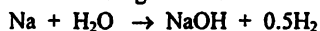
Esta ecuación esta acorde a la reacciones químicas siguientes:



Sin embargo, no se tiene información física suficiente, más que la corriente que se empleó en el proceso, por lo que se realizó un balance de $[OH^-]$ en el catolito, además de ser la única información directa al proceso, y esta definido por la siguiente relación:

$$\frac{d[COH-V]}{dt} = \varepsilon A k_3 C_{Na^+} - V k_2 COH- \quad (3.5.5)$$

Este balance esta de acuerdo con las siguientes reacciones químicas siguientes:



Al resolver este conjunto de ecuaciones se obtuvieron las siguientes relaciones: en donde para el proceso de formación de sodio se encontró:

$$Na = i/(Fk_3)[1 - \exp(-k_3t)] \quad (3.5.6)$$

para el proceso de generación de los $[OH^-]$:

$$[COH^-] = i\varepsilon A/(VFk_2)[1 - \exp(-k_2(t-t_0))] - i\varepsilon A/(VF(k_2-k_3))[\exp(-k_3t) - \exp(k_2-k_3)t_0 - k_2t)] \quad (3.5.7a)$$

Cuando hay altas temperaturas, t_0 tiende a ser cero, y la expresión anterior se reduce a:

$$[COH^-] = i\varepsilon A/(VFk_2)[1 - \exp(-k_2t)] - i\varepsilon A/(VF(k_2-k_3))[\exp(-k_3t) - \exp(-k_2t)] \quad (3.5.7b)$$

A continuación se muestra una tabla con el valor de las constantes k_2 y k_3 , en el intervalo térmico de trabajo:

Tabla III-18a. Constantes para el modelo o ecuación (3.5.6)

Temperatura (°C)	k_2	k_3	R
20	0.1131	0.0704	0.9992
21	0.4086	0.2755	0.9786
22	0.4217	0.3804	0.9762
23	0.5728	0.5168	0.9754
24	0.5296	0.4800	0.9774
25	0.4526	0.4132	0.9797
26	0.2362	0.2247	0.9986

Las constantes i/F se obtuvieron por datos experimentales, mientras que las constantes de k_2 y k_3 se obtuvieron por minimización de cuadrados (para mayores detalles consulte el apéndice II).

Para el proceso de formación del Aluminato que esta definido por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\varepsilon A d(AlO_2^-)}{dt} = V k_3 (COH^-) \quad (3.5.8)$$

se debe de hacer la siguiente observación: para llegar a la formación del aluminato se requiere de la sosa ya formada, de tal forma que nuestro límite de integración inferior sera a partir del un tiempo t_0 , siendo este el tiempo de activación para la formación del AlO_2^- .

$$(AlO_2^-) = (V k_3 / \varepsilon A) \int_{t_0}^t (COH^-) dt \quad (3.5.9)$$

que al resolver la relación (3.5.7a) se obtiene la siguiente relación:

$$(AlO_2^-) = ik_3(t-t_0)/(Fk_2) - ik_3 \exp(k_2 t_0)/(Fk_2) \{ \exp(-k_2 t) - \exp(-k_2 t_0) \} + i/(F(k_2-k_3)) \{ \exp(-k_3 t) - \exp(-k_3 t_0) \} - ik_3/(F(k_2-k_3)k_2) \{ \exp(-k_2 t) - \exp(-k_2 t_0) \} \{ \exp(k_2-k_3)t_0 \} \quad (3.5.10a)$$

$$\begin{aligned}
 (\text{AlO}_2^-) = & ik_3(t-t_0)/(Fk_2) - ik_3/(Fk_2) \{ \exp(-k_2t) - \exp(-k_2t_0) \} + \\
 & + i/(F(k_2-k_3)) \{ \exp(-k_3t) - \exp(-k_3t_0) \} \\
 & - ik_3/(F(k_2-k_3)k_2) \{ \exp(-k_2t) - \exp(-k_2t_0) \}
 \end{aligned}
 \tag{3.5.10b}$$

Estas relaciones determinan la cantidad de aluminato de sodio que se produce durante la electrólisis.

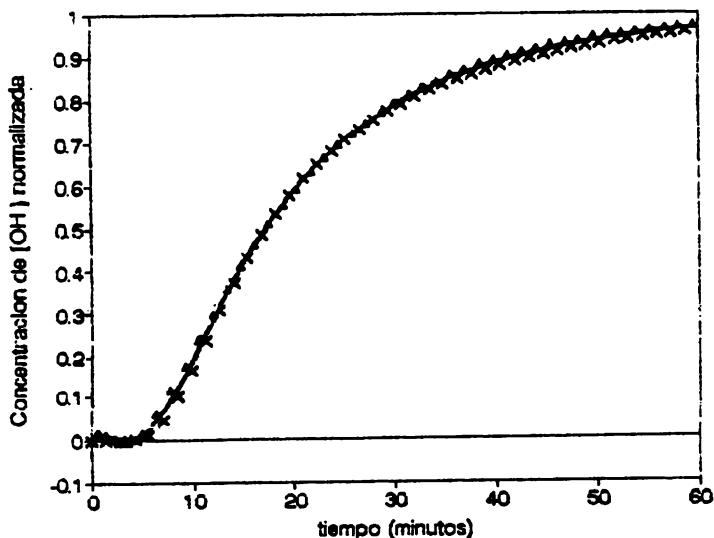


Fig. III-14. Modelación del pH a una Temperatura de 20°C con la relación 3.54

La relación (3.5.10b) se verificó con la diferencia de pérdida de pesos en los cátodos, a las temperaturas de 20, 23 y 26 °C. Tabla III-18b.

Tabla III-18b. Comparación del modelo y el aluminato obtenido a partir de la placa experimentalmente

tiempo (min)	Temp. 20°C			Temp. 23°C			Temp. 26°C		
	D: diferencia experimental			Dm: diferencia del modelo			E: error relativo (%)		
	D	Dm	E(%)	D	Dm	E(%)	D	Dm	E(%)
5	0.0003	0.0086	2766	0.0561	0.2439	334.7	0.0911	0.1313	44.1273
10	0.0354	0.0449	26.84	0.6761	0.5966	11.75	0.5195	0.5000	-3.75
20	0.2045	0.2009	-1.76	0.6986	0.7073	1.24	0.8186	0.8276	1.10
30	0.3247	0.3239	-0.24	0.6990	0.7112	1.74	0.8855	0.8885	0.36

Además se buscó la existencia de un comportamiento Arrhenius, y se observó lo siguiente en k_3 y k_2 . Ver la fig. III-16.

Se encontró que en éste intervalo térmico, fig. III-16, se encontraron dos zonas lineales en el intervalo de temperaturas. A continuación se muestra en la tabla III-19 las posibles constantes de Arrhenius para k_2 :

Tabla III-19. Constantes del modelo Arrhenius para k_2

Intervalo térmico (°C)	Ea(kcal/mol)	$\ln k_2(\text{min}^{-1})$	R
20-23	113.2469	192.4468	0.8772
23-26*	-71.2600	-121.2435	0.9424

*Comportamiento anti-Arrhenius

Posiblemente, este comportamiento nos describa la existencia de resistencias a la transferencia de masa para la formación del aluminato de sodio; estas pueden ser como la formación de películas conductoras sobre la superficie del cátodo, en donde ellas impiden la reacción de formación del aluminato.

Se determinó un polinomio de segundo orden para este intervalo térmico de la forma:

$\ln(k_2) = \ln(k_{20}) + (-E_{a1}/R)(1/T) + (-E_{a2}/R^2)(1/T^2)$, cuyos valores de las constantes son las siguientes:

$\ln(k_{20}) = -12523.959$; $(-E_{a1}/R) = 7424957.8$; $(-E_{a2}/R^2) = -1.1005291 \times 10^9$.

Mientras que, para k_3 se encuentran los siguientes valores, tabla III-20:

Tabla III-20. Constantes del modelo Arrhenius para k_3

Intervalo térmico (°C)	Ea(kcal/mol)	$\ln k_3(\text{min}^{-1})$	R
20-23	114.1179	193.4658	0.9650
23-26*	-66.9863	-114.1094	0.9434

*Comportamiento anti-Arrhenius

Estos trozos lineales pueden postular la existencia de barreras físicas en la superficie del cátodo, o una serie de pasos o de reacciones aún desconocidas en la superficie del cátodo. También se determinó un polinomio de segundo orden para este intervalo térmico de la forma:

$\ln(k_3) = \ln(k_{30}) + (-E_{a1}/R)(1/T) + (-E_{a2}/R^2)(1/T^2)$, cuyos valores de las constantes son las siguientes:

$\ln(k_{30}) = -13493.827$; $(-E_{a1}/R) = 8005834.8$; $(-E_{a2}/R^2) = -1.1875089 \times 10^9$.

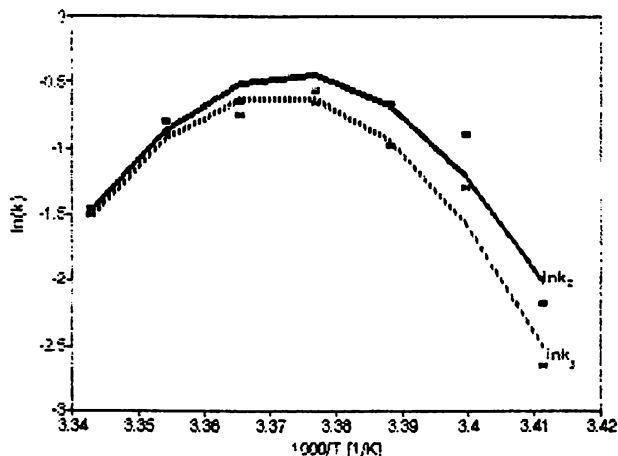


Fig. III-16. Variación de k_2 y de k_3 con la temperatura

También se realizó la determinación de éstas constantes para cuatro valores diferentes de potencial en tres temperaturas, como se puede observar en las tres siguientes tablas III-21a, 21b y 21c:

Tabla III - 21a Constantes obtenidas para el modelo 3.54 a una temperatura de $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$, a diferente potencial

Potencial (V)	k_2	k_3	R
3.4	0.1383	0.0867	0.982
3.0	0.1131	0.7041	0.891
2.5	0.1012	0.0640	0.788
2.0	0.1252	0.0783	0.915

Tabla III - 21b Constantes obtenidas para el modelo 3.54 a una temperatura de $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$, a diferente potencial

Potencial (V)	k_2	k_3	R
3.4	0.5807	0.5206	0.910
3.0	0.5723	0.5131	0.952
2.5	0.5131	0.4600	0.944
2.0	0.4439	0.3980	0.902

Tabla III - 21c Constantes obtenidas para el modelo 3.54 a una temperatura de $26 \pm 0.5^\circ\text{C}$, a diferente potencial

Potencial (V)	k_2	k_3	R
3.4	0.2908	0.2782	0.9987
3.0	0.2348	0.2247	0.9877
2.5	0.2127	0.2034	0.9672
2.0	0.2630	0.2517	0.9980

3.5.2 Modelación cinética pseudohomogenea.

Se realizó una modelación cinética para idealizar un mecanismo, en el cual logre explicar y correlacionar en forma estadística las curvas experimentales ya obtenidas en la sección anterior. Posiblemente no habrá una explicación física satisfactoria, especialmente porque se realizaron las siguientes suposiciones como:

1. La no existencia de resistencias a la transferencia de masa.
 2. El electrodo siempre se encuentra "limpio" durante el tiempo en que la electrólisis se lleva a cabo.
 3. No se involucran mecanismos convectivos, ni migratorios, ni difusivos, por lo que la producción de masa es igual a la acumulación.
 4. Para llegar a la reacción del aluminato, esta requerirá un tiempo de activación necesario, es decir, antes de alcanzar ésta reacción existen otras reacciones intermedias involucradas.
 5. Se tiene un mezclado ideal.
 6. Se supondrá un sistema homogéneo, a pesar de que algunas de reacciones se lleven a cabo en la superficie del electrodo, sistema heterogéneo.
- Bajo este esquema se propuso el siguiente mecanismo:

El ion sodio que se encuentra circundante al electrodo se adsorbe en la superficie por el efecto de la polarización y/o atracción de cargas eléctricas en la superficie limpia del electrodo; de

tal forma que un electrón se posiciona en un sitio aleatorio (s) de la superficie del electrodo y un ion sodio lo realiza al mismo tiempo en la interfase sólida del cátodo, por lo que se considera el siguiente proceso de reacción (Fig.III-17)

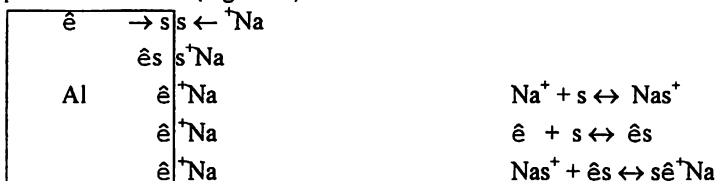
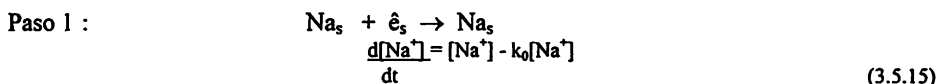


Fig.III -16. Proceso inicial, adsorción del Na sobre el cátodo polarizado, en donde se representó al electrón en la superficie como $\hat{e}$

En forma diferencial se tiene el balance para el ion sodio en la superficie:

$$\frac{d[Na^+]}{dt} = \text{Entradas} - \text{Salidas} + \text{Producción} \quad (3.5.14)$$

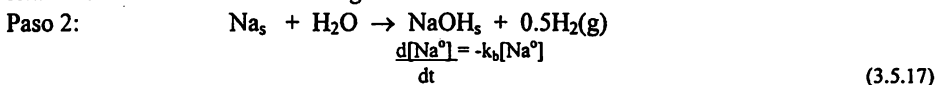
Donde las entradas es la concentración del ion sodio en la superficie del cátodo, Entradas = $[Na^+]$, esto es porque se da el proceso de atracción de cargas electrostáticas entre el cátodo y el anión; las salidas serán $-k_0[Na^+]$, después de haberse adsorbido el ion sodio en la superficie del cátodo y por “no existir” una resistencia al proceso de transferencia de electrones, se obtiene la reacción de reducción de sodio; la producción es igual a cero, porque no se tiene una fuente química de iones sodio. Esto condujo el siguiente esquema:



De tal forma que el proceso de entrada y salida de iones sodio genera una producción de sodio metálico en la superficie del cátodo, se obtiene la siguiente relación:

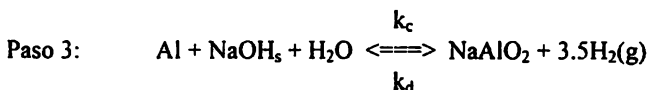
$$\frac{d[Na^0]}{dt} = k_a[Na^0] \quad (3.5.16)$$

Sin embargo, el medio circundante al cátodo es agua y ésta reacciona con el sodio metálico formando hidróxido de sodio e hidrógeno:



Una vez formado el hidróxido de sodio y, dado que se encuentra rodeado de agua, éste va a atacar al cátodo de aluminio, que va a formar el aluminato de sodio con un desprendimiento de hidrógeno. Además, por ser un átomo muy grande y por no poseer una carga positiva formal, más que con un dipolo predominantemente negativo que, es debido al efecto de los oxígenos en la molécula de aluminato de sodio; este producto se va a separar del cátodo, (Fig.III-18), en una forma destructiva hacia el electrodo, sin embargo, se genera un sitio nuevo, un lugar en la superficie del electrodo que no esta ocupado por el catión sodio y favorece el paso 1, inicialmente

descrito:



$$\frac{d[\text{NaOH}]}{dt} = -k_c[\text{NaOH}] + k_d[\text{NaAlO}_2] \quad (3.5.17)$$

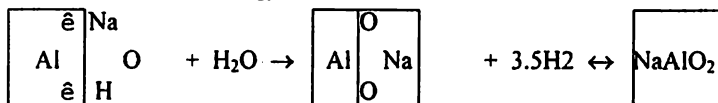
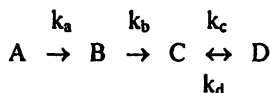


Fig. III-18. Secuencia consecutiva de ataque cáustico hacia el cátodo, con la formación del aluminato y su disolución en el medio acuoso

Si se designa al ion sodio $[\text{Na}^+]$ como A y se hace que k_a sea $(1 - k_0)$; de la misma forma para el sodio reducido $[\text{Na}^0]$ como B; al hidróxido de sodio $[\text{NaOH}]$ como C; y al aluminato de sodio $[\text{NaAlO}_2]$ como D, se tendría el siguiente esquema cinético:



$$\begin{aligned} (dA/dt) &= -k_a A \\ (\text{Extinción del ión sodio}). \end{aligned} \quad (3.5.18)$$

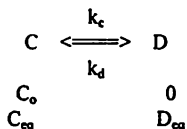
$$\begin{aligned} (dB/dt) &= k_a A - k_b B \\ (\text{Producción del sodio metálico y extinción}). \end{aligned} \quad (3.5.19)$$

$$\begin{aligned} (dC/dt) &= k_b B - k_c C + k_d D \\ (\text{Producción de la sosa, extinción y regeneración por el alcance de un equilibrio}). \end{aligned} \quad (3.5.20)$$

$$\begin{aligned} (dD/dt) &= k_c C - k_d D \\ (\text{Producción del aluminato de sodio y extinción parcial de él, y el alcance del estado estacionario}). \end{aligned} \quad (3.5.21)$$

El último paso se designa como un posible equilibrio, debido a que se observa un estado estacionario después de un tiempo transcurrido, pudiendo éste ser un paso determinante para la formación del aluminato de sodio. El esquema cinético se encuentra desarrollado en el apéndice iv.

Para el aluminio, que solamente se le involucró el ataque cáustico del hidróxido de sodio, y al suponer que el metal está limpio, el balance para el aluminio puede ser expresado al del sodio como en el paso tres.



$$dC/dt = -k_c C + k_d D \quad (3.5.22)$$

$$dD/dt = k_c C - k_d D \quad (3.5.23)$$

$$K = k_c/k_d \quad (3.5.24)$$

Este balance es más aceptable porque la relación estequiométrica de la reacción es de 1 a 1. Además, de seguir la cinética con el cambio observado del pH; se respaldó con la determinación de pesos efectuados al electrodo, antes de la electrólisis y después de ella.

El último paso, paso tres, es más observable físicamente o tangible (ec. 3.5.22) que los dos primeros. Especialmente porque en los primeros se requiere de otra formulación o diseño de experimentos: electrogravimetrías con electrodo de mercurio amalgamado con aluminio.

Sin embargo, para determinar teóricamente los pasos intermedios de este proceso pseudohomogéneo se utilizó el método de áreas de Himmelblau-Jones-Bischoff (ver apéndice v). Por lo tanto, el modelo básico es el último balance del aluminio, en donde se hace el seguimiento del aluminio que no ha reaccionado, C, que se encuentra expresado en la manera siguiente:

$$C = C_0 / (k_c + k_d) [k_d + k_c \exp(-(k_c + k_d)t)] \quad (3.5.25)$$

Para el licor, el seguimiento de la reacción será para D, que a su vez se encuentra expresado en la forma siguiente:

$$D = C_0 k_c / (k_c + k_d) [1 - \exp(-(k_c + k_d)t)] \quad (3.5.26)$$

Además, es más confiable el seguimiento del licor que el peso del aluminio, principalmente por ser *in situ*. Sin embargo, se presenta la siguiente dificultad, que es la presencia de un intervalo de tiempo de "respuesta" o de activación. Este tiempo se puede asociar al tiempo necesario para que se lleve a cabo el proceso de la electroreducción del ion sodio, es decir, los pasos intermedios de adsorción, reducción e hidrólisis ($A \rightarrow B \rightarrow C$) del sodio (Fig.III-18) más otros procesos o mecanismos que estén involucrados en la transferencia de masa.

A continuación se muestra en la tabla III-21 de las constantes k_c , k_d , C_0 y K ; donde las constantes cinéticas tienen como unidades $[\text{min}^{-1}]$ y la concentración, C_0 , está expresada en $[\text{mol/L}]$.

Las constantes de k_a , k_b se determinaron en forma teórica con el método de áreas de Himmelblau-Jones-Bischoff (Figs.III-19 y 20). Estas constantes no son muy fidedignas, especialmente por no poderse validar simultáneamente con un experimento paralelo o de apoyo sin que difiera del objetivo de obtener el aluminato de sodio, además se tiene muy poca información con respecto a los pasos intermedios del proceso pseudohomogéneo de síntesis catódica del aluminato.

Tabla III - 21 Valor de las constantes cinéticas del último paso que es posible observar, desde los 20 hasta los 26°C.

Temperatura °C	k_c	k_d	K	C_0	R
20	0.0416	0.0322	1.2930	0.0207	0.933
21	0.3664	0.0459	7.9865	0.0412	0.901
22	0.5192	0.0886	5.8593	0.0266	0.904
23	0.8032	0.0944	8.5055	0.0258	0.932
24	0.8192	0.2085	3.9296	0.0222	0.944
25	0.9205	0.2176	4.2311	0.0259	0.941
26	0.9478	0.3447	2.7493	0.0344	0.913

A continuación, se muestra una tabla con el valor de las constantes de k_a , k_b , tiempo de respuesta (t_R) o de activación, en minutos, y áreas (producto de concentración por tiempo, $C \cdot t$) que se obtuvieron a distinta temperatura (tabla III-21).

Tabla III - 21. Valor de las constantes k_a y k_b , que fueron determinadas en forma teórica por el método de Areas de Himmemblau-Jones-Bischoff.

Temperatura °C	Area($C \cdot t$)	k_a	k_b	t_R
20	22.7624	7.4135	0.3585	6.1711
21	17.7684	9.2418	0.6055	5.6710
22	8.0098	12.3951	0.9001	3.4056
23	7.9549	5.3655	1.3500	2.6651
24	2.8110	2.4760	1.5501	1.6706
25	2.9254	1.9824	1.7500	1.5670
26	1.1692	0.5943	1.9501	1.0670

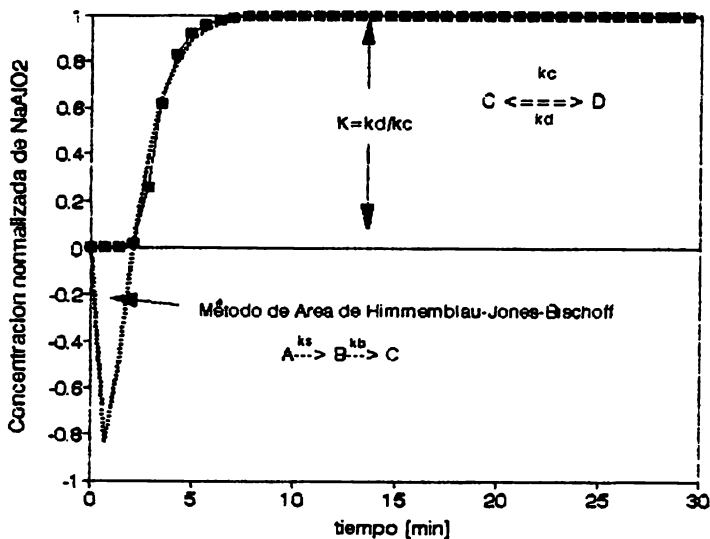


Fig. III - 19. Modelación de los datos experimentales, a 22°C

El problema o contradicción que se ha observado, es con los valores de k_a , a partir de los 23°C. que empiezan a disminuir drásticamente, es decir, no muestra un comportamiento de tipo Arrhenius. Por lo tanto, se requiere de otro método para seguir la cinética del proceso de la electro-reducción del sodio, para que así se pueda validar y determinar las constantes de los pasos intermedios (k_a y k_b) de la reacción del aluminato de sodio.

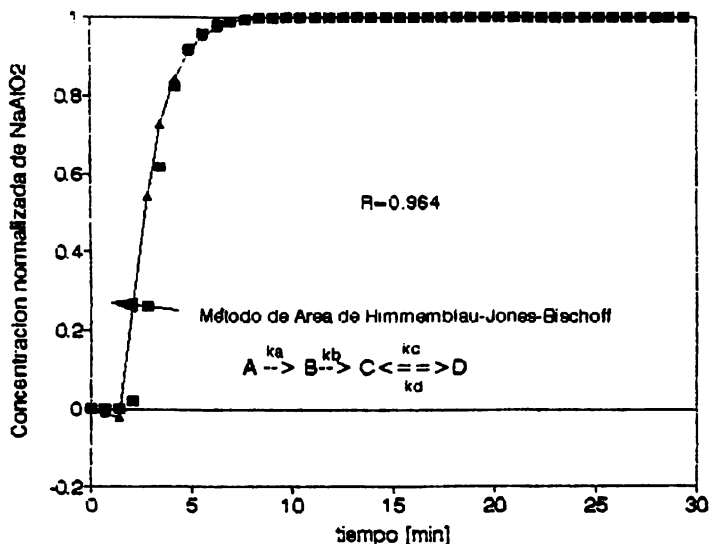


Fig.III - 20 Método de Areas propuesto para determinar k_a y k_b

Se buscó la funcionalidad con el modelo de Arrhenius para las constantes de k_c y k_d . Se encontró que k_d lo sigue (Fig.III-21). Mientras que k_c lo sigue por intervalos, el comportamiento lineal (Fig.III-22) de Arrhenius.

Se observó que k_d se presenta linealidad en todo el intervalo térmico de 20 a 26°C de trabajo, por lo que para k_d las constantes del modelo de Arrhenius (fig.III-22) son: $E_a=68.9874$ kcal/mol y $\ln(k_{d0}) = 115.02851$ ($r = 0.985$)

El comportamiento de k_c sugiere que existen resistencias a la transferencia de masa, que el sistema no se encuentra en el régimen cinético. Además estas resistencias pueden ser debidas a procesos que no se conocen y, por tanto, se descartaron en el modelo cinético propuesto (Tabla III-20), esto lo indicó el valor de la energías de activación encontradas para k_c .

Tabla III - 22 Determinación del valor de la energía de Activación para los intervalos de temperatura que presentaron el comportamiento lineal de Arrhenius

Intervalo térmico (°C)	E_a (kcal/mol)	$\ln(k_0)$ [min^{-1}]	R
20 - 21	372.6696	636.5854	1.000
21 - 23	67.8068	114.9900	0.998
23 - 26	10.8135	18.1444	0.946

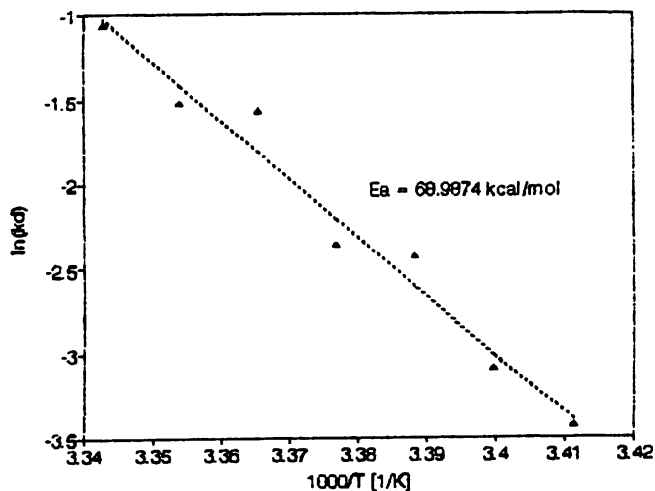


Fig.III -21. Comportamiento de k_d con la temperatura

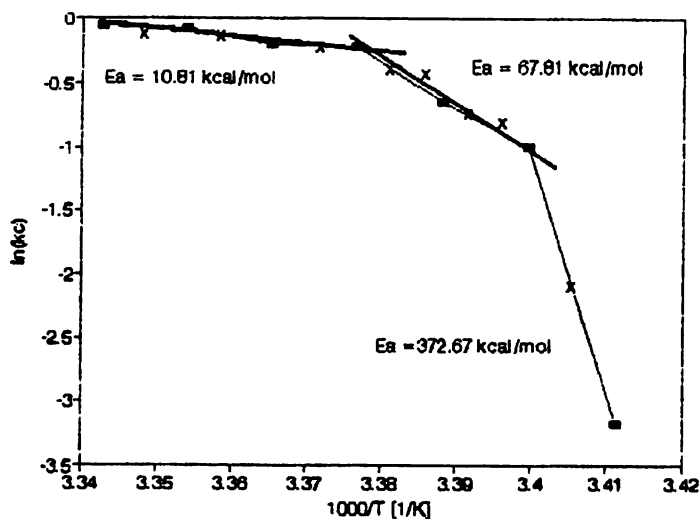


Fig.III -22. Comportamiento de k_c con la temperatura

En la misma forma se determinó la variación de éstas constantes cinéticas con respecto al sobrepotencial aplicado a la temperatura de 21.5°C (Tabla III-23).

Tabla III - 23. Relación de las constantes cinéticas con el sobrepotencial aplicado

potencial (V)	k_c	k_d	K	C_o	R
3.4	0.8952	0.7744	1.1560	0.0415	0.9001
3.0	0.3906	0.0106	36.9467	0.0477	0.9550
2.5	0.3058	0.0522	5.8588	0.0467	0.9304
2.0	1.4056	1.2636	1.1124	0.0702	0.8901

Al mismo tiempo se buscó una función matemática que permitiera relacionar la constantes con el sobrepotencial aplicado; de tal forma que para relacionar la constante "K" solamente se aplicó una función racional y para relacionar "K" con el η se determinó una función con la siguiente estructura matemática:

$$K = (\beta_0 + \beta_1\eta) / (1 + \beta_2\eta + \beta_3\eta^2) \quad (3.5.27)$$

Donde η es el sobrepotencial en voltios, K es la constante que nos relaciona las constantes cinéticas ($K = k_c/k_d$), y las β 's son constantes relacionadas al modelo cinético propuesto, cuyos valores son los siguientes:

Tabla III-24. Valor de la constantes del modelo 3.5.27

Constantes	Valor
β_0	-0.019529
β_1	0.068699
β_2	-0.679341
β_3	0.115895
R	0.9929

3.5.3 Modelación matemática o estadística.

Se realizaron una serie de modelos de los datos experimentales del pH en función del tiempo a una temperatura fija. El modelo que mejor describe los datos experimentales, correspondientes a las electrólisis catódicas fue el siguiente:

$$Y = (ab + cX^d) / (b + X^d) \quad (3.4.28)$$

donde "Y" es el valor del pH y la "X" es el valor del tiempo transcurrido durante la experimentación.

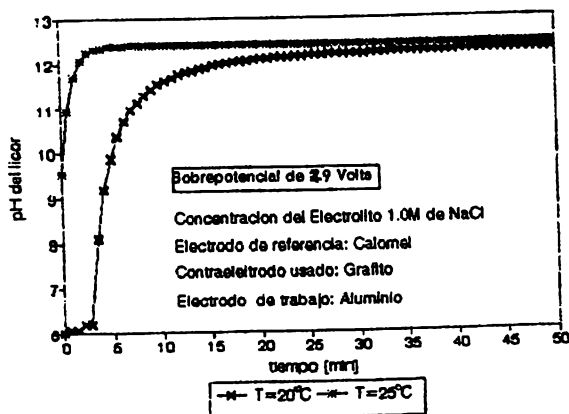


Fig.III -25. Avance de la reacción, electrólisis catódicas
Las constantes correspondientes de este modelo fueron las siguientes, cuando se aplica un

sobrepotencial se 3.0 Voltios. con respecto a las siguientes temperaturas: 20 hasta 26°C (Tabla III-25).

Tabla III-25 Constantes del modelo matemático propuesto para describir el comportamiento del pH del licor

Temperatura (°C)	a	b	c	d	R
20	176.5966	-0.1855	12.3442	1.5927	0.946
21	6.07918	3765.13	12.6154	5.6461	0.998
22	6.76938	3087.55	12.4246	7.1023	0.985
23	6.10736	7510.95	12.4131	6.5139	0.998
24	5.93180	1480.24	12.3477	6.4420	0.996
25	6.96804	1852.43	12.4135	5.9363	0.997
26	6.29766	6.44710	12.5401	2.1785	0.968

No se encontró relación alguna con los valores de temperatura a este sobrepotencial aplicado, debido que el modelo elegido no tiene un respaldo teórico para estos procesos de electrólisis. Sin embargo, da una muy buena representación de los datos experimentales para este intervalo de temperaturas. Posteriormente, se hizo de nuevo otra modelación de los datos experimentales de pH vs. tiempo en estas siete temperaturas. Se determinó otro modelo que lograra representar adecuadamente los datos experimentales. El único modelo con un posible respaldo teórico posible es el de tipo exponencial, porque éste indica procesos de formación y de decaimiento del proceso cinético.

Este modelo tiene la forma de una ecuación del tipo Arrhenius:

$$\text{pH} = a(1 - \exp(-kt)) \quad (3.5.29)$$

Se observa, que la concentración de grupos brønsted está "declarada" en forma muy indirecta, dado que el pH está relacionado con la concentración en la siguiente forma:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = \log(1/[\text{H}^+]) \approx \log(1/[\text{CH}^+]) \quad (3.5.30)$$

Por lo tanto, esta aproximación es adecuada y permite relacionar la cinética de orden uno con respecto al agotamiento de los protones de la disolución o formación de grupos brønsted en el licor. Se observó también que el valor de "7a" describe el valor de pH en el estado estacionario. El valor de la constante "k" se puede relacionar con una constante cinética de formación, para el proceso catódico general. Además, con esta aproximación es posible relacionar los datos, como ya se dijo, con el modelo de la energía de activación de Arrhenius y la variación con la temperatura con la rapidez de reacción del agotamiento de los protones en la disolución.

Se hace a continuación una tabla con los valores de las constantes "a" y "k" del proceso catódico en el intervalo térmico de 20°C a 26°C (Tabla III-26).

Con estos datos que se obtuvo una pseudo energía de activación para éste proceso.(Figs. III-16 y 17). Se encontró un comportamiento lineal, casi ideal, en todo el intervalo térmico: $E_a=21.0026 \text{ kcal/mol}$ y $\ln(k_0) = 34.8357$ ($r = 0.976$)

Tabla III - 26 Constantes del modelo de decaimiento propuesto para siete temperaturas

Temperatura °C	a	k(min ⁻¹)
20	12.2141	0.3048
21	12.6715	0.3346
22	12.4386	0.3855
23	12.4660	0.3952
24	12.3943	0.4805
25	12.4282	0.5033
26	12.4170	0.6650

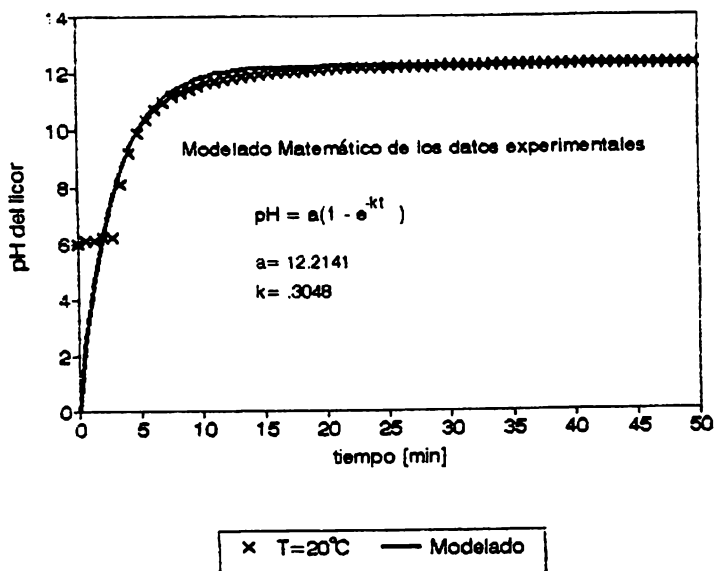


Fig.III -26 Pseudo-modelo de primer orden

También se hizo una exploración de la variación del pH en función del sobrepotencial, dentro de un intervalo de 3.4 y 2.0 V. Estas exploraciones se realizaron a una temperatura de 23.5°C, como un valor medio. Se utilizaron el primer y segundo modelos anteriormente descritos (Tablas III-27 y 28):

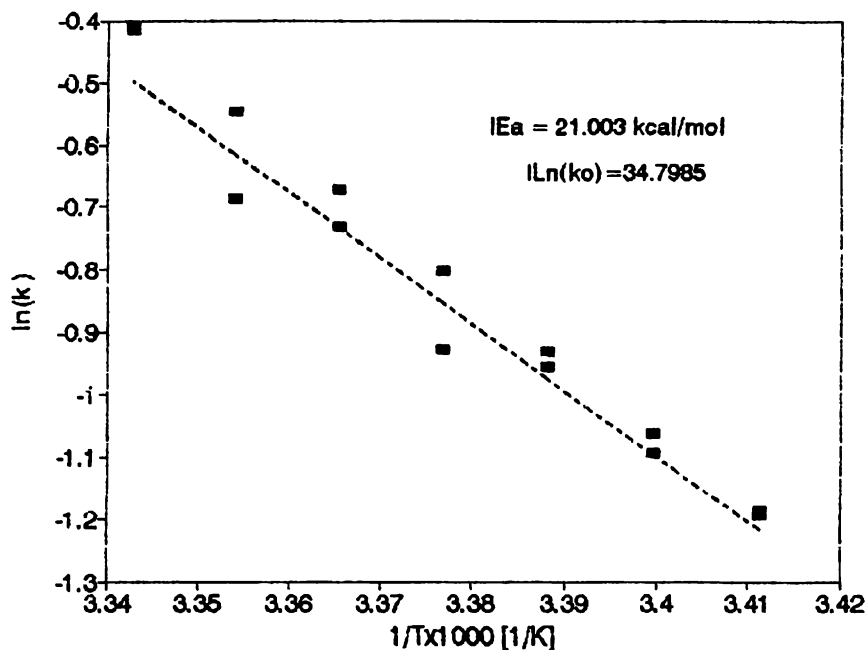


Fig.III -27 Pseudo energía de activación

Tabla III - 27 Valor de las constantes determinadas para modelar la variación del pH por el modelo 3.5.28.

potencial (V)	a	b	c	d	R
3.4	6.3014	0.961085	12.6266	1.4952	0.995
3.0	6.5694	8507890.7	12.67922	7.5056	0.991
2.5	6.6924	907.6471	12.66949	4.1098	0.993
2.0	7.0503	4.226547	12.84888	2.1255	0.995

Tabla III - 28 Valor de las constantes determinadas para modelar el pH modelo 3.5.29

potencial (V)	a	k(min ⁻¹)	R
3.4	12.51095	1.1869	0.989
3.0	13.39474	1.9693	0.919
2.5	12.85699	1.8661	0.968
2.0	12.81877	1.3943	0.996

Sin embargo para sobrepotenciales menores a 2.0 Voltios, como 1.7 y 1.5, existe la posibilidad de modelar los datos con un polinomio de orden seis en un intervalo de tiempo muy pequeño (Fig. III-28).

$$pH = \alpha_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + \alpha_3 t^3 + \alpha_4 t^4 + \alpha_5 t^5 + \alpha_6 t^6 \quad (3.5.31)$$

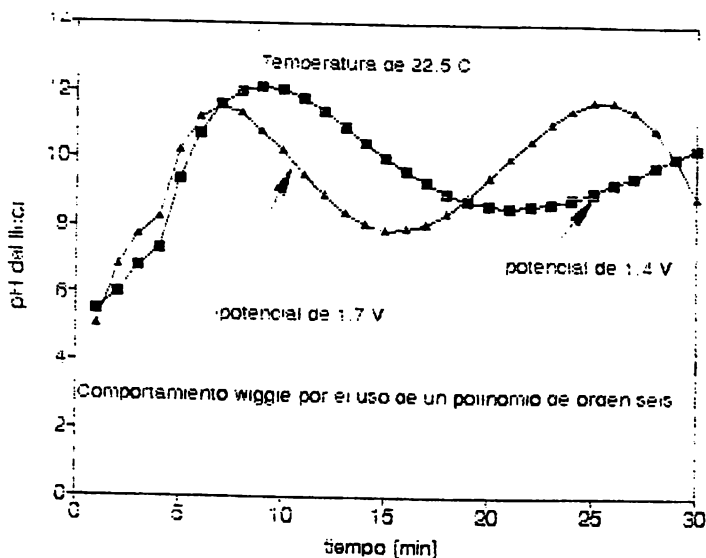


Fig.III -28 Modelado polinomial a bajos sobrepotenciales de celda

Esta modelación polinomial no es adecuada, porque se induce un comportamiento oscilante (tipo "wiggie") y por la gran cantidad de constantes que no tienen significado físico alguno.

Tabla III-29 Valor de las constantes del modelo polinomial de orden seis para 1.7 y 1.5 V

constantes	Potencial 1.7 V	Potencial 1.5 V
α_0	4.52515	5.05888
α_1	3.24637	-3.94537
α_2	-0.47124	-0.80279
α_3	0.02793	0.06274
α_4	-7.870×10^{-4}	-2.165×10^{-3}
α_5	1.048×10^{-5}	3.239×10^{-5}
α_6	-5.254×10^{-8}	-1.722×10^{-7}
R	0.9339	0.9621

Se buscaron y se hallaron dos modelos de ajuste para poder relacionar la pseudo-constante cinética, k , del modelo exponencial de la reacción catódica, en el intervalo de potencial de 2.0 y 3.4 V, al mismo tiempo se relacionó la constante " k " con el potencial (η). Los modelos encontrados fueron los siguientes: modelo cosenoidal (MC) y modelo tipo serie de McLaurin inversa (SMLI).

El primer modelo (MC) podría tener un respaldo con la teoría de la electrodinámica o estabilidad hidrodinámica en campos alternantes o cíclicos, especialmente porque se relaciona con el número de onda ($1/\phi_2$), con el ángulo de desfaseamiento en radianes (ϕ_3), con la amplitud del

efecto de potencial eléctrico (φ_1) más una constante que involucra al sistema en un equilibrio de potencial eléctrico en forma metaestable. También, a partir de éste modelo es posible realizar una ortogonalización del sistema a lo largo del intervalo térmico, por ser un análisis en un valor medio de temperatura (24°C).

$$k = \varphi_0 + \varphi_1 \cos(\varphi_2 \eta + \varphi_3) \quad (3.5.32)$$

Por otro lado, el modelo de SMLI es un modelo estadístico de ajuste (igual que el modelo anterior), que se ha utilizado para la solución de las ecuaciones de movimiento de dos variables acopladas o de energía, por medio del método de las perturbaciones. A continuación se muestran los valores de las constantes para los modelos anteriormente expuestos (Tabla III-16).

$$k = 1/(\varphi_0 + \varphi_1 \eta + \varphi_2 \eta^2) \quad (3.5.33)$$

Tabla III - 30 Valor de las constantes de los modelos de ajuste anteriormente descritos

Constantes	MC	SMLI
φ_0	9.54773	-80.60119
φ_1	9.47068	66.30728
φ_2	0.44494	-12.40115
φ_3	1.97254	0.0000
R	0.9998	0.9865

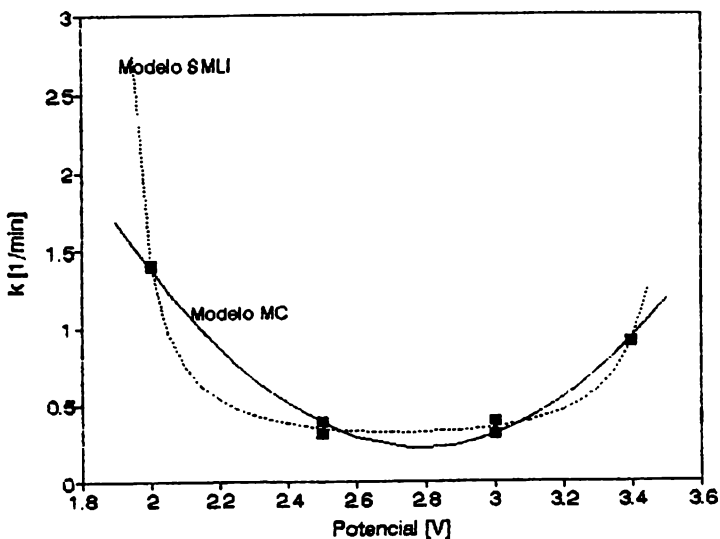


Fig.29 Comparación de los modelos de k en función del potencial aplicado.

3.5.4 Resumen de modelos

Se hizo una tabla comparativa para determinar las relaciones o modelos que predicen la cantidad de aluminato de sodio que se produce a partir del error relativo en porciento obtenido.

Se ponderaron como el primer modelo de la sección 3.5.1 como E1, el de la sección 3.5.2 como E2 y el de la sección 3.5.3 como E3.

Se utilizó el mismo criterio al de la tabla III-18b. En donde se verificaron las la diferencias de pérdida de pesos en los cátodos, a las temperaturas de 20, 23 y 26 °C.

Tabla III-18b. Comparación del modelo y el aluminato obtenido de la placa experimentalmente

tiempo (min)	Temp. 20°C			Temp. 23°C			Temp. 26°C		
	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3
5	2766	58.66	-10.00	334.7	18.4	-0.75	44.1273	13.01	1.74
10	26.84	8.46	-2.26	11.75	5.38	-0.33	-3.75	2.40	0.30
20	-1.76	2.15	-1.02	1.24	1.17	0.11	1.10	0.66	0.01
30	-0.24	0.99	0.35	1.74	1.17	0.12	0.36	0.14	0.02

3.6 Caracterización del electrodo

La técnica de Impedancia Compleja es utilizada para la caracterizar superficie de un electrodo. Especialmente, cuando en ella se forman películas. Esta técnica se apoya en la teoría de los tiempos de relajamiento, en donde éstos pueden ser modelados a través de circuitos RCL(Resistencia, Capacitor, Inductor), cuya fuente de alimentación es la corriente cíclica o alterna. Estos tiempos de relajamiento se asocian a la respuesta que dan las moléculas en conjunto al ser perturbadas por la aplicación un campo eléctrico con cierta intensidad en un lapso de tiempo determinado.

Se realizó esta caracterización para determinar la influencia de la película formada en la superficie del electrodo, especialmente porque se observó en el balance de sobrepotencial una caída de potencial en el cátodo muy importante desde un 10.75% hasta un 5.05% del potencial aplicado cuando en el grafito no son mayores al 0.1%; estas caídas prematuras se pueden relacionar con la formación de películas prematuras al proceso de electrólisis (o pasivación), óxido de aluminio, que se han formado en las discontinuidades de la superficie del cátodo de aluminio.

La influencia de las películas se hizo notar cuando se modeló la cinética, especialmente cuando en bajas temperaturas se observa una distinta tendencia en la constante " k_c ".

También, porque se encontró que a través de la densidad de corriente en el cátodo se observaron los siguientes cambios:

1) Al inicio de la electrólisis se observa un aumento creciente (tipo exponencial) de la densidad de corriente, este comportamiento se asocia al proceso de adsorción del sodio y reducción de él.

2) Una vez que se reduce y se da el proceso de hidrólisis, ataque cáustico al cátodo, disminuye la densidad de corriente paulatinamente hasta llegar al valor de inicio.

3) Posteriormente, la densidad de corriente súbitamente disminuye, es decir, hay muy pocos elementos de carga en la superficie del cátodo. Esto sucede al mismo tiempo en se observa paralelamente el estado estacionario.

4) Finalmente, se supone el rompimiento de la película formada cuando la densidad de corriente va en aumento, estos aumento y cambios muy súbitos se aceleran cuando hay un aumento de la temperatura, fuerza iónica (aumento en la concentración de cloruros), agitación y

caustificación del medio. Fig.III-31

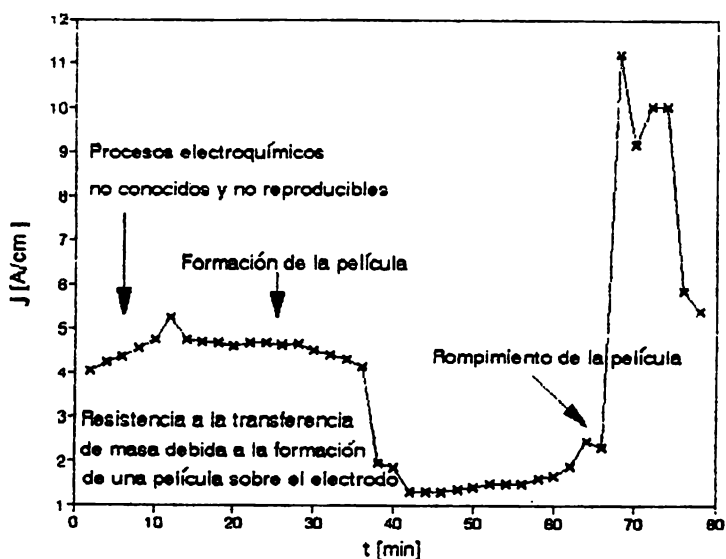


Fig. III-31
 j vs tiempo

Los resultados obtenidos son ángulo de fase, valor de la impedancia compleja, y frecuencia angular, ellos se encuentran en el apéndice iv. En esta sección son mostrados los tiempos de relajamiento y su modelado. Para realizar el modelado de los elementos RCL, los resultados de la impedancia compleja se descompusieron vectorialmente en dos partes: la parte real: (z') que relaciona la resistencia; y la parte imaginaria que relaciona la reactancia (z''), donde esta puede ser capacitiva o inductiva, según sea el valor del signo de esta componente.

Comúnmente al signo de la reactancia se le conoce como fasor, cuando este es positivo, se dice que es una reactancia inductiva (circuito RL), pero cuando éste es negativo entonces es una reactancia capacitiva (circuito RC). Para facilitar éste análisis de modelado de los elementos RCL, la configuración o conexión de éstos, se se realiza una figura en el plano complejo de la impedancia (z'' vs z') o también llamado diagrama de Nyquist.

Con el diagrama de Nyquist se propone un circuito equivalente de resistencias (R), capacitores (C) e inductores (L) que pueden estar conectados en serie o en paralelo o combinaciones de ellos. En él se buscan con preferencia los puntos de z'' que sean máximos o mínimos, y se asocian al mismo tiempo a una determinada frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$, donde ω está en Hertzios) en el diagrama de Bode. De esta forma se logran determinar los tiempos de relajamiento que presente el sistema.

Los resultados más importantes son los tiempos de relajamiento o constantes de Maxwell; en donde el tiempo de relajamiento es el tiempo requerido por el sistema en alcanzar el equilibrio. Esto se interpreta en el tiempo en necesario para que el voltaje o corriente en un circuito de carga o

descarga alcance el equilibrio, ya sea RC o RL (o el 63.2% de su valor final de carga a la descarga). El tiempo de relajamiento tiene dimensiones de tiempo [s] y según el tipo de circuito se determina de la siguiente forma:

En circuitos RC, $\tau = RC$.

En circuitos RL, $\tau = L/R$.

Donde R esta en Ohms, C esta en faradios y L esta en Henrys.

El significado del tiempo de relajamiento de un circuito RC es el de la formación de sitios de coordinación o de estructuras en cuyas matrices suaves (o continuas), que permiten la definición de películas en superficies metálicas, mientras que para un circuito RL se tiene la destrucción de ellas.

3.6.1 Caracterización de la película

El primer experimento consistió en la descripción de la película formada en la superficie del cátodo, es decir, se llevó a cabo la electrólisis hasta el inicio del estado estacionario.

En el diagrama de Nyquist obtenido se observó una curva muy geométrica, en donde se puede inferir la formación de una película muy homogénea, se modeló con tres circuitos RC y dos circuitos RL, por lo tanto se obtuvieron cinco tiempos de relajamiento, que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla III - 31 Caracterización de la película, se observó que hay un predominio capacitivo, además de una distribución de tiempos de relajamiento por lo que no se puede inferir en un único tiempo y/o circuito RC.

τ (s)	Rb(Ω)	C(F)	L (H)
$R_1C_1 = 3.4221 \times 10^{-1}$	3900	8.7746×10^{-5}	0
$R_2C_2 = 6.5254 \times 10^{-2}$	1990	6.5254×10^{-5}	0
$R_3C_3 = 1.4642 \times 10^{-2}$	380	3.8532×10^{-4}	0

Donde Rb es la resistencia del bulto de la película; C es un capacitor y L es un inductor. Los subíndices indican el número de elemento en el diagrama del circuito eléctrico.

A continuación se muestra el diagrama de Nyquist de la película formada en el cátodo, al igual que el diagrama de conexión de los elementos RC. (Fig. 32).

Con el principio de la superposición y el balance de los elementos RC en conexiones paralelo y en serie se determinó que la película es un sistema predominantemente capacitivo, además se encontró que la película esta formada o dividida en tres partes, a las que se les asignaron como:

- 1) Extra-película, aquella que está en contacto con el seno de la disolución y es caracterizada por valores de tiempo de relajamiento muy grandes, del orden de unidades de tiempo.
- 2) Inter-película, aquella que se encuentra en la parte media de la extra-película y la inter-película, los valores de tiempo no son mayores a la unidad.
- 3) Intra-película, aquella que está en contacto con la matriz metálica del electrodo, se encuentra "protegida" por la inter-película y juega el papel protector de la pasivación de la superficie metálica

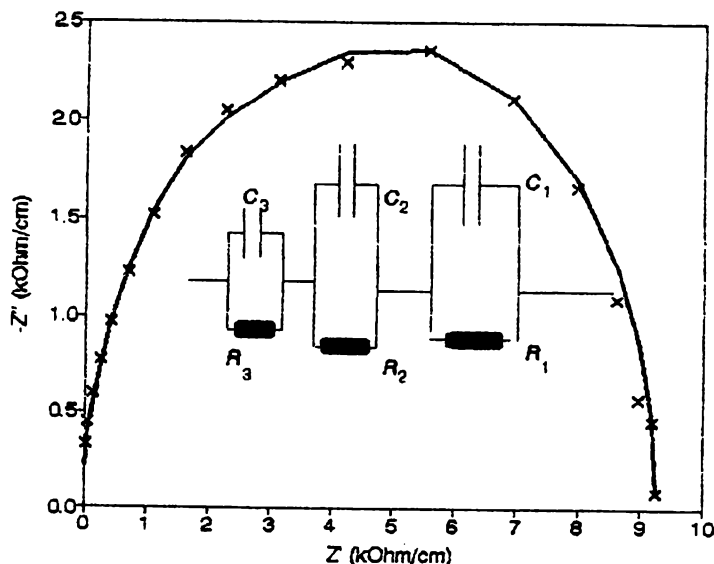
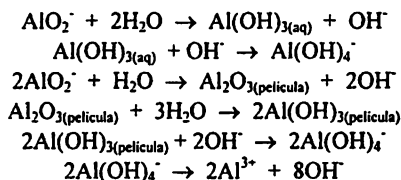
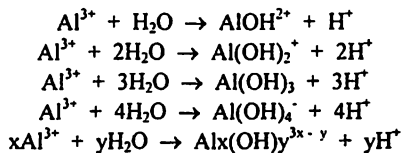


Fig.32 Modelado de la caracterización de la película.

Se puede suponer con esta modelación de que la película no es homogénea por no distinguirse tres semicírculos, por lo que se supone que hay una distribución de tiempos de relajación y estos permitan a que existan ligeras fracturas, estas fracturas pueden ser debidas a que el electrodo se encontró inmerso en una disolución de NaCl 1M. Dado que los inductores son consecuencia de la destrucción de la película, estos generan canales o sitios de disociación de la película, que a su vez permiten reacciones de hidrólisis de la película de aluminato de sodio y alúmina, por lo que se puede esperar el siguiente esquema de reacciones:



En ambientes no muy alcalinos se llevan a cabo la formación de geles y del siguiente esquema de reacciones:



3.6.2 Erosión de la película por el aumento de cloruros.

El proceso erosivo de la película se vio incrementado con el aumento de la concentración de NaCl, especialmente cuando esta al 1.5M. En la figura III-33 que muestra la modelación de la película, se observó un proceso de adsorción. Además la disminución del valor del capacitor C_1 de 87.746 μF a 20.506 μF , tabla III-32, hace que la curva de dispersión se deforme y permita una mayor visualización de la tercera sección de la película encontrada, especialmente en el intervalo resistivo de 3.5 y 5.0 $\text{k}\Omega/\text{cm}$; y en el reactivo de 0.0 a 1.5. $\text{k}\Omega/\text{cm}$

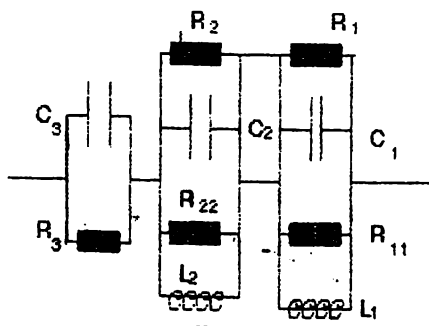


Fig. 33a Modelado de la erosión de la película por el aumento de la concentración de cloruros

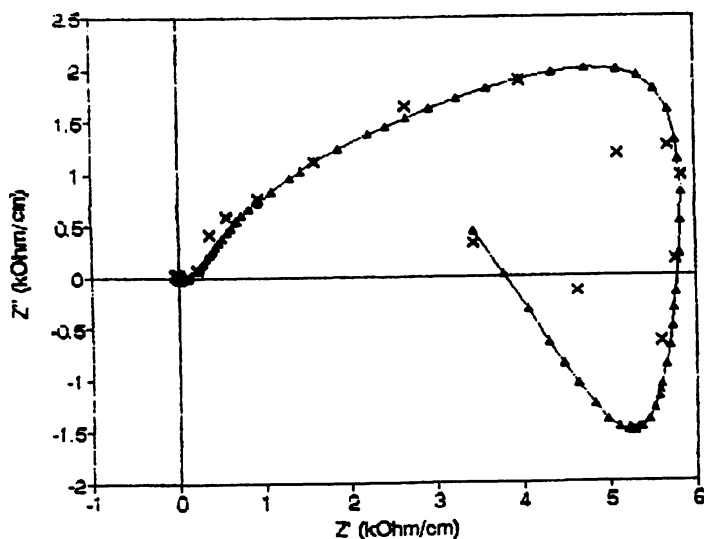


Fig. 33b Circuito asociado al modelo encontrado

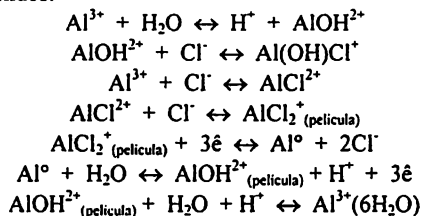
Tabla III - 32 En esta tabla se logró observar que disminuyó el valor del capacitor C_1 , lo que indicó una

destrucción parcial de la película por el aumento en la concentración de cloruros además de observarse el fenómeno de la adsorción.

τ (s)	Rb(Ω)	C(μ F)	L (H)
$R_1C_1=1.0663 \times 10^{-1}$	5200	2.0506×10^{-5}	0
$R_2C_2=6.5254 \times 10^{-4}$	110	5.9321×10^{-6}	0
$L_1/R_{11}=1.0727$	720	0	11392.074
$R_3C_3=3.3422$	12920	2.5868×10^{-4}	0
$L_2/R_{22}=5.0929 \times 10^{-3}$	410	0	2.0881

Donde Rb es la resistencia del bulto de la película; C es un capacitor y L es un inductor. Los subíndices indican el número de elemento en el diagrama del circuito eléctrico.

Este proceso erosivo se vio acelerado porque se generó el esquema de reacciones de formación de clorurohidróxidos:



Posiblemente la última reacción de todo este conjunto sea la responsable de la destrucción de la película y de sus tres zonas, y al mismo tiempo se tenga el proceso de la adsorción en el cátodo; en consecuencia disminuye las caídas óhmicas y se promueva el avance de la reacción de formación del aluminato de sodio.

3.6.3 Erosión de la película por agitación.

Otra forma de destruir la película formada fue la agitación de la disolución. Al modelarlo se encontró un rizo en el intervalo resistivo de 1.5 a 4.5 k Ω ; y en el reactivo de 1.5 a 3.0 k Ω . Este sistema al modelarse se encontró un par de RC y RL conectados en paralelo. Ello indicó que toda la película y sus tres zonas se encuentran fracturadas, esto disminuye la resistencia a la transferencia de materia y se promueve el avance de la reacción de formación del aluminato de sodio.

No se observó el proceso de adsorción en éste proceso como en el anterior, esto puede ser debido al existir un desorden en la ocupación y desocupación de sitios limpios, o la formación de aglomerados desprendibles que provienen de los procesos de la hidrólisis del ion aluminio e hidróxidos o polihidróxidos, al mismo tiempo de cloración de la película del aluminato de sodio.

Tabla 33. En esta tabla se logró distinguir la destrucción parcial de la tres zonas de la película

τ (s)	Rb(Ω)	C(μ F)	L (H)
$R_1C_1=1.0297 \times 10^{-1}$	11800	8.7263×10^{-6}	0
$R_2C_2=4.9338 \times 10^{-4}$	90	5.4820×10^{-6}	0
$L_1/R_{11}=1.9099 \times 10^{-1}$	14500	0	2769.4
$R_3C_3=4.7969 \times 10^{-1}$	12920	1.4783×10^{-5}	0
$L_2/R_{22}=1.5915 \times 10^{-5}$	94	0	1.4960×10^{-3}
$L_3/R_{33}=1.7507$	4000	0	7002.8

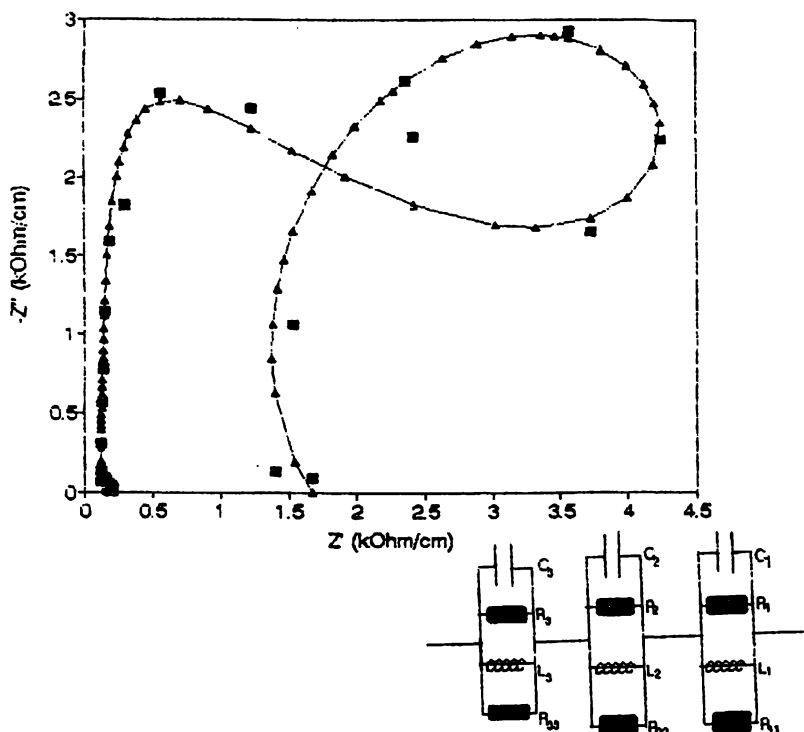


Figura III-34. Modelado del proceso erosivo promovido por la agitación

3.6.4 Erosión de la película por el aumento de la temperatura.

Se encontró que al aumentar la temperatura a partir de 42°C, la película se erosiona. También se logró observar el fenómeno de la adsorción y la disolución total de la extra-película con el modelo de cuatro tiempos de relajamiento.

Se puede especular que con el aumento progresivo de la temperatura la película se va disolviendo sección por sección en el medio, especialmente porque con el aumento de temperatura se aceleran las reacciones de hidrólisis del aluminio y de la cloración.

También con el aumento de la temperatura se da un aumento en la matriz metálica del electrodo, esto fractura la película en forma aleatoria en sus tres zonas.

Tabla III - 34 En esta tabla se distinguió la erosión total de la extra-película y la adsorción

τ (s)	Rb(Ω)	C(F)	L (H)
$R_{22}C_2=4.2972 \times 10^{-2}$	3000	1.4324×10^{-5}	0
$R_3C_3=4.9338 \times 10^{-4}$	90	5.4820×10^{-6}	0
$L_2/R_2=2.1804 \times 10^{-1}$	950	0	207.14
$L_3/R_{33}=1.5915 \times 10^{-5}$	94	0	1.4960×10^{-3}

Donde Rb es la resistencia del bulto de la película; C es un capacitor y L es un inductor. Los subíndices indican el número de elemento en el diagrama del circuito eléctrico.

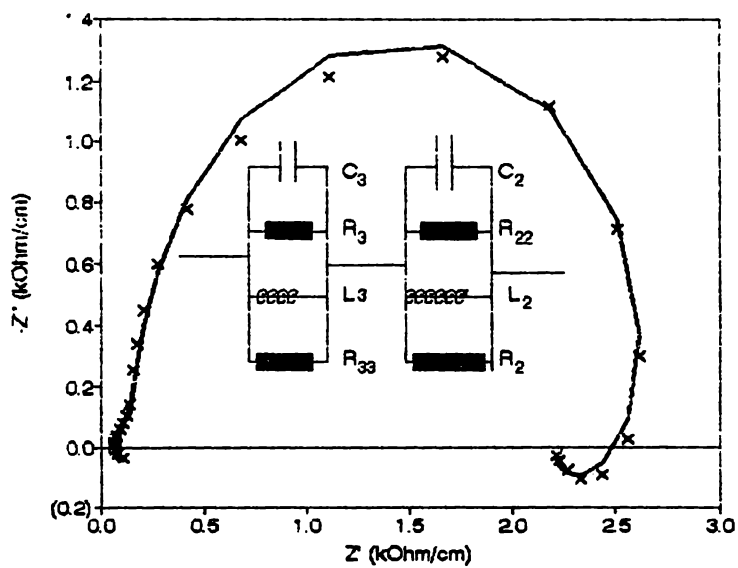


Fig. 35. Modelado de la erosión térmica

Capítulo 4

Conclusiones y sugerencias

En este trabajo, se logró la síntesis de aluminato de sodio por vía electroquímica, en donde la materia prima fue la constituyente de una celda de producción de hidróxido de sodio y cloro, sólo que los electrodos fueron de chatarra de aluminio y grafito.

El aluminato de sodio se formó en el cátodo y no en el ánodo. En el ánodo se formó polvo de aluminio, cloro, cloratos e hidróxido de cromo. Mientras que en el cátodo se formó el aluminato de sodio e hidrógeno.

Se encontró que a un potencial de 3.0 V se obtiene un rendimiento en la reacción de 41.03% con un desgaste del electrodo de grafito de 6.89% con un consumo de corriente de 0.728 A en un tiempo de 24 min en una superficie de $4 \times 7 \text{ cm}^2$ y la masa del electrodo inicial de 994.53 mg. Dado que el sodio es el metal que se deposita al aplicar la segunda ley de Faraday:

$$it = 96487 \text{ Ad/Peq}$$

donde la i esta en Amperios.

t son los segundos transcurridos en el proceso

P_{eq} es el peso equivalente del sodio: 23 g.

d es tamaño del depósito en g/cm^2

A es el área del electrodo (cátodo de aluminio)

Se obtiene que $d = 8.9247 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ o un depósito de 890.92 mg de sodio, que con respecto a la tabla III-3 se obtendría un depósito de 348.026 mg, que correspondió a un rendimiento faradaico de 39.064%. Mientras que el consumo del electrodo de grafito (peso inicial 10g) fue de $1.4084 \times 10^{-3} \text{ gA}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Sin embargo para 2.5 V el rendimiento de la reacción fue del 50.05%, el rendimiento faradaico fue de 76.321% y el consumo del electrodo de grafito fue de $1.5331 \times 10^{-3} \text{ gA}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$. A pesar de estos altos rendimientos el equipo presentaba sobrecargas y se corría el riesgo de dañarlo.

Se encontró que para la obtención del aluminato de sodio, a través de este método, se necesita la reducción del sodio, y posteriormente por el efecto de la hidrólisis se forma el hidróxido y éste ataque al cátodo. Para este conjunto de reacciones se observó un desprendimiento de energía térmica de 6.483 kcal/g Al y un gran desprendimiento de gas hidrógeno. Por lo que este tipo de celda se puede aprovechar para la producción de hidrógeno.

Se encontró que la mayor caída de potencial la presenta la membrana que separa la celda, esta caída representa el 32.77% del potencial aplicado; las caídas óhmicas en los licores (anolito y catolito) representan el 31.1%; la caída en el cátodo es del 5% y el resto corresponde a la caída de potencial del ánodo (0.03%).

La pureza del aluminato de sodio obtenido es del 78.0% sin darle algún tratamiento de lavado o secado. Cuando al aluminato de sodio se le eliminaron los cloruros y al aplicarle un tratamiento de calcinación a 1100°C su pureza aumenta en un 87.20%. Siempre se encuentra contaminado de carbonato de sodio y de alúmina.

El aluminato de sodio se descompone en ambientes húmedos y ricos en CO_2 como alúmina, carbonato de sodio y bayerita (hidróxido de aluminio).

Se necesitó de la sodalita, una zeolita, para estabilizar el aluminato de sodio y evitar su descomposición por el efecto de la humedad y el CO_2 atmosférico. La proporción en por ciento masa fue del 0.05%.

Si se requiere hacer uso del aluminato de sodio en forma de licores, una vez que ellos estén en contacto con la atmósfera a una temperatura de $20 \pm 5^\circ\text{C}$, se recomienda no emplearse después de 21 días, debido a que se descompone el aluminato de sodio en alúmina y carbonato de sodio en concentraciones mínimas de 2.8 g/l.

Se estudió la cinética de formación del aluminato de sodio por el cambio de pH y por gravimetría. La forma más viable fue la primera los cambios son *in situ* y hay continuidad en el experimento; la segunda presentó muchas interferencias por el polvo, la humedad y no se posee un control adecuado en el experimento y no hay una adecuada continuidad.

Para modelar la cinética de formación del aluminato de sodio se hicieron tres modelos, los dos primeros recurren a un balance de formación y extinción del sodio. El tercer modelo es de tipo estadístico, su dificultad reside en la asociación y significado físico de las constantes obtenidas.

El primer modelo parcialmente reproduce los datos experimentales, determina el tiempo de activación de la reacción de formación del aluminato de sodio, define que el paso controlante es la reducción del sodio. Lo cual, indica que es un paso importante para la formación del aluminato de sodio, porque de no existir sodio reducido, no existirá hidróxido de sodio que ataque cáusticamente al cátodo de aluminio.

El segundo modelo representa mejor los datos experimentales, sin embargo no representa físicamente en su totalidad al fenómeno, no obstante determina en forma teórica los pasos intermedios a la reacción de formación del aluminato de sodio. Para poder demostrar y afirmar las constantes cinéticas encontradas de los pasos intermedios se requiere de realizar experimentos de electrogravimetría con amalgama de cátodo de mercurio/aluminio, para que así se determine con exactitud la cantidad de sodio que se deposita en el cátodo de aluminio.

En ambos modelos se encontró interferencias por resistencias a la transferencia de masa, esto se especuló por no existir un comportamiento lineal de Arrhenius en las constantes cinéticas encontradas para el primero y segundo modelo, con excepción del primer intervalo de temperaturas de k_3 , k_2 (de 20 a 23°C) y en todo el intervalo térmico de k_4 . Además, en el proceso isotérmico siempre se presentó un estado estacionario debido a la formación de películas en la superficie del cátodo.

Por lo tanto se requieren de otros experimentos, que permitan determinar y modelar a estas resistencias a la transferencia de masa; además estos determinarían los mecanismos predominantes en el transporte de materia como la difusión e interferencias de reacciones químicas de hidrólisis y cloruración de complejos de aluminio, posiblemente sea recomendable realizar experimentos de polarización, con amalgama de mercurio/aluminio, volta-amperometría cíclica y uso de la técnica del electrodo de disco rotatorio, donde el electrodo de trabajo sea de aluminio.

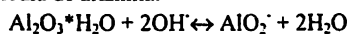
El tercer modelo de tipo estadístico solo es capaz de reproducir con exactitud los datos experimentales. El defecto de la serie de modelos estadísticos obtenidos es que dependen mucho de los datos experimentales y las constantes obtenidas carecen de sentido físico sin tener un argumento fenomenológico. Sin embargo, son un buen punto de referencia que permiten corregir a los modelos anteriores.

La caracterización del electrodo se llevó a cabo para determinar el tipo de película formada en la superficie del cátodo, y la forma de destruir a esta película. Se determinó que ella esta constituida de zonas a las que se les llamó extra-película, inter-película e intra-película. Ella se modeló a través de circuitos RCL.

Se encontró que para destruir la película en un intervalo térmico de $20-26^\circ\text{C}$ se requiere un aumento en la concentración de cloruros, a partir de 1.5M, es decir, aumentar el 50% extra de la disolución inicial de cloruro de sodio (1M). Para destruir la película en forma térmica, sin el

aumento de la concentración de cloruros o sin la agitación violenta de la disolución, se logra a partir de los 42°C; y para destruirla sin calentamiento o aumento de la concentración de cloruros agitar violentamente la disolución.

También como se mostró en los diagramas de impedancia compleja, se observaron rizados, ellos pueden ser la consecuencia de interferencias de las reacciones de hidrólisis y cloruración del aluminato de sodio. esto significa que el mecanismo efectivo encontrado no termina en la formación del aluminato. sino que sea el inicio de un ciclo de reacciones muy complejas que se encuentren de alguna forma en el proceso intermedio de la reacción de equilibrio de formación del aluminato e hidrólisis de la película de alúmina:



Bibliografía

Se hizo un listado de la bibliografía empleada en la elaboración del trabajo, también se realizaron dos listados de artículos y libros de amplia recomendación, sin embargo ellos no se lograron poner en fácil disposición. Se menciona también de dos direcciones electrónicas para realizar consultas.

1. Diccionario Index Merck 1980.
2. Grupo Pechiney, "Enciclopedia del Aluminio", vol. 1, ed.URMO, Bilbao, 1967, p. 53-123.
3. D.Benefield, "Process Chemistry for water and wastewater treatment", Prentice-Hall, London, 1982, p.119-124.
4. (Boletín). C.F.E. (Comisión Federal de Electricidad), Serie: Energía nuclear, 1987.
5. (Boletín). Secretaría de Hacienda y Crédito Público, anuario 1996.
6. Smirnov, "Geología". Mir, Moscú, 1982, pp.654.
7. A.G.Betejtin. "Curso de Minerología", Mir Moscú, 1970, pp.739.
8. Hütte, "Manual del Ingeniero", 2a.ed., Barcelona, ed. Gustavo Gili, S.A., 1939, p.962-8.
9. Ander & J.Sonnessa. "Principios. de Química", Limusa, México, 1982 pp.845.
10. Mischenko, A.A.Rawdel, "Prácticas de Química Física", Mir, Moscú, 1985, p.240.
11. L.F.Mondolfo, "Aluminum: Alloys, Structure & Properties", Ed. Butler Worths, London-Boston, 1976, pp. 16, 38, 121, 151, 248.
12. J.Herenguel, "Metalurgia Especial", Urmo S.A.Ediciones, Bilbao, 1976, pp.29-38.
13. Schmidt Ch.U., Reichert K. Heinz, "Reaction calorimeter, a contribution safe operation of exothermic polymerizations", Chemical Eng.Sc., 43 (1988) 8, 2133.
14. Frey, JH & C.D. Denson "Imidization reaction parameters in inert molten polymers for micromixing tracer studies", Chemical Eng.SC., 43/B-Q (1988), 1967
15. Levenspiel O., "Chemical Engineering", New York, NY, John Wiley & Sons (1972)
16. Ch.F.Baes, R.Mesmer, "The hydrolysis of cations", Wiley-Interscience Publication, London Sidney, 1976, pp.112-123.
17. Xiaolin Wu, Kurt Hebert, "Development of surface impurity segregation during dissolution of aluminum", J.Electrochem.Soc., 143 (1996) 1, 83.
18. D.S.Demott, "Resistance rise in sodium sulphur cells", J.Electrochem.Soc., 127 (1980) 10, 2310.
19. M.Murai, K.Takizawa, K.Soejima, "Lithiation of alumina in molten Li/K carbonates", J.Electrochem.Soc. 143 (1996) 11, 3456.
20. J.A.Mitchell, W.R.Pitner, "Electrodeposition of cobalt and cobalt-aluminum alloys from a room temperature chloroaluminate molten salt" J.Electrochem.Soc., 143 (1996) 11, 3448.
21. R.H.Williams, A.Kisor, M.A.Ryan, "Time dependence of the high temperature conductivity sodium and potassium beta alumina ceramics in alkali metal vapor", J.Electrochem.Soc., 142 (1995), 4246.
22. D.C.Hitchcock, Lutgard C.DeJonghe, "Oxygen depletion and slow crack growth in sodium beta alumina solid electrolytes", J.Electrochem.Soc. 133 (1986) 1, 6.
23. Yeager, B.O'Dell, "Transport properties of Nafion membranes in concentrated solution environments", J.Electrochem.Soc., 129 (1982) 1, 85.
24. R.T.Foley, T.H.Nguyen, "Chemical nature of aluminum corrosion (I)", J.Electrochem.Soc., 129 (1982) 1, 464.
25. R.T.Foley, T.H.Nguyen, "Chemical nature of aluminum corrosion (II)", J.Electrochem.Soc., 129 (1982) 3, 464.

26. R.C.Alkire, D.Siitari, "Initiation of crevice corrosion", J.Electrochem.Soc., 129 (1982) 6, 488.
27. R.Colmet, R.Naslain, P.Hagenmuller, "Thermodynamic and experimental analysis of chemical vapor deposition of alumina from $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{-CO}_2$ gas phase mixtures", J.Electrochem.Soc., 129 (1982) 5, 1367.
28. W.W.Shim, K.T.Jacob, "Potentiometric determination of Gibbs energy of formation of lead aluminates", J.Electrochem.Soc., 129 (1982) 5, 1116.
29. E.H.Hansen, S.Kjestrup, "Application of nonequilibrium thermodynamics to the electrode surfaces of aluminum electrolysis cells", J.Electrochem.Soc., 143 (1996) 11, 3440.
30. Ya.Guerasimov, "Curso de Química Física", Mir, Moscú, 1977, vol. I, pp.637.
31. C.Monticelli, F.Zucchi, "Application of electrochemical noise analysis to study the corrosion behavior of aluminum composites", J.Electrochem.Soc., 142 (1995) 2, 405.
32. S.Sarangapani, "Materials for electrical capacitors", J.Electrochem.Soc., 143 (1996) 11, 3791.
33. G.R.T.Schueller, S.R.Taylor, "The nondestructive evaluation of adhesively bonded aluminum using electrochemical impedance spectroscopy", J.Electrochem.Soc., 129 (1982) 1, 66.
34. H.Hindam, D.P.Whittle, "Peg formations by short circuit diffusion in Al_2O_3 seals containing oxide dispersions", J.Electrochem.Soc., 129 (1982) 5, 1147.
35. K.Sasaki, J.P.Wurth, "Microstructure property relations of solid oxide fuel cell cathodes and current collectors", J.Electrochem.Soc., 143 (1996) 2, 530.
36. D.W.Buzza, R.C.Alkire, "Growth of corrosion pits on pure aluminum in 1M NaCl", J.Electrochem.Soc., 142 (1995) 4, 1104.
37. G.E.Thompson, P.E.Doherty, "Observations of flaws of preconditioned aluminum surfaces", J.Electrochem.Soc. 129 (1982) 7, 1515.
38. I Lerner, M.H.Lee, "An electrochemically sealed Al_2O_3 passivation layer of aluminum", J.Electrochem.Soc. 129 (1982) 9, 1865.
39. Q.F.Wang, C.M.Osburn, "Thermal stability of thin submicrometer lines of CoSi_2 ", J.Electrochem.Soc. 140 (1993) 1, 200.
40. K.Kowal, J.DeLuccia, "In situ atomic force microscopy observations of the corrosion behavior of aluminum copper alloys", J.Electrochem.Soc. 143 (1996) 8, 2471.
41. D.L.Cocke, C.A. Polansky, D.E. Halverson, "The extent of the phenomenon of oscillatory anion incorporation in alumina barrier films", J.Electrochem.Soc. December* (1985), 3065.
42. Wang M.H., K.R. Hebert, "An electrical model for the cathodically charged aluminum electrode", J.Electrochem.Soc. 143(1996) 9, 2827
43. A.Kisza, J.Kazmierczak, R.Tunold, "The kinetics of the sodium electrode reaction in molten sodium chloride", J.Electrochem.Soc., 142 (1995) 4, 1035.

Artículos recomendados

1. D.N.Buckley, M.M.Matthiesen, J.Electrochem.Soc., 136 (1989) 9,2749.
2. B.E. Yoldas, J.Matter Science, 10 (1975), 1865.
3. Holleck, J.Electrochem.Soc., 119 (1972) 1158.
4. G.N.Trusov, M.F. Fandeeva, Elektrokhiyma, 12 (1976) 6, 861.
5. Y.Amada, Y.Seki, Y.Nakano, Japan Kokai, 75 (1975) 18, 358.
6. M.I.Ismail, Chem.Tech. (Leipzig), 33 (1981) 6, 310.
7. M.I.Ismail, T.Z.Fahidy, Metall, 38 (1984) 2, 118.
8. M.Schleiff, W.Thiele, Chem.Technik (Leipzig), 34 (1982), 18-22, 250-252, 576-579.
9. W.Thiele, Chem.Technik (Leipzig), 36 (1984), 95-97.
10. R.Colmet, R.Waslain, J.Electrochem.Soc., 129 (1996) 6, 1367.
11. M.F.Koehler, R.Barany, J.Phys.Chem. 59 (1993), 807.
12. A.Navrotsky, G.Peraudeau, J.P.Coutures, Geochim.Cosmochim.Acta., 41 (1994), 755.
13. A.D.Goldstein, L.V.Gurvich, V.A.Medvede, Zh.Fis.Khim, 58 (1984) 11, 2541.

14. E.B. Rudnyi, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 34 (1996) 1, 41.
15. N.Sato *Corrosion Science*, 18 (1978), 577.
16. E.Whitby, M.Hoshino, *J.Electrochem.Soc.*, 143 (1996) 10, 3397.
17. E.O.Degenkolb, *J.Electrochem.Soc.*, 129 (1982) 5, 1150.

Bibliografía recomendada

1. W.E.Petraschek, *Lagerstättenlehre. "Ein kurzes Lehrbuch von Bodenschätzen in der Erde"*, Wien, 1961, pp.430.
2. W.Lindgren, "Mineral deposits", 3rd.Ed., New York & London, 1928.
3. A.M.Bateman, "Economic Mineral Deposits", 2nd.Ed., New York, John Wiley & Sons Inc. 1951.
4. C.A.Lamey, "Metallic and mineral deposits", U.S.A., 1966, pp.57.
5. P.Ramdohr, "Die Erzminerallen und ihre Verwachsungen", Berlin, Akad. Verlag. 1950.
6. J.E.Hawley, "The Sudburg Ores", Canada, 1962, p.389; "Magmatic ore deposits". Edit H.D.B. Wilson. The economic Geology Publ.Co., 1969.
7. S.A.Yuschkó. "Métodos de investigación de menas en condiciones de laboratorio", 4a.ed., "Gegpa". 1971, pp.343.
8. A.G.Betejtin. "Texturas y estructuras de las menas". Mir, Moscu, 1958, pp.598.
9. Alabishev et al.. "Electroquímica aplicada", Mir, Moscu, 1974.
10. Vanyukov. Záitev V.Ya, "Teoría de los procesos pirometalúrgicos", Mir, Moscu, 1973.
11. F.A.Andreev et al, "Tecnología del nitrógeno", Mir, Moscu, 1974.
12. F.Coeuret, A.Storck, "Elements de Genie Electrochimique", Tec. et Doc. Paris, France, 1984.
13. L.E.García Castillo. "Estudios de relajación y propiedades dieléctricas en copolímeros zwitteriónicos", Tesis de licenciatura, México D.F., México, 1996.
14. American Water Works Association (1971). "Water Quality and treatment", 3rd.ed.McGraw-Hill. New York.
15. Annual Book of A.S.T.M., Standards, ASTM, Vol. 03.02, p.35 (1991).

Direcciones Electrónicas (E-mail) recomendadas

1. Universal Chemicals U.K., 1997. comunicación red internacional: roy@universal. u-net.com .
2. Russian Foundation for Fundamental Science, comunicación red internacional, Surus, Russia. rudnyi@comp.chem.msu.su .

Apéndice I

Se muestra el análisis de las fronteras térmicas de la celda electroquímica empleada para el experimento de la síntesis del aluminato de sodio.

Se hizo un pre-análisis de la primera ley termodinámica en la celda electroquímica empleada, bajo la hipótesis de un sistema adiabático y homogéneo; se tiene una disolución ideal, es decir, que no existen interacciones intermoleculares o efectos de mezclado; se tiene una disociación completa de los componentes o especies iónicas existentes en la disolución, además se tiene un sistema de componentes puros. El sistema se comporta como un "gas perfecto"; esto implicó que se tiene una fase en la celda.

Por lo que se tienen las propiedades: Temperatura y Entalpía, donde ellas definen la cantidad de energía térmica que va a ser necesaria para suministrar o remover y así controlar el experimento y lograrlo isotérmico. Especialmente, porque éste esquema hipotético, muchas de las propiedades termodinámicas a calcular sólo dependen exclusivamente de la temperatura.

A partir de esto se realizó un balance de entalpía adiabático a presión constantes, en términos de la coordenada de la reacción, ε :

$$\varepsilon = (n_i - n_{i0})/\nu$$
$$H = \sum n_{i0} H_i^\circ + \varepsilon \sum \nu_i H_i^\circ$$

donde R es la constante de los gases ideales

H_i° es la entalpía de referencia del sistema por componente

H es la entalpía total del sistema, para un sistema adiabático su valor es cero.

n_{i0} es el número de moles por componente

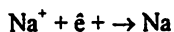
n_i es el número de moles por componente

n_T es el número de moles totales

ε es el avance de la reacción

ν_i es el coeficiente estequiométrico de la reacción

Este fue el sistema:



Se muestran los valores con los que se trabajaron, para determinar el cálculo de las propiedades, bajo la suposición de solución ideal y de compuestos puros:

Elemento o compuesto	$\Delta H^\circ_{f,25^\circ\text{C}}$ (cal/mol)	$\Delta S^\circ_{f,25^\circ\text{C}}$ (cal/mol)
Aluminio (Al)	0.0	0.0
Hidrógeno (H_2)	0.0	0.0
Electrón ($\dot{e}$) _{aq}	-23,050	1.26
Hidróxido de Sodio (NaOH)	-101,960	38.10
Agua (H_2O)	-68,320	16.71
Ión Sodio (Na^+) _{aq}	-50,064.6	14.40
Aluminato de sodio (NaAlO_2)	-219,600	76.47

Valores de las constantes de $C_p = a + bT \times 10^{-3} + cT^2 \times 10^{-7}$

Elemento o compuesto	a	$b \times 10^{-3}$	$c \times 10^{-7}$
Aluminio (Al)	4.80	3.22	0.0
Hidrógeno (H_2)	6.95	-0.20	-4.8
Electrón ($\dot{e}$) _{aq}	0.0	0.0	0.0
Hidróxido de Sodio (NaOH)	0.959	-5.943	0.0
Agua (H_2O)l	1.00	0.0	0.0
Agua (H_2O)g	7.19	2.37	2.08
Ión Sodio (Na^+) _{aq}	0.81	0.0	0.0
Aluminato de sodio (NaAlO_2)	61.25	17.68	-6.47

La función obtenida en términos de la temperatura u de las dimensiones existentes en nuestro sistema es la siguiente:

$$0 = -23053.34 + 75.216T + 7.03T^2 + 1.043T^3$$

Al resolver esta ecuación se obtuvo el valor de $T = 299.19 \text{ K}$ (26°C). Sin embargo se hizo una serie de propuestas de calores de disolución y se obtuvo una relación lineal con respecto a la temperatura encontrada, formandose la siguiente tabla:

ΔH (cal/mol)	T (K)
-50,000	627.59
-30,000	384.92
-25,000	322.60
-27,000	347.61
-26,000	335.12
-24,000	310.06

$$T = a + b\Delta H/1000$$

$$a = 18.0305$$

$$b = 12.1963$$

$$r = 0.9999$$

Experimentalmente se encontró una temperatura de 323.15 K (50°C), que le corresponde $\Delta H = 25,017.34 \text{ cal/mol}$, es decir, $1,964 \text{ cal/mol}$ por efecto de disolución o de la mezcla obtenida en el sistema. Este no es un dato confirmatorio, habría que realizar más análisis y experimentos relacionados a este sistema.

En forma experimental es necesario determinar el calor de reacción de este sistema, por lo que se hizo el siguiente balance:

$$\Delta H_r = \Delta H_{Al} + \Delta H_{solución} + \Delta H_{celda}$$

$$\Delta H_r = (m_{To} \int_{T_{To}}^{T_{exp}} C_p)_{Al} dT + (m_{To} \int_{T_{To}}^{T_{exp}} C_p)_{solución} dT + (T_{To} \int_{T_{To}}^{T_{exp}} m C_p)_{celda} dT$$

También se determinó la constante de la celda de acrílico construida ($mC_p=7.793$), la función encontrada fue:

$$\Delta H_r = 0.1762(T_{exp} - 298) + 0.11822/2(T_{exp}^2 - 298^2) + 0.81(227.17)(T_{exp} - 298) + 7.793(T_{exp} - 298)$$

La temperatura encontrada se encontraba en el intervalo de $[48, 50^\circ\text{C}]$, por lo que la ΔH_r se encontraba entre $[6242.7, 6708.6 \text{ cal/g}]$, como valor promedio fue de $6,483 \text{ cal/g}$. El valor encontrado, permitió determinar la energía térmica desprendida por la reacción electroquímica de síntesis de aluminato de sodio, bajo estas condiciones experimentales y de determinar que tan alejada fué la hipótesis hecha.

Este dato nos permite el hacer uso de esta energía térmica, como para el calentamiento de una corriente de proceso o de servicios.

Apéndice II

Se muestra el conjunto de constantes encontradas, por medio de la técnica de mínimos cuadrados del primer modelo encontrado para el experimento de la síntesis del aluminato de sodio, y el posible significado físico de las constantes.

Se habían determinado el perfil de concentraciones del Sodio y de los grupos hidróxilos:

$$\frac{d(\epsilon A C_{Na^+})}{dt} = \frac{\epsilon A i}{F} - \epsilon A k_3 C_{Na^+}$$

En donde ϵ es el espesor de sodio reducido sobre la placa o cátodo.

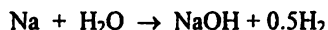
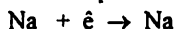
A: es el área del cátodo ($4 \times 7 \text{ cm}^2$)

k_3 es la constante cinética relacionada al proceso de hidrólisis del sodio metálico.

C_{Na^+} es la concentración de sodio.

F es la constante de Faraday, $F = 96,487 \text{ coulomb/(eqs/l)}$

Esta ecuación está acorde a la reacción química siguientes:



Al resolverse para el sodio se obtuvo:

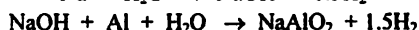
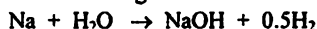
$$Na = i/(Fk_3) [1 - \exp(-k_3 t)]$$

Mientras que, para la concentración de grupos $[OH^-]$:

$$\frac{d[COH \cdot V]}{dt} = \epsilon A k_3 C_{Na^+} - V k_2 COH \cdot$$

donde V es el volumen del católito: ($7 \times 4 \times 7 \text{ cm}^3 = 0.196 \text{ l}$)

Este balance está de acuerdo con las siguientes reacciones químicas siguientes:



Encontrándose la siguiente relación para el proceso de generación de los $[OH^-]$:

$$[COH \cdot] = i\epsilon A/(VFk_2) [1 - \exp(-k_2(t-t_0))] - i\epsilon A/(VF(k_2-k_3)) [\exp(-k_3 t) - \exp(k_2 - k_3)t_0 - k_2 t)]$$

Esta última relación se puede reescribir en forma condensada:

$$[COH \cdot] = i\epsilon A/(VFk_2) + [i\epsilon A/(VF(k_2-k_3)) \exp((k_2 - k_3)t_0 - k_2 t)] - i\epsilon A/(VFk_2) \exp(-k_2(t-t_0)) - i\epsilon A/(VF(k_2-k_3)) \exp(-k_3 t)$$

La cual se puede reducir en la forma:

$$[COH \cdot] = a + b \exp(-k_2 t) - d \exp(-k_3 t)$$

donde $a = i\epsilon A/(VFk_2)$

$b = i\epsilon A/(VF(k_2-k_3)) \exp(k_2 - k_3)t_0 - i\epsilon A/(VFk_2) \exp(k_2 t_0)$

$d = i\epsilon A/(VF(k_2-k_3))$

Temp. (°C)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i> ₂ (min ⁻¹)	<i>d</i>	<i>k</i> ₃ (min ⁻¹)
20	0.0180607	0.04516073	0.1130679	0.0626079	0.070371
21	0.0421532	0.18291798	0.4085733	0.2212116	0.275464
22	0.0263456	0.49310864	0.4217088	0.5171264	0.380423
23	0.0268996	0.50328953	0.5728210	0.5285169	0.516801
24	0.0225521	0.43774429	0.5296531	0.4588077	0.480021
25	0.0262939	0.55118808	0.4525692	0.5754440	0.413204
26	0.0332878	0.99488027	0.2361802	1.0269204	0.224717

El valor de $(i/F)(\epsilon A/V)$ se obtiene de la relación de *a* y de *b*, sin embargo los resultados difieren como lo muestra la tabla siguiente:

Temp. (°C)	<i>a</i> (ϵ_1)	<i>d</i> (ϵ_2)	<i>d</i> (ϵ_2)/ <i>a</i> (ϵ_1)	<i>i</i> (mA)	ϵ_1 (cm)	ϵ_2 (cm)
20	2.042085422e-3	2.67316325e-3	1.309	930.34	0.00247	0.00323
21	1.722267203e-2	2.94453212e-2	1.710	930.97	0.02082	0.03560
22	1.111017136e-2	2.13499771e-2	1.922	931.59	0.01342	0.02580
23	1.540865577e-2	2.96075167e-2	1.921	932.22	0.01861	0.03575
24	1.194478968e-2	2.27715896e-2	1.906	937.44	0.01434	0.02734
25	1.190243868e-2	2.27100126e-2	1.908	938.31	0.01428	0.02718
26	7.861919262e-3	1.17717939e-2	1.497	939.18	0.00942	0.01411

Entonces, se observa que la única variable es el espesor, ϵ , por que se tiene: el mismo número de iones equivalentes transferidos (*i*/F), el mismo volumen de la disolución (V), la misma área del electrodo (A), pero puede diferir el espesor del depósito del ión sodio reducido con respecto al espesor del sodio depositado que se está hidrolizando al mismo tiempo.

En esta tabla se puede observar que a la temperatura de 21 y 23°C los espesores ϵ_1 y ϵ_2 son mayores que los demás.

Para determinar el t_0 se hizo un expansión de McLaurin de dos términos y de tres para así determinar el tiempo de activación, de esta forma se obtuvieron dos relaciones: una de orden uno y la otra de orden dos, esto permitió determinar el intervalo de activación temporal del sistema.

Serie de McLaurin de orden uno (μ_1):

$$0 = t_0[d(k_2 - k_3) - ak_2] + (-b + d - a)$$

Serie de McLaurin de orden dos (μ_2):

$$0 = t_0^2 [d(k_2 - k_3)^2 - ak_2^2]/2 + t_0[d(k_2 - k_3) - ak_2] + (-b + d - a)$$

Temp. °C	t_0 de la serie μ_1	t_{01} de la serie μ_2	t_{02} de la serie μ_2	$t_0 = \sqrt{(t_{01}t_{02})}$	t_{0exp}	% error en μ_1	% error en μ_2
20	0.97219	9.7299	1.0801	3.2418	3.08	-68.43	5.25
21	0.31577	7.5123	0.3296	1.5735	2.83	-88.84	-44.40
22	0.22733	5.1461	0.2378	1.1062	1.70	-86.63	-34.93
23	0.11777	3.8404	0.1215	0.6831	1.33	-91.15	-48.64
24	0.13750	3.9394	0.1991	0.8856	0.83	-83.43	6.70
25	0.18953	4.5880	0.1976	0.9521	0.63	-69.92	51.13
26	0.31911	4.1960	0.3454	1.2038	0.53	-39.79	127.13

En la misma forma se determinaron las constantes para los potenciales de 3.4, 3.0, 2.5 y 2.0 a la temperatura de 26°C

Temperatura 26°C

Potencial (V)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i> ₂ (min ⁻¹)	<i>d</i>	<i>k</i> ₃ (min ⁻¹)
3.4	0.03893593	0.23199985	0.26302401	0.27186878	0.22450203
3.0	0.051071138	0.55910097	0.21273556	0.6027956	0.17797345
2.5	0.047978609	0.64769663	0.23479815	0.69042647	0.20517312
2.0	0.067993122	0.60812136	0.29077253	0.67438169	0.24914811

Potencial(V)	<i>a</i> (ϵ_1)	<i>d</i> (ϵ_2)	<i>d</i> (ϵ_2)/ <i>a</i> (ϵ_1)	<i>i</i> (mA)	ϵ_1 (cm)	ϵ_2 (cm)
3.4	1.02410844e-2	1.0472924e-2	1.0226	781.90	0.01474	0.01508
3.0	1.08646714e-2	2.0954447e-2	1.9287	934.30	0.01309	0.02525
2.5	1.12652886e-2	2.0453905e-2	1.8156	510.40	0.02484	0.04511
2.0	1.97705321e-2	2.8070747e-2	1.4198	314.60	0.07074	0.10044

Potencial (V)	<i>t</i> ₀ de la serie μ_1	<i>t</i> ₀₁ de la serie μ_2	<i>t</i> ₀₂ de la serie μ_2	<i>t</i> ₀ =√(<i>t</i> ₀₁ <i>t</i> ₀₂)	<i>t</i> _{0exp}	% error en μ_1	% error en μ_2
3.4	-4.0243	1.0095	-0.8071	√-0.815	3.0	---	---
3.0	0.7311	11.9701	0.7786	3.053	0.53	37.94	476.04
2.5	0.5712	8.3994	0.6129	2.269	0.31	84.26	631.94
2.0	0.2088	3.4019	0.2224	0.870	1.01	-383.7	-13.86

Temperatura 23°C

Potencial (V)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i> ₂ (min ⁻¹)	<i>d</i>	<i>k</i> ₃ (min ⁻¹)
3.4	0.02731	0.56261	0.58070	0.58001	0.52060
3.0	0.02690	0.50330	0.57231	0.52850	0.51311
2.5	0.02411	0.49096	0.51310	0.50130	0.46002
2.0	0.02089	0.36980	0.44391	0.38360	0.39798

Potencial(V)	<i>a</i> (ϵ_1)	<i>d</i> (ϵ_2)	<i>d</i> (ϵ_2)/ <i>a</i> (ϵ_1)	<i>i</i> (mA)	ϵ_1 (cm)	ϵ_2 (cm)
3.4	1.5859e-3	3.4859e-2	2.198	850.21	0.02099	0.0461
3.0	1.5395e-2	3.1287e-2	2.032	932.22	0.01859	0.0377
2.5	1.2371e-3	2.6610e-3	2.151	578.71	0.02406	0.0517
2.0	9.2731e-3	1.76159e-2	1.900	382.91	0.02726	0.0518

Potencial (V)	<i>t</i> ₀ de la serie μ_1	<i>t</i> ₀₁ de la serie μ_2	<i>t</i> ₀₂ de la serie μ_2	<i>t</i> ₀ =√(<i>t</i> ₀₁ <i>t</i> ₀₂)	<i>t</i> _{0exp}	% error en μ_1	% error en μ_2
3.4	0.5216	4.755	0.586	1.669	5.11	-89.79	-66.75
3.0	0.1070	4.460	0.109	0.699	3.10	-96.55	-77.45
2.5	0.9671	4.542	1.228	2.361	1.40	-30.92	68.64
2.0	0.8496	3.965	1.081	2.070	2.29	-62.90	-9.607

Temperatura 20°C

Potencial (V)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i> ₂ (min ⁻¹)	<i>d</i>	<i>k</i> ₃ (min ⁻¹)
3.4	0.02224	0.07088	0.1383	0.08910	0.08673
3.0	0.01806	0.04516	0.11307	0.06261	0.07041
2.5	0.01645	0.05668	0.10120	0.07180	0.06402
2.0	0.02017	0.05798	0.12520	0.07620	0.07831

Potencial(V)	$a(\varepsilon_1)$	$d(\varepsilon_2)$	$d(\varepsilon_2)/a(\varepsilon_1)$	$i(mA)$	ε_1 (cm)	ε_2 (cm)
3.4	3.07579e-3	4.5950e-3	1.494	835.75	0.00414	0.00619
3.0	2.04216e-3	2.6709e-3	1.308	930.34	0.00247	0.00323
2.5	1.66474e-3	2.6695e-3	1.604	564.24	0.00332	0.00532
2.0	2.52530e-3	3.5730e-3	1.415	368.45	0.00771	0.01092

Potencial (V)	t_0 de la serie μ_1	t_{01} de la serie μ_2	t_{02} de la serie μ_2	$t_0 = \sqrt{t_{01}t_{02}}$	t_{0exp}	% error en μ_1	% error en μ_2
3.4	2.64	12.787	3.337	6.53	0.60	341	988
3.0	0.970	9.677	1.078	3.23	1.30	-25.39	148.5
2.5	1.323	27.642	1.390	6.23	1.70	-22.18	266
2.0	1.861	0.07+5.1i	0.07-5.1i	---	2.01	-7.41	---

Apéndice III

También se buscó un modelo que permitiera la descripción del consumo de la corriente en función del tiempo para este proceso; el modelo encontrado se parece al modelo de Langmuir y se determinaron sus constantes relacionadas.

$$i_{\text{obs}} = i_{\text{obs}}(t) = i_a / (1 + bt) \quad (3.5.11)$$

donde i_a es una constante proporcional que está entre (0, 1).

b es una constante que dice la disminución de la corriente aplicada.

t es el tiempo en minutos.

F es la constante de Faraday, $F = 96,487$ coulomb/eqs.

Este modelo se basó en la observación directa de la variación de la corriente durante el proceso de la electrólisis

Constantes al modelo de Langmuir asociado para este intervalo térmico de trabajo

Temperatura (°C)	i_a	b	R
20	0.93034	-0.19011	0.987
21	0.93097	-0.14082	0.992
22	0.93159	-0.09154	0.971
23	0.93222	-0.04225	0.959
24	0.93744	-0.03569	0.988
25	0.93831	-0.04172	0.991
26	0.93918	-0.08676	0.968

Constantes de Langmuir a 26°C a una diferente sobrepotencial

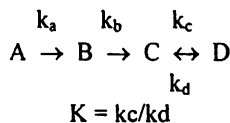
Potencial (V)	i_a	b	R
3.4	0.7819	-0.03112	0.982
3.0	0.9343	-0.03719	0.978
2.5	0.5104	-0.02032	0.991
2.0	0.3146	-0.01252	0.989

Este modelo nos puede dar la razón de porque hay un calentamiento en los electrodos, en especial el del aluminio, posiblemente sea por la disminución de sitios limpios y del aumento en la resistencia eléctrica en el electrodo de trabajo.

Especialmente, si se realiza la semejanza de que la constante " i_a ": es la cantidad de partículas o iones Na^+ (equivalentes) que llegan a la superficie del electrodo, de forma análoga a una velocidad de condensación en el modelo de Langmuir; la constante " b ": como la cantidad de partículas que se salen o se liberan del electrodo (como aluminato de sodio), en forma análoga a una evaporación. El tiempo de operación, t , sería un equivalente a la presión ejercida en el sistema.

Apéndice IV

Se hace el desarrollo matemático del modelo cinético pseudohomogéneo, empleado en la sección 3.5.2.



Planteamiento de las ecuaciones diferenciales:

$$(dA/dt) = -k_a A$$

$$(dB/dt) = k_a A - k_b B$$

$$(dC/dt) = k_b B - k_c C + k_d D$$

$$(dD/dt) = k_c C - k_d D$$

Solución al sistema propuesto:

$$A = A_0 \exp(-k_a t)$$

$$B = A_0 k_a / (k_b - k_a) [\exp(-k_a t) - \exp(-k_b t)]$$

$$C = cte_1 \exp(-k_c t) + D k_c / K + A_0 k_a k_b / (k_b - k_a) \{ \exp(-k_a t) / (k_c - k_a) - \exp(-k_b t) / (k_c - k_b) \}$$

$$D = cte_1 [\exp(-k_c t)] / (k_d - k_c) + cte_2 \exp(-k_d t) + k_c t / K + A_0 k_a k_b k_c / (k_b - k_a) \{ \exp(-k_a t) / (k_c - k_a) (k_b - k_c / K - k_a) - \exp(-k_b t) / (k_c - k_b) (k_d - k_b - k_c / K) \}$$

Se propuso un sistema en el campo de Carson-Laplace:

$$-\alpha A = k_a A - \alpha A_0$$

$$\alpha B = k_a A - k_b B$$

$$\alpha C = k_b B - k_c C + k_d D$$

$$\alpha D = k_c C - k_d D$$

Al resolver el sistema en el espacio de Carson-Laplace se obtiene para:

$$A = \alpha A_0 / (\alpha + k_a)$$

$$B = \alpha A_0 k_a / [(\alpha + k_a)(\alpha + k_b)]$$

$$C = \alpha (\alpha + k_d) A_0 k_a k_b / [(\alpha + k_a)(\alpha + k_b) \{ (\alpha + k_d)(\alpha + k_c) - k_a k_b \}]$$

$$D = \alpha A_0 k_a k_b k_c / [(\alpha + k_a)(\alpha + k_b) \{ (\alpha + k_d)(\alpha + k_c) - k_a k_b \}]$$

Al aplicar la antitransformada se obtiene:

$$A = A_0 \exp(-k_a t)$$

$$B = A_0 k_a [\exp(-k_a t)] / (k_b - k_a) + [\exp(-k_a t)] / (k_a - k_b)$$

$$C = X \exp(-k_a t) + Y \exp(-k_b t) + Z \{ t / (k_d + k_c) - 1 / (k_d + k_c) \exp(-(k_d + k_c) t) \}$$

donde $X = -A_0 k_a^2 k_b (k_d - k_a) / \{ [(k_d - k_a)(k_c - k_a) - k_c k_d] [k_b - k_a] \}$

$$Y = -A_0 k_b^2 k_a (k_d - k_a) / \{ [(k_d - k_a)(k_c - k_a) - k_c k_d] [k_a - k_b] \}$$

$$Z = -A_0 k_a k_b k_c (k_d - k_c) / \{ [k_a - k_c] [k_b - k_c] \}$$

$$D = U \exp(-k_a t) + V \exp(-k_b t) + W \{ t / (k_d + k_c) - 1 / (k_d + k_c) \exp(-(k_d + k_c) t) \}$$

donde $U = -A_0 k_a^2 k_b k_c / \{ [(k_c - k_b)(k_d - k_b) - k_c k_d] [k_b - k_a] \}$

$$V = -A_0 k_a k_b^2 k_c / \{ [(k_c - k_a)(k_d - k_a) - k_c k_d] [k_a - k_b] \}$$

$$W = -A_0 k_a k_b k_c^2 / \{ [k_b - k_c] [k_a - k_c] \} + U(-k_c k_d) / (k_a - k_c) + V(-k_c k_d) / (k_b - k_c)$$

Esquema para la formación del aluminato de sodio:



$$(dC/dt) = -k_c C + k_d D$$

$$(dD/dt) = k_c C - k_d D$$

Al transformar en el espacio de Carso-Laplace:

$$\alpha C = \alpha C_0 - k_c C + k_d D$$

$$\alpha D = k_c C - k_d D$$

Al resolver el sistema:

$$C = C_0 (\alpha + k_c) / [\alpha + k_c + k_d]$$

$$D = C_0 k_c / [\alpha + k_c + k_d]$$

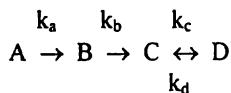
Al antitransformar se obtiene:

$$C = C_0 / (k_c + k_d) [k_d + k_c \exp(-(k_c + k_d) t)]$$

$$D = C_0 k_c / (k_c + k_d) [1 + \exp(-(k_c + k_d) t)]$$

Apendice V

Se hace muestra el fundamento del método de áreas de Himmemblau-Jones-Bischoff, que es un método de iteración implícita, y dió apoyo a la determinación de las constantes teóricas de los pasos intermedios al modelo cinético pseudohomgéneo, empleado en la sección 3.5.2.



Planteamiento de las ecuaciones diferenciales:

$$(dA/dt) = -k_a A$$

$$(dB/dt) = k_a A - k_b B$$

$$(dC/dt) = k_b B - k_c C + k_d D$$

Solución al sistema propuesto sólo para :

$$A = A_0 \exp(-k_a t)$$

$$B = A_0 k_a / (k_b - k_a) [\exp(-k_a t) - \exp(-k_b t)]$$

Al tener la siguiente figura:

El área A_1 es la suma de A_2 más A_3 , además el área esta representada por:

$$A_1 = \int_{t=0}^{t=a} (1 - \exp[-b(t-a)]) dt$$

El área A_2 esta representada por:

$$A_2 = \int_{t=0}^{t=\infty} k_a/(k_b - k_a t) [\exp(-k_a t) - \exp(-k_b t)] dt$$

El área A_3 esta representada por:

$$A_3 = \int_{t=a}^{t=\infty} [X \exp(-k_a t) + Y \exp(-k_b t) + Z \{t/(k_d + k_c) - 1/(k_d + k_c) \exp(-(k_d + k_c)t)\}]$$

donde $X = -k_a^2 k_b (k_d - k_a) / \{[(k_d - k_a)(k_c - k_a) - k_c k_d][k_b - k_a]\}$

$Y = -k_b^2 k_a (k_d - k_a) / \{[(k_d - k_a)(k_c - k_a) - k_c k_d][k_a - k_b]\}$

$Z = -k_a k_b k_c (k_d - k_c) / \{[k_a - k_c][k_b - k_c]\}$

Sin embargo, el área A_3 también cumple con la relación:

$$A_3 = \int_{t=a}^{t=\infty} 1/(k_c + k_d) [k_d + k_c \exp(-(k_c + k_d)t)] dt$$

Esta última relación facilita la iteración implícita y ayuda a converger la relación anterior a ella.

Apendice VI

Se muestran las relaciones empleadas para la modelación del análisis de impedancia, utilizados en la caracterización del electrodo, estos están desarrollados en el campo de la variable compleja, por lo que se presenta una parte real y la parte imaginaria:

$$z = z' \pm z''j.$$

Donde z' es la parte real y está definida como:

$$z' = R/(1+\omega^2\tau^2)$$

donde ω está definida como: $\omega = 2\pi f$

la τ puede estar definida como: a) circuito RC: $\tau = RC$

b) circuito RL: $\tau = L/R$

Si $z''j < 0$, entonces se tiene un circuito resistencia capacitor o RC conectado en paralelo.

Si $z''j > 0$, entonces se tiene un circuito resistencia inductor o RL conectado en paralelo.

La forma de z'' es la siguiente:

$$z'' = (\omega\tau)/(1+\omega^2\tau^2)$$

Los modelos empleados en la caracterización de la película, tres circuitos RC en paralelos (sec. 3.6.1), conectados entre sí en serie, parte real:

$$z' = (R_1)/(1+\omega^2\tau_1^2) + (R_2)/(1+\omega^2\tau_2^2) + (R_3)/(1+\omega^2\tau_3^2)$$

Parte imaginaria:

$$z'' = (-\omega\tau_1)/(1+\omega^2\tau_1^2) + (-\omega\tau_2)/(1+\omega^2\tau_2^2) + (-\omega\tau_3)/(1+\omega^2\tau_3^2)$$

$$\tau_1 = 2.15015 \text{ Hz} \quad R_1 = (4000-100) \Omega$$

$$\tau_2 = 0.41 \text{ Hz} \quad R_2 = (1900+90) \Omega$$

$$\tau_3 = 0.092 \text{ Hz} \quad R_3 = (350+30) \Omega$$

Modelo de la película, cuando hay aumento en la concentración de cloruros, fue modelado por circuitos RC y RL conectados en paralelo.

Parte real:

$$z' = (R_1)/(1+\omega^2\tau_1^2) + (R_2)/(1+\omega^2\tau_2^2) + (R_3)/(1+\omega^2\tau_3^2) + (R_4)/(1+\omega^2\tau_4^2) + (R_5)/(1+\omega^2\tau_5^2)$$

Parte imaginaria:

$$z'' = (-\omega\tau_1)/(1+\omega^2\tau_1^2) + (-\omega\tau_2)/(1+\omega^2\tau_2^2) + (\omega\tau_3)/(1+\omega^2\tau_3^2) + (-\omega\tau_4)/(1+\omega^2\tau_4^2) + (\omega\tau_5)/(1+\omega^2\tau_5^2)$$

$$\tau_1 = 0.67 \text{ Hz} \quad R_1 = (5200) \Omega$$

$$\tau_2 = 0.0041 \text{ Hz} \quad R_2 = (110) \Omega$$

$$\tau_3 = 6.74 \text{ Hz} \quad R_3 = (11000-380) \Omega$$

$$\tau_4 = 21 \text{ Hz} \quad R_4 = (13000-80) \Omega$$

$$\tau_5 = 0.032 \text{ Hz} \quad R_5 = (410) \Omega$$

Modelo de la película, cuando hay agitación en la celda, fue modelado por circuitos RC y RL conectados en paralelo.

Parte real:

$$z' = (R_1)/(1+\omega^2\tau_1^2) + (R_2)/(1+\omega^2\tau_2^2) + (R_3)/(1+\omega^2\tau_3^2) + (R_4)/(1+\omega^2\tau_4^2) + (R_5)/(1+\omega^2\tau_5^2) + (R_6)/(1+\omega^2\tau_6^2)$$

Parte imaginaria:

$$z'' = (-\omega\tau_1)/(1+\omega^2\tau_1^2) + (-\omega\tau_2)/(1+\omega^2\tau_2^2) + (\omega\tau_3)/(1+\omega^2\tau_3^2) + (-\omega\tau_4)/(1+\omega^2\tau_4^2) + (\omega\tau_5)/(1+\omega^2\tau_5^2) + (\omega\tau_6)/(1+\omega^2\tau_6^2)$$

$\tau_1 = 0.647 \text{ Hz}$	$R_1 = (5200) \Omega$
$\tau_2 = 0.0031 \text{ Hz}$	$R_2 = (110) \Omega$
$\tau_3 = 1.2 \text{ Hz}$	$R_3 = (11000-380) \Omega$
$\tau_4 = 3.014 \text{ Hz}$	$R_4 = (13000-80) \Omega$
$\tau_5 = 0.0001 \text{ Hz}$	$R_5 = (410) \Omega$
$\tau_6 = 0.0001 \text{ Hz}$	$R_6 = (410) \Omega$

Modelo de la película, cuando hay aumento de temperatura en la celda, fue modelado por circuitos RC y RL conectados en paralelo.

Parte real:

$$z' = (R_1)/(1+\omega^2\tau_1^2) + (R_2)/(1+\omega^2\tau_2^2) + (R_3)/(1+\omega^2\tau_3^2) + (R_4)/(1+\omega^2\tau_4^2)$$

Parte imaginaria:

$$z'' = (-\omega\tau_1)/(1+\omega^2\tau_1^2) + (-\omega\tau_2)/(1+\omega^2\tau_2^2) + (\omega\tau_3)/(1+\omega^2\tau_3^2) + (\omega\tau_4)/(1+\omega^2\tau_4^2)$$

$\tau_1 = 0.27 \text{ Hz}$	$R_1 = (3000) \Omega$
$\tau_2 = 0.0031 \text{ Hz}$	$R_2 = (90) \Omega$
$\tau_3 = 1.37 \text{ Hz}$	$R_3 = (11000-150) \Omega$
$\tau_4 = 0.0001 \text{ Hz}$	$R_4 = (94) \Omega$