



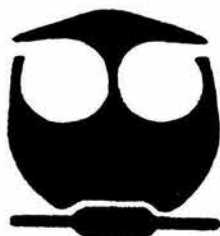
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

“SELECCION EXPERIMENTAL DE UN MATERIAL
SEMICONDUCTOR COMERCIAL COMO ELECTRODO
POROSO: APLICACION AL COBRE.”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
FERNANDO OROZCO AGUILAR



MEXICO, D.F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

| | |
|-------------------|----------------------------------------|
| Presidente: | Prof. Enrique Villareal Domínguez |
| Vocal: | Prof. Lucila Cecilia Méndez Chávez |
| Secretario: | Prof. Francisco Javier Garfias Vásquez |
| Primer Suplente: | Prof. Genovevo Silva Pichardo |
| Segundo Suplente: | Prof. Mariano Pérez Camacho |

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 211 del Conjunto "D" de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Laboratorio 222 del Conjunto "E" de la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Asesor del tema:

Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez



Sustentante:

Fernando Orozco Aguilar



A mi Dios:

Que gracias a su amor y misericordia estoy donde estoy y puedo crecer cada día, además de encontrar una razón por la cual vivir.

A mis padres Salvador y Lourdes:

Que gracias a su apoyo incondicional he podido alcanzar una de las metas más importantes para el desarrollo profesional de mi vida

A mi familia:

Que gracias a sus consejos y apoyo he podido encontrar un soporte para seguir adelante con mis metas y propósitos en mi vida personal.

A mis amigos:

Gracias por ayudarme a alcanzar esta meta y darme ánimo en todo momento para no claudicar y seguir creyendo en mí.

Al Dr. Javier Garfias Vásquez:

Por su apoyo, respaldo y dirección,
para lograr la culminación de este gran trabajo y el poder enseñarme a crecer profesionalmente.

Al Profesor Manuel Vázquez Islas:

Gracias por su ayuda al creer en mí e impartirme de su conocimiento, además de ser un ejemplo de constancia, esfuerzo y superación

Al Dr. Juan Genesca Llongueras y al Ing. Carlos Rodríguez

por haber permitido mi estancia en el laboratorio de corrosión, brindándome todo el apoyo necesario para llevar a cabo este trabajo.

RECONOCIMIENTOS

Agradezco el apoyo otorgado por las siguientes instituciones para el inicio, desarrollo y conclusión del presente trabajo experimental:

- A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Alma Mater de mi desarrollo profesional, la cual dio todo el apoyo para mi desarrollo profesional.
- A la Facultad de Química, por brindarme la oportunidad de llevar a cabo la realización de mis estudios profesionales dentro de sus instalaciones y ser una casa de constante aprendizaje.
- A CONACYT, por el apoyo económico otorgado al presente proyecto que permitirá establecer las bases para el desarrollo de la INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA en la Facultad de Química de la UNAM.
- A la generación 47, 48 y 50 de Químicos e Ingenieros Químicos por su apoyo al otorgarme una beca en apoyo de mis estudios.
- Al personal e instalaciones de los laboratorios de Corrosión e Ingeniería Electroquímica de la Facultad de Química, por haberme brindado la oportunidad de haber desarrollado el presente trabajo.

A todos, mi reconocimiento y admiración, pero sobre todo mi agradecimiento.

¿Quién como Jehová,
nuestro Dios,
que se sienta en las alturas,
que se humilla a mirar
en el cielo y en la tierra?

Él levanta del polvo al pobre
y al menesteroso alza
de su miseria,
para hacerlos sentar con los príncipes,
con los príncipes de su pueblo.

Él hace habitar en familia
a la estéril
que se goza en ser madre de hijos.

¡ Aleluya ¡

INDICE

| | Página |
|-----------------------------------------------------------------|---------------|
| 1.0 OBJETIVOS | 1 |
| 2.0 INTRODUCCIÓN GENERAL | 3 |
| CAPITULO 1: TECNOLOGÍA ELECTROQUÍMICA | 9 |
| 1.1 Introducción | 10 |
| 1.2 La electroquímica en los procesos industriales | 11 |
| 1.2.1 Electrodiálisis..... | 12 |
| 1.2.2 Procesos de electrosíntesis..... | 13 |
| 1.2.3 Electrodeposición..... | 15 |
| 1.2.4 Tratamiento electroquímico de aguas residuales | 16 |
| 1.2.5 Recuperación de metales por procesos electroquímicos..... | 18 |
| 1.2.6 Producción de energía | 20 |
| 1.3 El electrón como materia prima..... | 21 |
| 1.4 Conclusiones | 21 |
| CAPITULO 2: FUNDAMENTOS ELECTROQUÍMICOS | 23 |
| 2.1 Introducción..... | 24 |
| 2.2 Estructura de la electroquímica | 25 |
| 2.2.1 Corriente eléctrica..... | 26 |
| 2.2.2 Densidad de corriente | 26 |
| 2.2.3 Potencial de electrodo..... | 27 |
| 2.2.4 Polarización..... | 27 |
| 2.2.5 Sobretensión..... | 28 |
| 2.2.6 Relación densidad de corriente-potencial..... | 32 |

| | | |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.3 | Conductores de corriente eléctrica | 33 |
| 2.3.1 | La conducción eléctrica en los metales | 34 |
| 2.3.2 | Electrólito..... | 37 |
| 2.3.3 | Ionización..... | 37 |
| 2.3.4 | La conducción eléctrica en los electrolitos sólidos fundidos y en solución..... | 38 |
| 2.3.5 | Movilidad iónica..... | 39 |
| 2.4 | Interfase electrificada | 43 |
| 2.4.1 | Diferencias de potencial en la interfase | 43 |
| 2.4.2 | Potenciales en los electrodos | 45 |
| 2.4.3 | Doble capa electroquímica | 45 |
| 2.5 | Interacción entre la corriente eléctrica y los sistemas químicos..... | 47 |
| 2.5.1 | La electrólisis..... | 51 |
| 2.5.2 | Leyes de Faraday | 53 |
| 2.6 | Proceso de electrodo (transferencia de materia)..... | 54 |
| 2.6.1 | Transporte al electrodo | 56 |
| 2.6.2 | Velocidad de reacción | 59 |
| 2.6.3 | Etapas que pueden limitar el proceso | 61 |
| 2.6.4 | Caída de potencial y la relación entre el potencial eléctrico y la densidad de corriente..... | 63 |
| 2.6.5 | Corriente límite de difusión..... | 65 |
| 2.6.6 | Coeficiente de transferencia de materia a los electrodos..... | 68 |
| 2.7 | Conclusiones | 71 |
| CAPITULO 3: REACTORES ELECTROQUÍMICOS | | 72 |
| 3.1 | Introducción..... | 73 |
| 3.2 | Definición de reactor electroquímico..... | 73 |
| 3.3 | Configuración de los electrodos en un reactor electroquímico | 75 |
| 3.4 | Diafragma electroquímico | 76 |
| 3.5 | Clasificación de los reactores electroquímicos..... | 76 |

| | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.5.1 | Tipo de operación | 76 |
| 3.5.2 | Geometría del electrodo | 77 |
| 3.6 | Electrodo poroso percolado (E.P.P.) | 82 |
| 3.6.1 | Diferentes tipos de E.P.P. | 83 |
| 3.6.2 | Usos y aplicaciones de los E3P | 94 |
| 3.6.3 | Ventajas de los E3P | 94 |
| 3.6.4 | Desventajas de los E3P | 95 |
| 3.7 | Conclusiones..... | 95 |
| CAPITULO 4: DESCRIPCIÓN DEL REACTOR E3P DE CONFIGURACIÓN AXIAL | | 97 |
| 4.1 | Introducción | 98 |
| 4.2 | El reactor electroquímico de electrodo poroso percolado pulsado (E3P) de configuración axial..... | 99 |
| 4.2.1 | Clasificación | 100 |
| 4.2.2 | Descripción de la celda electroquímica | 100 |
| 4.2.3 | Descripción de la fase líquida..... | 104 |
| 4.2.4 | Descripción de la fase sólida | 108 |
| 4.3 | Producción teórica del E3P..... | 110 |
| 4.3.1 | Estimación del coeficiente global de transferencia de materia..... | 110 |
| 4.3.2 | Recuperación de materia durante la reacción electroquímica | 111 |
| 4.4 | Conclusiones..... | 114 |
| CAPITULO 5: EXPERIMENTACIÓN CON EL E3P, APLICACIÓN A LA RECUPERACIÓN DE COBRE | | 115 |
| 5.1 | Introducción..... | 116 |
| 5.2 | Grafito..... | 117 |
| 5.3 | Descripción experimental | 118 |
| 5.3.1 | Pruebas hidráulicas de hermeticidad | 119 |

| | | |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------|
| 5.3.2 | Fabricación de los electrodos | 119 |
| 5.3.3 | Alimentación de la corriente eléctrica | 120 |
| 5.3.4 | Medición de la concentración..... | 121 |
| 5.3.5 | Flujo de alimentación proporcionado por la bomba..... | 123 |
| 5.3.6 | La importancia del pH de la solución..... | 124 |
| 5.4 | Condiciones de operación establecidas para el reactor E3P..... | 125 |
| 5.4.1 | La recuperación de Cobre en le reactor electroquímico | 127 |
| 5.5 | Cálculo del rendimiento faradáico de la reacción | 129 |
| 5.6 | Resultados y representación Gráfica | 130 |
| 5.7 | Análisis de resultados | 135 |
| 5.8 | Conclusiones..... | 137 |
| CONCLUSIONES FINALES..... | | 139 |
| NOMENCLATURA..... | | 141 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | | 149 |



OBJETIVOS

OBJETIVOS

- Probar experimentalmente el grafito, que es un material semiconductor y de adquisición comercial, como electrodo de volumen (cátodo) en un Reactor Electroquímico de Electrodo Poroso Percolado pulsado (construido en la Facultad de Química y único en México), en la recuperación de un metal pesado disuelto en agua.
- Probar en este reactor un material nuevo como ánodo, constituido de una malla de acero inoxidable recubierta de una aleación denominada DOX®, esta aleación es a base de níquel-cobalto-boro, y compararla con una malla de Titanio con un recubrimiento de otra aleación: óxido de Rutenio e Iridio.
- Calcular el rendimiento farádico de la reacción electroquímica, la cantidad de metal recuperado y el espesor de depósito de metal en el electrodo de volumen (cátodo), en la operación del Reactor con estos dos electrodos (anodos), definiendo en que caso se tiene mayor eficiencia de operación.



INTRODUCCION

INTRODUCCIÓN

La electroquímica a través de la historia, ha sido una disciplina que ha tenido un papel importante en el desarrollo tecnológico del hombre, pues al estudiar las relaciones que se establecen entre los sistemas eléctricos y químicos en una operación, ha puesto en marcha procesos donde se ha alcanzado a mejorar su técnica, esto es: en la optimización económica y energética de este, así como en la concepción, dimensionamiento y modelización del mismo, dando paso a una extrapolación a grande o pequeña escala industrial y experimentalmente.

Una de las áreas donde ha tenido gran desarrollo la electroquímica es en la construcción de reactores electroquímicos, los cuales tradicionalmente son usados en diversos sectores industriales tal como la producción de sosa cáustica, cloro, refinado electrolítico y el electro-depósito de metales.

Actualmente, la recuperación de metales pesados diluidos en solución de las aguas residuales industriales es un aliciente económico para las industrias, ya sea por su valor de reventa, por su valor como materia prima para otros procesos, o bien, para cumplir con las cada vez más estrictas normatividades gubernamentales. Asimismo, esta recuperación tiene como finalidad el mejoramiento y protección del medio ambiente para beneficio del ser humano y su medio.

El desarrollo tecnológico de estos sectores requiere de especial atención para llevar a cabo el diseño de ingeniería y puesta en operación de este tipo de celdas o reactores, así como de sus condiciones de operación dentro del proceso.

La recuperación de metales por métodos electroquímicos clásicos utilizando un electrodo plano es ampliamente utilizado en la industria para el tratamiento de efluentes con altas concentraciones de metales disueltos; sin embargo, a concentraciones relativamente bajas del metal, la utilización de un cátodo plano se vuelve costosa y poco efectiva, ya que presentan problemas de bajos rendimientos y están obligados a operar a bajas densidades de corriente, debido a que se requieren grandes áreas superficiales de electrodo y la

densidad de corriente por ello no puede ser incrementada. Además, grandes áreas superficiales incrementan de manera significativa los costos de inversión, razón por la cual hace que no sean competitivos con relación a otros procedimientos de extracción.

Para superar esta limitación, se puede utilizar un cátodo con una gran área superficial por unidad de volumen. Un cátodo ideal sería un lecho poroso compuesto de partículas de forma esférica. Un electrodo desarrollado con anterioridad consiste en un lecho de partículas que es traspasado por el electrolito; esta configuración es conocida como electrodo poroso percolado (EPP). El EPP tiene un mejor desempeño que un cátodo planar debido a su gran superficie específica por unidad de volumen y a un incremento del coeficiente de transferencia de masa de la solución al electrodo debido a la percolación del líquido. En consecuencia, el EPP permite el uso de densidades de corriente altas para recuperar metales disueltos de efluentes con bajas concentraciones de los mismos.

Los Electrodo Porosos Percolados (E.P.P.) o Electrodo de Volumen presentan una matriz granular a través de la cual fluye un líquido con electrolito, que se ve forzado a causa de la reducción del área de flujo, a aumentar su velocidad a través de las partículas del lecho para no disminuir el flujo de alimentación al reactor.

Estos electrodos en general son inmensamente superiores que los electrodos planos con lo que se refiere al coeficiente de transferencia de materia de la superficie específica de intercambio por unidad de volumen y la solución. Estas características particulares permiten que los efluentes sean tratados con mayor efectividad que las técnicas clásicas de extracción.

En general, son dos los tipos de campos eléctricos que se encuentran en los reactores EPP de acuerdo a su orientación con respecto a los patrones de flujo del líquido: los de campos eléctricos axiales, cuando el campo eléctrico es paralelo al flujo del líquido; y los de campo eléctrico transversal, cuando el campo eléctrico es perpendicular a la dirección en que fluye el líquido. Para un reactor EPP que tiene un ánodo y un cátodo de forma cilíndrica, el campo eléctrico transversal es radial. Sin embargo, la principal desventaja de un reactor

EPP reside en el hecho de que el lecho puede llegar a solidificarse debido a la electrodeposición de los metales en los orificios intersticiales del lecho.

Para superar la solidificación del lecho, se ha desarrollado un nuevo tipo de celda en el laboratorio en las dos últimas décadas en la que el cátodo y el líquido son pulsados, de tal manera que los dos son mantenidos en movimiento. De esta manera, se previene la solidificación del lecho. El cátodo de este tipo de celda es conocido como Electrodo Poroso Percolado Pulsado (EPPP ó E3P). En los reactores que cuentan con un E3P, una fracción del ciclo el lecho catódico granular es mantenida en movimiento para evitar la solidificación del lecho y el consecuente taponamiento, mientras que en la otra fracción, el lecho catódico permanece fijo (Garfias, 2004).

El hecho de no presentar problemas considerables de taponamiento del lecho granular representa una gran ventaja particularmente cuando se requiere trabajar por largos periodos de tiempo. Por otra parte, los E3P son más delicados en cuanto a su sistema de operación y, por lo tanto, su construcción es más complicada. Aunado a esto, su costo es más elevado debido a que los equipos auxiliares requeridos para implementar el sistema de pulsación son mayores. No obstante esta inversión se ve retribuida con el periodo de operación continua que este puede desarrollar, evitando el continuo taponamiento y mantenimiento del lecho granular.

La naturaleza de este sistema requiere modelos matemáticos específicos que permitan describir su operación adecuadamente, es por ello que se han utilizado los modelos más recientes para el cálculo de propiedades, así como para los correspondientes números adimensionales involucrados en las ecuaciones, necesarios para describir el sistema de pulsación y la transferencia de masa.

En el primer capítulo del presente trabajo se hace mención del crecimiento y alcance de la Tecnología Electroquímica, como ha venido a sustituir progresivamente los procedimientos clásicos electroquímicos que eran ineficientes, costosos, riesgosos y contaminantes, el papel que ha jugado esta ciencia en el desarrollo de satisfactores en los últimos años para la

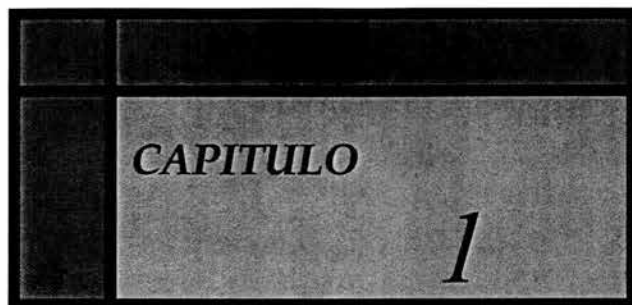
industria, y como se encuentra ligada hoy en día con el control de la contaminación ambiental donde ha tenido una de sus principales aplicaciones además de mencionar una breve descripción de los principales sectores industriales donde se han desarrollado estas técnicas, actualmente con mucho éxito y promoción.

En el capítulo dos se presenta un resumen de los conceptos que para nosotros son útiles de la teoría electroquímica, como: los fenómenos asociados al paso de la corriente eléctrica en una celda o reactor electroquímico, la cadena electroquímica, caída de potencial, la doble capa electroquímica, la transferencia de materia al electrodo, la velocidad de reacción en el proceso electroquímico, etapas que pueden limitar el proceso de transformación y el coeficiente de transferencia de materia a los electrodo. El manejo de estos conceptos nos ayudan a entender la interconversión entre la energía química y la energía eléctrica, aplicado a la recuperación de metales pesados disueltos en agua, sustentando el trabajo experimental que se realizó.

En el capítulo tres se define el concepto de reactor electroquímico así como sus principales componentes, se describen las características principales que identifican su funcionamiento: como una pila o como una celda, los tipos de reactores, su clasificación y la configuración de sus electrodos, usos, aplicaciones, ventajas y desventajas de los mismos. En la parte final del capítulo se hace énfasis en la descripción de los electrodos de volumen como son el Electrodo Poroso Percolado (EPP) y el Electrodo Poroso Percolado Pulsado (E3P), representando este último el tema central experimental del presente trabajo.

En el capítulo cuatro se describe físicamente el reactor electroquímico, mencionando los componentes de la celda, las partes principales y el tipo de material que lo forma, así como los equipos integrados. Descripción de la fase líquida y sólida en la zona de reacción, así como los modelos matemáticos y ecuaciones involucradas en la operación de la celda. Se presenta un algoritmo que permita conocer las variables principales durante la operación del equipo, y además de la mención de criterios heurísticos relacionados con las condiciones de operación y la transferencia de masa.

En el capítulo quinto se presenta la parte experimental del presente trabajo, mencionando el metal a recuperar, condiciones de operación, la descripción experimental, el inicio de las pruebas realizadas en el reactor con cada uno de los materiales adquiridos, estos son: grafito como electrodo de volumen (cátodo), una malla de DOX® y otra de Titanio con recubrimiento de óxido de Rutenio e Iridio (ambas como ánodos). Se describe un algoritmo para el cálculo de propiedades, rendimiento farádico de la reacción, producción y tiempo de operación así como los resultados experimentales y su representación gráfica.



TECNOLOGÍA
ELECTROQUÍMICA

CAPITULO 1 TECNOLOGÍA ELECTROQUÍMICA

1.1 INTRODUCCIÓN

La Electroquímica Aplicada, es decir el empleo de procesos electroquímicos en cualquier tipo de aplicación industrial, depósito metálico, almacenamiento y generación de energía, síntesis, etc., es hoy en día, una rama muy activa en algunas de sus aplicaciones, aunque en otras es muy poco empleada e incluso, algunas de sus posibilidades industriales solo son estudiadas en laboratorios de investigación sin que tengan eco en el mundo empresarial. Ello es debido, no solo a su dificultad conceptual y escasa presencia en los planes de estudio, sino también a la dificultad de la transferencia del conocimiento y de la tecnología a la industria.

En los últimos años, sin embargo, la electroquímica ha ampliado su radio de acción en la industria y se ha desarrollado rápidamente como una fuerte y competitiva alternativa en un número importante de procesos ya establecidos en la industria: síntesis de productos de alto valor añadido (procesos menos contaminantes y más selectivos), purificación y aislamientos de aminoácidos y productos químicos en general mediante técnicas de electrodiálisis y electro-electrodiálisis, obtención de ácido+base a partir de la sal correspondiente, degradación / eliminación de sustancias orgánicas tóxicas (fenoles, cianuros, ...), eliminación de metales pesados, eliminación de la demanda química de oxígeno (DQO) y aumento de la biodegradabilidad de efluentes industriales entre otros, siendo estos dos últimos procesos de los más interesantes que puede abordar la electroquímica aplicada, dada la potencialidad demostrada de la técnica, la generalidad del problema a nivel mundial y la alta preocupación que existe en el sector industrial por adecuar el vertido a las exigencias administrativas.

La Electroquímica así, tiene un amplio campo de aplicaciones. En los últimos años, un campo que se está desarrollando con fuerza es el tratamiento de efluentes industriales, al tratarse de un procedimiento muy atractivo para dar solución a los problemas medioambientales de nuestra industria. Hasta ahora, la tecnología electroquímica había jugado un papel muy importante en la fabricación de materias primas de gran consumo

como son el cloro y la sosa, el adiponitrilo, la extracción y refinado de cobre y aluminio y la preparación de otros productos como el flúor.

Esta tecnología electroquímica es una ciencia multidisciplinaria y dentro de ella es muy importante el conocimiento de la cinética de reacción, el mecanismo de proceso en el electrodo, los procesos físicos del transporte, los factores que influyen la distribución de las especies dentro de la reacción, el potencial de trabajo, la ingeniería de proceso electroquímico, el uso de electrodos que cuenten con una mayor superficie, presencia de propiedades catalíticas y sobre todo el diseño electroquímico del reactor.

1.2 LA ELECTROQUÍMICA EN LOS PROCESOS INDUSTRIALES

La aplicación de la Electroquímica en los procesos industriales ha tomado una gran importancia en estos últimos años, ya que ha aportado importantes avances en cuanto optimización energética y económica, y en el mejoramiento de la producción, introduciendo la utilización creciente de la electricidad en la industria, favoreciendo la aparición de nuevos dominios de acción, como: economizar materia prima, esto es, al evitar la formación de subproductos, descontaminación por vía Electroquímica (de orden ecológico), fabricar por electrosíntesis orgánica compuestos en química fina y farmacéutica de alto valor agregado, separar sustancias bajo efecto del campo eléctrico (electrodialísis, etc.), y el desarrollo de numerosas técnicas de análisis (voltamperometría, polarografía a tensión sinusoidal, etc.).

Así, las ventajas substanciales de la Tecnología Electroquímica han sido el uso de la energía eléctrica como reactivo limpio, no hay subproductos o contaminación ambiental, las condiciones de operación son a niveles ambientales (temperatura y presión), reduciendo los riesgos de accidentes para los trabajadores y la planta, la posibilidad de regenerar ciertos agentes oxidantes y reductores en electrosíntesis por vía directa y recuperación de metales pesados diluidos por el uso de celdas o reactores de electrodo poroso.

Se viene demostrando con la Electroquímica, que la incorporación de esta tecnología en las líneas de producción de la industria química, permiten nuevas oportunidades de enfrentarse

a los desafíos tecnológicos que el mundo industrial impone en busca de sistemas de optimizada producción.

La creciente conciencia social a nivel internacional sobre el "crecimiento sostenible" implica la necesidad de ahorro de energía y preservación de nuestro entorno ambiental mediante la eliminación de la contaminación en origen, exigiendo el desarrollo e implantación de tecnologías de producción limpias, energéticamente eficientes (IDEGIS, 1996).

1.2.1 ELECTRODIÁLISIS

Tecnología de membrana que se utiliza en la recuperación de materias primas. La electrodiálisis es la migración de electrones a través de una membrana bajo el efecto de una corriente eléctrica.

Las unidades de electrodiálisis consisten en lotes de membranas alternas de intercambio de cationes e intercambio de aniones, (frecuentemente dos membranas o más), que son permeables a los cationes y aniones respectivamente.

Las aplicaciones básicas de la electrodiálisis convencional se pueden agrupar en tres categorías básicas:

- 1) Reducción de la concentración de electrolito en una solución.
- 2) Aumento de la concentración de electrolito en una solución.
- 3) Separación de electrolito de no-electrolito.

Así, bajo los efectos de una corriente eléctrica los aniones y cationes pasan por las membranas y forman una solución electrolítica concentrada, lo que separa las impurezas del agua residual que está siendo tratada. Dicha agua debe filtrarse antes de ser sometida a la electrodiálisis para retirar la materia particulada que pueda atascar los poros.

También se recomienda el pretratamiento para separar sustancias oxidantes como el hierro o el manganeso. Si estas cantidades están presentes en concentraciones de más de 0.3 mg/L, para que no se manchen tanto las membranas. También debe realizarse la neutralización

con ácido y productos químicos para evitar la formación de escamas, lo que mejora la eficacia y extiende la duración de la unidad (IDEGIS, 2003).

La electrodiálisis funciona mejor en corrientes ácidas con una especie iónica. Si existen soluciones de múltiples metales (latón o bronce, por ejemplo), las diferencias en los índices de movilidad y concentraciones de equilibrio de los metales puede dificultar el reciclado del baño. Se han instalado unidades de electrodiálisis para tratar desechos de flúor procedentes de fábricas de cristal y desechos de cromo procedentes de la electroplastia con cromo, así como para desalinizar el agua de torres de refrigeración.

En la electrodiálisis el agua no atraviesa ninguna membrana y son las sales disueltas las que son desviadas por el campo eléctrico creado y retenidas por membranas. La limpieza de estas membranas se realiza invirtiendo la polaridad del campo. Aunque no es absolutamente necesario, si es conveniente adaptar un pretratamiento que puede ser fisico-químico o de microfiltración.

1.2.2 PROCESOS DE ELECTROSÍNTESIS

La Electrosíntesis es la tecnología que permite producir una reacción química en una disolución por acción directa de la corriente eléctrica. Esta disolución contiene sustancias orgánicas y/o inorgánicas, susceptible de oxidarse o reducirse, al aplicar una diferencia de potencial que genere un paso de corriente eléctrica entre dos conductores, llamados electrodos (cátodo / ánodo), en contacto con la disolución.

En relación con las tecnologías electroquímicas, esta resulta muy atractiva en el sector de la industria química debido a sus ventajas técnicas, a la posibilidad de patentabilidad y a la posibilidad de innovar maneras de fabricación.

Los procesos de Electrosíntesis son llevados a cabo en sistemas electrosintéticos compuestos de electrodos, membranas y cámaras de electrólisis:

Electrodos. Tienen una influencia capital sobre la selectividad, la naturaleza de los productos de reacción electroquímica, el consumo de energía eléctrica, la eficacia en corriente y la economía del proceso. Existen electrodos en diversos formatos, tanto planos

como desplegados e incluso tridimensionales y a su vez pueden ser estáticos o bien dinámicos. Como cátodos los materiales más empleados son el cadmio, plomo, cinc, estaño, carbono, cobre, aluminio, níquel, platino, monel, inoxidable, aleaciones diversas, etc. Como materiales anódicos se emplean el titanio / platino, titanio / óxidos mixtos, carbono, dióxido de plomo, níquel, monel, etc.

Membranas. Las membranas son utilizadas opcionalmente cuando se requiere la separación de la reacción catódica de la anódica. Esto ocurre cuando los productos son sensibles (electroactivos) tanto a la oxidación como a la reducción. Básicamente una membrana es una estructura polimérica entrecruzada con grupos intercambiadores de iones, cargados negativamente en las de intercambio catiónico y positivamente en las de intercambio aniónico. Los grupos de intercambio más usuales son los sulfonato y carboxilato para las catiónicas y el amonio cuaternario o amina terciaria para las aniónicas. Como materiales de refuerzo del polímero usualmente se utilizan mallas de poliéster, PVC, PE, y PTFE.

Cámara de electrólisis. El diseño de la cámara de electrólisis, donde se alberga tanto los electrodos como la membrana (opcional) determina el transporte de materia, la distribución de densidad de corriente, disipación calorífica, distribución hidráulica, teniendo gran importancia en factores como la selectividad, eficacia en corriente y producción. Existen distintos tipos de reactores entre los que podemos citar los del tipo filtro-prensa, cuba, lecho compactado, etc.

Los procesos de electrosíntesis se dividen en dos grupos según la sustancia que se tenga en disolución:

- **Procesos de electrosíntesis inorgánica**

En este tipo de procesos la actuación del oxidante o reductor, (una vez oxidado o reducido) da lugar a las correspondientes formas reducidas u oxidadas que es necesario gestionar en las aguas residuales o bien intentar reutilizar como lo es el caso del ión dicromato, (usualmente utilizado como agente oxidante) el cual,

posterior a la reacción química, es transformado a ión Cr(III) y posteriormente a dicromato por vía electroquímica y ser de nuevo utilizado como reactivo.

- **Proceso de electrosíntesis orgánica**

Las reacciones electrosintéticas de este tipo se pueden dividir en dos grandes grupos: Directas e Indirectas. En las reacciones directas el intercambio electrónico se realiza directamente en la interfase electrodo-disolución (sustancia electroactiva). Son reacciones heterogéneas. La diferencia respecto a las reacciones heterogéneas clásicas es que la interfase electródica presenta campos de hasta 10^7Vcm^{-1} , lo que permite llevar a cabo a temperaturas moderadas y presión atmosférica procesos inviabilizados por vía química.

En las reacciones indirectas la transferencia se realiza entre el electrodo y el mediador que posteriormente reacciona químicamente en el seno de la disolución con el producto inicial para rendir el producto deseado, regenerándose el mediador en el electrodo. Estas reacciones pueden ser llevadas a cabo tanto en el modo in-cell o ex-cell. En el modo in-cell la reacción entre el sustrato y el mediador así como la electroregeneración se llevan dentro del reactor electroquímico. En el caso del modo ex-cell la reacción química del sustrato y el mediador se lleva a cabo en un reactor químico convencional.

Seguidamente mencionamos algunos de los distintos tipos de reacciones sintéticas que pueden ser llevadas a cabo con la electrosíntesis: reducciones, oxidaciones, metoxilaciones, carboxilaciones, Halogenaciones, Ciclaciones, sustituciones nucleofílicas y electrófilas en general.

1.2.3 ELECTRODEPOSICIÓN

La electrodeposición de metales constituye el proceso electroquímico industrial más relevante en cuanto a volumen de producción e impacto económico. Este proceso consiste en el depósito de un metal sobre una superficie para mejorar las características superficiales (proteger contra la corrosión, aumentar la resistencia mecánica y también con fines decorativos para partes metálicas y plásticas) de materiales de bajo costo y uso

generalizado, como por ejemplo un acero al carbono, con el consiguiente aumento del valor agregado. Constituyen ejemplos típicos el zincado electrolítico, o en general el trabajo con metales como: cromo, cobre, níquel, plata y oro, que pueden proteger las superficies de partes que son utilizadas en la industria automotriz, de electrodomésticos, hospitalaria, joyería, plomería, máquinas de oficina, electrónicas, etc. En particular el electrocincado y el electroestañado tienen un impacto económico multiplicador ya que se incorporan a materiales de uso masivo.

El proceso puede resumirse en el traslado de iones metálicos desde un ánodo (carga positiva) a un cátodo (carga negativa) en un medio líquido (electrolito), compuesto fundamentalmente por sales metálicas y ligeramente acidulado.

1.2.4 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES

En los últimos años, un campo de la Electroquímica que se está desarrollando con fuerza es el tratamiento de efluentes industriales, al tratarse de un procedimiento muy atractivo para dar solución a los problemas medioambientales de nuestra industria.

El tratamiento electroquímico de aguas residuales es una tecnología basada en la degradación oxidativa de compuestos químicos a través de reacciones anódicas

Ya que la inmensa mayoría de las sustancias contaminantes son electroquímicamente activas, la electrolisis es una vía atractiva como tratamiento de descontaminación, tanto en efluentes líquidos y sólidos, como en gaseosos. Permite la regeneración de corrientes de ácidos y bases, así como también la de oxidantes; y la destrucción de demanda química de oxígeno en efluentes industriales y la eliminación de materias tóxicas. La tecnología electroquímica basa su potencial en procesos electródicos que promueven reacciones de oxidación y reducción, a la vez que se pueden producir procesos de membrana que permitirían combinadamente la regeneración de especies.

La Electroquímica como técnica de tratamiento permite tanto la eliminación como la regeneración de especies, y utiliza como "materia prima" del proceso un reactivo limpio: *la*

energía eléctrica. El proceso electroquímico realiza oxidaciones con un procedimiento que tiene su aplicación en efluentes industriales, especialmente en los poco o nada biodegradables o donde el tratamiento biológico puede ser un inconveniente; estos pueden contener alto contenido salino y amplia diversidad de efluentes (incluso de alta toxicidad), pudiendo presentar sólidos en suspensión y donde realiza disminuciones de la DQO de hasta el 95%.

Por otro lado, esta tecnología cuando se aplica parcialmente a corrientes no biodegradables puede hacerlas biodegradables, lo que permite su conexión a tratamientos biológicos. La Electroquímica puede permitir la desalinización de efluentes así como la recuperación de ácidos y bases.

En general se puede decir que la oxidación electroquímica (depuración electroquímica) se produce mediante reacciones anódicas (indirectas y/o directas) en las que el oxígeno es transferido desde el disolvente (agua) a los productos que deben oxidarse:



La característica principal del tratamiento es que utiliza la energía eléctrica como vector de descontaminación ambiental.

En general, los modos de trabajo de los sistemas de tratamiento electroquímico son:

- Oxidación Directa: Sobre el propio electrodo (en el mismo reactor electroquímico, "in-situ"), con o sin separación de compartimentos.
- Oxidación Indirecta: A través de un mediador (par redox, OXD/RED: Cr(VI)/Cr(III), Ce(IV)/Ce(III), ClO⁻/Cl⁻,...), con separación o sin separación de compartimentos y la oxidación puede ser tanto "in situ" o "ex-situ" (en un reactor químico distinto al sistema electroquímico).
- Oxidación combinada: Tanto con separación como sin separación de compartimentos, y puede ser "ex-situ" o "in-situ". Es el caso del proceso EKARÒ, donde "in-situ" tiene lugar la oxidación de materia orgánica sobre el electrodo a la

vez que se regenera un oxidante que actúa luego en otras condiciones en una etapa "ex-situ".

La oxidación electroquímica presenta una serie de características especialmente ventajosas:

- El coste energético depende directamente de la DQO (mg O₂/L). En la mayoría de los otros métodos conocidos, el costo energético depende del volumen a tratar y no de la DQO.
- Permite la desalinización de las aguas tratadas (cloruros,...). Permite el tratamiento bajo condiciones salinas elevadas.
- No produce contaminación atmosférica.
- Permite el tratamiento de residuos con una alta toxicidad.
- Se recupera hidrógeno (subproducto de electrolisis), que puede ser utilizado como fuente para reducciones de compuestos orgánicos o bien como combustible ya que puede representar un porcentaje del coste energético total del proceso.
- El proceso ELECTROQUÍMICO trabaja a presión atmosférica y a temperatura inferior a 100°C. Seguridad intrínseca. La velocidad de la reacción está comandada por la densidad de corriente aplicada (A/m²). Sin intensidad la reacción o tratamiento se detiene. Por lo tanto fáciles, puestas en marcha y paradas del sistema. Fácil regulación de la capacidad de tratamiento (control desde intensidad máxima a cero).

1.2.5 RECUPERACIÓN DE METALES POR PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

La recuperación de metales especialmente los pesados (Hg, Pb, etc) son un tema de actualidad en el campo industrial, ambiental y en el de salud pública. Los daños que causan a la salud son severos aunque muchas veces pasan desapercibidos.

Esta actividad de recuperación es conocida desde hace mucho tiempo, aunque no existían métodos eficientes y la abundancia de metales no justificaba su recuperación.

Esta actividad se centra principalmente en dos áreas:

- 1) El desarrollo de procesos electroquímicos para el reciclado y recuperación de metales (Zn, Pb, Cu, Ni,...) a partir de residuos de los mismos por vía hidro-metalúrgica, en sustitución de los métodos piro-metalúrgicos que se vienen utilizando en la actualidad. La utilización de procesos electroquímicos permite obtener metales de una mayor pureza e implica una alternativa mucho menos contaminante que la piro-metalurgia clásica, ya que evita totalmente la emisión de humos y partículas de sulfuros y metales asociadas a esta última.
- 2) Eliminación de metales pesados en aguas residuales. Este constituye uno de los problemas de mayor actualidad e importancia dentro de la ingeniería ambiental, debido fundamentalmente a la alta toxicidad y carácter acumulativo de este tipo de residuos. En cuanto a su origen, son numerosas y diversas las actividades industriales que generan estos contaminantes. Cabe destacar las industrias de los procesos metalúrgicos, las industrias de recubrimientos metálicos, pigmentos, colorantes, productoras de acetato de celulosa, pilas y baterías, circuitos impresos, entre otras.

La recuperación y concentración de iones metálicos es una de las áreas más prometedoras tanto desde un punto de vista científico como económico dentro de las aplicaciones de la electroquímica.

En ambos casos, la recuperación del metal se lleva a cabo mediante su deposición en forma metálica sobre el cátodo en un reactor electroquímico. Esta recuperación supone la formación de una nueva fase sólida. Esto determina el tipo de reactor a utilizar que depende en primer lugar, de las condiciones iniciales y finales del proceso, del valor del metal recuperado y de la necesidad de tener concentraciones cercanas al límite en tema de descarga de efluentes.

Por otro lado, la elección del diseño la determina el objetivo del tratamiento:

- Necesidad o no de aprovechar el metal.
- Lugar y tipo de depuración.

- Posibilidad de reutilización de soluciones una vez concentradas.

La electro-deposición de metales con vistas a su recuperación suele llevarse a cabo con disoluciones concentradas de los mismos, utilizando un reactor de lecho abierto, que facilita la extracción del metal masivo recuperado.

En el tratamiento de efluentes es común encontrar niveles de metales pesados dentro del rango 1-1000 partes por millón (ppm), lo que con reactores convencionales exigiría trabajar con bajas intensidades de corriente, obteniendo conversiones pequeñas por cada paso. Esta situación obliga a desarrollar reactores electroquímicos especiales que incrementen alguno de los siguientes aspectos:

- Utilización de electrodos tridimensionales (electrodos porosos) que poseen áreas superficiales muy elevadas, lo que permite trabajar a intensidades de corriente mayores y, por lo tanto, aumentar la conversión por paso.
- Aumentar la capacidad de transporte del metal a eliminar hasta el electrodo, mediante la generación de turbulencia. Esto permite trabajar a mayores intensidades de corriente.

Por tales motivos el diseño y optimización de esta clase de sistemas comienza a tomar un matiz importante en estos tiempos a fin de mejorar los equipos existentes y sus rendimientos.

1.2.6 PRODUCCIÓN DE ENERGÍA

En este campo se buscan y optimizan distintos sistemas electroquímicos para el almacenamiento de energía, entre los que se encuentran los acumuladores electroquímicos redox de flujo (estos difieren de una batería convencional en que los reactivos químicos implicados en la conversión de energía química-eléctrica no se almacenan en el interior de la batería, sino que se encuentran en depósitos separados donde tienen lugar las reacciones correspondientes sobre los electrodos, y vuelven al depósito).

Estos sistemas también se utilizan para el almacenamiento de energía eléctrica procedente bien de fuentes intermitentes (solar, eólica...), o bien de los excedentes de energía en las redes eléctricas debido a los desniveles de consumo en las mismas.

1.3 EL ELECTRÓN COMO MATERIA PRIMA

La motivación para el desarrollo de esta tecnología está fundamentada en el continuo interés de la industria química hacia la alternativa de la electroquímica aplicada. El electrón utilizado como materia prima de transformación química es realmente interesante ya que:

- Los procesos transcurren con alta selectividad.
- Sustituyen oxidantes y reductores químicos clásicos y pueden realizar pasos de síntesis muy complejos por otras vías clásicas.
- Son procesos que se realizan a temperatura ambiente y baja presión (atmosférica), por tanto se trata de procesos seguros y con nulo riesgo industrial.
- Son procesos muy económicos desde el punto de vista energético.
- Es una tecnología limpia, su impacto ambiental es nulo.
- El reactivo, el electrón (energía eléctrica), no se almacena.
- Son procesos patentables (innovadores).

Así, el electrón es el reactivo de oxidación-reducción más barato, puro y versátil, que puede permitir un control más exhaustivo sobre el proceso ya que el poder de reducción/oxidación es controlada mediante la densidad de corriente aplicada, lo que minimiza la formación de subproductos no deseados en la reacción.

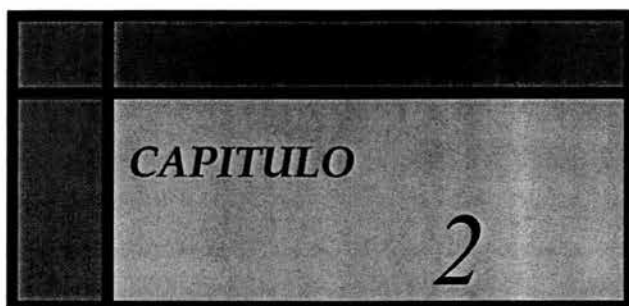
1.4 CONCLUSIONES

Todos estos métodos de la Electroquímica en procesos industriales tienen una característica en común, el de contar con el electrón como reactivo y la electricidad como fuente de energía para las transformaciones; lo que ha generado que la electroquímica como técnica de tratamiento permite tanto la eliminación como la regeneración de especies, y utiliza como materia prima del proceso un reactivo limpio: La energía eléctrica.

Así los métodos electroquímicos son mucho menos agresivos para el medio ambiente, constituyendo una opción alternativa a los procedimientos clásicos, con las siguientes ventajas substanciales:

- Son procesos que se realizan a temperatura ambiente y baja presión (atmosférica). Por tanto se trata de procesos seguros y con nulo riesgo industrial.
- Son procesos muy económicos desde el punto de vista energético.
- Es una tecnología limpia, no hay subproductos o contaminación ambiental, siendo nulo su impacto ambiental.
- La posibilidad de regenerar ciertos agentes oxidantes y reductores.

Esta concepción ha permitido desarrollar infraestructura que acople las bondades de esta tecnología a situaciones y problemáticas que se presenten actualmente en la industria.



FUNDAMENTOS
ELECTROQUÍMICOS

CAPITULO 2 FUNDAMENTOS ELECTROQUÍMICOS

2.1 INTRODUCCIÓN

La electroquímica es la parte de la química que trata de la relación entre las corrientes eléctricas y las reacciones químicas, y de la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa. En un sentido más amplio, la electroquímica es el estudio de las reacciones químicas que producen efectos eléctricos y de los fenómenos químicos causados por la acción de las corrientes o voltajes.

La naturaleza eléctrica de la materia y el carácter eléctrico de las interacciones químicas a escala atómica ponen de manifiesto la dificultad de limitar el campo de la electroquímica dentro de las ciencias fisico-químicas. Así, la tendencia actual es reunir en la Electroquímica los resultados de la aplicación de la electrostática, a determinados campos de la estructura de la materia. En realidad, esta aplicación queda restringida a los iones en sistemas de fluidos, a las superficies en contacto con éstos y a las reacciones de transferencia de carga a través de la interfase entre tales fluidos y superficies. De este modo se configuran la Electroquímica de los iones en disolución y de las sales fundida, llamada *iónica*, y la Electroquímica de los procesos heterogéneos de transferencia de carga en la superficie del electrodo, llamada *Electródica*.

En las últimas décadas, la investigación electroquímica se ha orientado en gran medida hacia el estudio de los procesos en los electrodos mediante el tratamiento cinético de los mismos, mostrando que la transferencia de materia a un electrodo, en presencia de un electrólito soporte, determina la densidad de corriente máxima admisible a este electrodo y esta ligada además, por aspectos geométricos e hidrodinámicos, al flujo de fluido que circula en las inmediaciones del electrodo; siendo de suma importancia el conocer los conceptos básicos y fenómenos que se presentan en estos procesos o reacciones, que a continuación se detallan.

2.2 ESTRUCTURA DE LA ELECTROQUÍMICA.

Al disolver compuestos iónicos o moléculas polares se originan iones en disolución. En los compuestos iónicos, los iones están presentes en el cristal, y por la acción del disolvente pasan a la disolución, mientras que en las moléculas polares se producen los iones a través de la reacción química con el disolvente. En el primer caso se habla de *electrólitos intrínsecos*, y en el segundo de electrólitos.

La extensión en que se originan los iones en disolución es función de las características termodinámicas del sistema; en los electrólitos intrínsecos dependen de la entalpía libre de disolución, y en los electrólitos potenciales, de la entalpía libre de ionización.

La estructura de la disolución iónica formada se puede explicar mediante fuerzas intermoleculares que actúan en el sistema, es decir, las interacciones entre las moléculas del disolvente, las interacciones entre iones y moléculas de disolvente y las interacciones entre los iones.

El estudio de las interacciones ión-disolvente da cuenta de los fenómenos de solvatación. La solvatación del protón es el fundamento de las reacciones de transferencia protónica, estos fenómenos contribuyen a explicar el *equilibrio iónico*.

La interacción ión-ión es responsable, en parte, del comportamiento no ideal de los electrólitos, en cuanto origina una distribución preferencial de iones alrededor de un ión central, y cuyo estudio permite calcular el coeficiente de actividad del electrólito.

Cuando el electrólito está sujeto a diferencias de fuerzas mecánicas ó de temperatura, a diferencias de potencial eléctrico ó a diferencias de potencial químico, se producen *fenómenos de transporte* en la disolución. Este transporte puede tener lugar por *convección*, por *migración* ó por *difusión*, según el parámetro que no sea uniforme en toda la disolución.

Al sumergir un metal en un electrólito, se establece un *equilibrio electroquímico* entre el metal y los iones. La región interfacial entre el metal y la disolución presenta gran interés,

pues en dicha interfase se establecen diferencias de potencial, a partir de las cuales se puede estudiar teóricamente el concepto de *potencial*.

Las diferencias de potencial en la interfase originan una redistribución de cargas en la misma que da lugar a la *doble capa electroquímica*. El estudio de la doble capa electroquímica representa el puente de unión entre la Iónica y la Electrónica, pues está basada en la primera y permite realizar con cierta seguridad los procesos que tienen lugar en el electrodo.

En mecanismo de los procesos en el electrodo (objetivo de la cinética electródica) se produce la *transferencia de carga* a través de la interfase metal-disolución, y llevan consigo cambios de la concentración de las especies implicadas en dicha interfase.

Las reacciones en el electrodo pueden ser afectadas por el transporte de materia hacia ó desde el electrodo donde tiene lugar la reacción. Por otra parte la reacción electródica propiamente dicha, eventualmente, puede venir acompañada de otros procesos, como reacciones químicas, fenómenos de adsorción, formación de nuevas fases, etc.

La cinética de un proceso electródico está gobernada por la etapa más lenta de las que integran el proceso global, y el conocimiento de las características y propiedades de la misma permite controlar el proceso.

2.2.1 CORRIENTE ELÉCTRICA

La corriente eléctrica es la cantidad de carga eléctrica que pasa por cualquier punto de un conductor por unidad de tiempo. Su símbolo es I y la unidad de corriente es el amperio (A).

2.2.2 DENSIDAD DE CORRIENTE

La densidad de corriente en un electrodo de superficie A_e es

$$i = \frac{I}{A_e} \quad \dots(2-1)$$

donde I es la corriente aplicada.

Esta densidad expresa el paso de la corriente por unidad de área aparente de la superficie del electrodo. Por convención electroquímica, la densidad de corriente anódica es positiva ($i_a > 0$), mientras que la densidad de corriente catódica es negativa ($i_c < 0$) y sus unidades comunes son A/cm^2 o mA/cm^2 .

La densidad de corriente total en un electrodo es la suma algebraica de las densidades de corriente anódica y catódica para la reacción que está teniendo lugar en el electrodo:

$$i = i_a + i_c \quad \dots(2-2)$$

Si se está produciendo más de una reacción electrolytica en el electrodo, la densidad de corriente total es la suma de las densidades de corriente para todas las reacciones anódicas y catódicas que se llevan a cabo en ese electrodo.

2.2.3 POTENCIAL DE ELECTRODO

El potencial de electrodo:

$$E_e = \phi_M - \phi_S \quad \dots(2-3)$$

cuantifica la diferencia entre el potencial de ϕ_M de la matriz del electrodo (que puede darse el caso de que no sea equipotencial, siendo entonces ϕ_M función de la posición en la superficie de este electrodo) y ϕ_S , potencial en la solución en las inmediaciones.

2.2.4 POLARIZACIÓN

Al estudiar la velocidad de las reacciones de electrodo se observa que el valor de dicha velocidad depende del potencial aplicado al electrodo. Este fenómeno se puede interpretar teniendo en cuenta que el paso real de corriente a través de la interfase desplaza al electrodo de su condición de equilibrio. Se dice que se ha producido la polarización del electrodo. La polarización recoge el conjunto de efectos originados por el paso de corriente, que hacen que el potencial del electrodo sea distinto de su valor de equilibrio.

Si consideramos, por ejemplo, un electrodo de hidrogeno en equilibrio con iones H^+ a la concentración c y gas hidrógeno a una presión P . El potencial de equilibrio de este electrodo se denota por E_e .

El equilibrio es



Si el potencial de electrodo aumenta (se hace mas positivo), este equilibrio será perturbado. Predominara la reacción de izquierda a derecha, el H_2 se oxidara y fluirá una corriente positiva hacia la solución. Si el potencial del electrodo disminuye (se hace más negativo), se perturbara el equilibrio.

La reacción de derecha a izquierda predominara, se liberara H_2 , y fluirá una corriente positiva hacia el electrodo, o una corriente negativa hacia la solución. La corriente que fluye hacia el electrodo, por tanto, depende de la diferencia de potencial respecto al valor de equilibrio.

Así, la variación de la polarización del electrodo se conoce como despolarización, y a la especie responsable de esta variación se llama despolarizador.

Si el electrodo mantiene su polarización, es decir, que no tienen lugar cambios de potencial con el paso de corriente, se habla de un electrodo no-polarizable. En cambio, se tiene un electrodo polarizable cuando un aumento de potencial aplicado no origina paso de corriente apreciable.

La polarización da cuenta de la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial del mismo en condiciones del equilibrio. El potencial de electrodo y la polarización son funciones de la densidad de corriente, de modo que, en ausencia de corriente, toman los valores de potencial de equilibrio y cero, respectivamente.

2.2.5 SOBRETENSION

En general, como medida de la polarización se define un parámetro llamado sobretensión o sobrepotencial. La sobretensión, η , viene dada por la diferencia entre el potencial del

electrodo a una corriente determinada, E_e , y el potencial del electrodo en condiciones de equilibrio, E_0 ,

$$\eta = E_e - E_0 \quad \dots(2-4)$$

Corresponde, pues, a la desviación del potencial del electrodo de su valor de equilibrio para que pase una corriente determinada a través del mismo. Así;

$$\begin{aligned} \eta_a &= E_a - E_{oa} \quad \text{para un anodo } (\eta_a > 0) \\ \eta_c &= E_c - E_{oc} \quad \text{para un catodo } (\eta_c < 0) \end{aligned} \quad \dots(2-5a, 2-5b)$$

Como la corriente varía continuamente con el potencial y, por tanto, con la sobretensión, podemos desarrollar la corriente en una serie de Taylor. Como $i = 0$ cuando $\eta = 0$, la serie es

$$i = \left(\frac{di}{d\eta} \right)_{\eta=0} \eta + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2i}{d\eta^2} \right)_{\eta=0} \eta^2 + \dots \quad \dots(2-6)$$

podemos escribir esto de una manera ligeramente diferente, utilizando solo el primer término,

$$i = \left(\frac{i_0 F}{R_c T} \right) \eta \quad \dots(2-7)$$

Para valores pequeños de η , i es proporcional a η . El signo de i depende del signo de η . La densidad de corriente de intercambio para la reacción, i_0 , definida por la ecuación anterior, es el valor de equilibrio para la densidad de corriente anódica o catódica.

El valor de i_0 depende de las concentraciones de los materiales electroactivos, y de la descomposición de la superficie del electrodo.

La sobretensión aparece como consecuencia de los fenómenos de polarización, y es debida a la baja velocidad de alguna de las etapas de la reacción de electrodo, que conduce a un retraso del proceso global, y el potencial se aparta de su valor de equilibrio. Esta etapa lenta

controla la reacción de electrodo y constituye la etapa determinante de la velocidad de reacción.

La etapa determinante de la velocidad, pues, es la responsable de la polarización, y de ella depende la sobretensión. Así, si el proceso total viene retrasado por la etapa de transferencia de carga, se tiene una sobretensión de transferencia de carga.

La variación de la concentración de especie electroactiva junto al electrodo respecto a su valor en el seno de la disolución origina un transporte de materia que puede constituir la etapa lenta del proceso y dar lugar a una *sobretensión de difusión*.

Cuando existe una reacción química acoplada a la reacción electródica y que retrasa el proceso global, de modo que su velocidad viene controlada por la reacción química, se origina una *sobretensión de reacción*.

Las sobretensiones de difusión y de reacción, a veces, se tratan juntas, y se habla de una *sobretensión de concentración*, pues ambas están relacionadas con la concentración de la interfase.

Si en el proceso hay una etapa de formación de una nueva fase puede conducir a una sobretensión de fase, llamada comúnmente *sobretensión de cristalización*.

Por último, cabe considerar que la resistencia de la disolución origina, durante el paso de corriente, una caída óhmica de potencial, que puede dar lugar a una *sobretensión de resistencia*, la cual suele presentarse cuando existe una capa poco conductora entre el metal del electrodo y la disolución.

▪ MEDICIÓN DE LA SOBRETENSIÓN

En la siguiente figura (II-1) se observa una corriente medida que pasa a través de los dos electrodos A y B. El electrodo de referencia R es del mismo tipo que el electrodo B. Se dispone el sistema de manera que se establezca el mismo equilibrio de electrodo en B y R. Cuando $i = 0$, B y R tienen el mismo potencial.

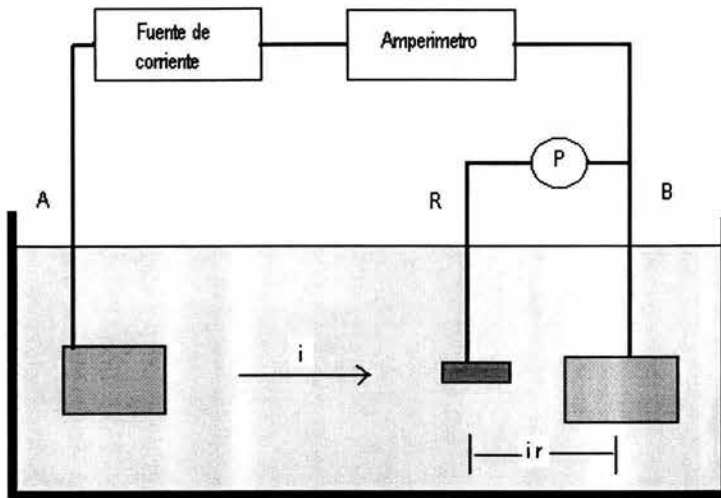


Figura II-1. Celda para la medición de la sobretensión.

Cuando la corriente pasa hacia B, este electrodo tiene un potencial medido en el potenciómetro de P que es diferente de R, que no transporta corriente. Esta diferencia de potencial es la sobretensión medida, $U_c = E_B - E_R$. El valor de U_c se mide para varios valores de la densidad de corriente.

Cuando se está llevando a cabo el experimento, el valor medido contiene una componente ohmica de la caída de ir entre R y B, una componente de concentración resultante de los cambios de concentración en las vecindades del electrodo, y una componente, denotada por U_o , que está relacionada con la constante de velocidad de la reacción. Por tanto

$$U_c = U_o + \eta_{conc} + U_{ohm} \quad \dots(2-8)$$

En general, η_{conc} puede reducirse a un valor despreciable por medio de agitación vigorosa. Por consiguiente, U_o puede encontrarse a partir de U_c como una función de la densidad de corriente. Esta U_o , que está relacionada con la constante de velocidad de la reacción, suele llamarse *sobretensión de activación*.

▪ **POTENCIAL DE EQUILIBRIO**

El potencial de equilibrio E_o alcanzado por un electrodo donde se produce una reacción del tipo $A + \nu_e e^- \rightarrow B$, viene expresado por la ley de NERNST:

$$E_o = E_o^* + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \frac{a_A}{a_B} \quad \dots(2-9)$$

donde E_o^* es el potencial estándar de electrodo, a_A y a_B las actividades de A y B (a_A y a_B se asimilan a las concentraciones para el caso de soluciones diluidas).

2.2.6 RELACION DENSIDAD DE CORRIENTE-POTENCIAL

La relación que existe entre la densidad de corriente i y el potencial de electrodo E depende de varios parámetros distinguiéndose principalmente dos tipos de sobretensión η asociada al paso de la corriente eléctrica:

- por una parte, la sobretensión de activación, que esta ligada a la cinética de la reacción y que corresponde a las siguientes expresiones:

$$i = i_0 \left(\frac{\nu_e F}{RT} \right) \eta \quad \dots(2-10)$$

[cerca del equilibrio ($\eta \rightarrow 0$)]

expresión que se identifica con la ley de OHM y que se designa habitualmente como una aproximación lineal a la ley de TAFEL, es decir:

$$\eta = a + b \cdot \ln / i / \quad \dots(2-11)$$

[lejos del equilibrio]

- Por otra parte, la sobretensión de concentración, que esta relacionada a la existencia de una variación de concentración en el seno de la solución ($c_A = c_{Aso}$) y la superficie del electrodo ($c_A = c_{Ael}$), y que deriva de la ecuación de NERST. Para el caso de una solución diluida, esta se reduce a:

$$\eta = c \cdot \ln \frac{c_{Aso}}{c_{Ael}} \quad \dots(2-12)$$

Para pequeños valores de densidad de corriente i , las variaciones de concentración cerca del electrodo son despreciables; solo interviene entonces la sobretensión de activación. Para valores elevados de i , por lo que, combinando las ecuaciones (2-11) y (2-12), se obtendrá de manera general:

$$\eta = a + b \cdot \ln|i| + c \cdot \ln \frac{C_{Aso}}{C_{Ael}} \quad \dots(2-13)$$

Si la reacción sobre el electrodo es suficientemente rápida para estar limitada por la difusión, esta última expresión se convierte en :

$$\eta = \left[\underset{\substack{\uparrow \\ \text{activación}}}{a + b \cdot \ln|i|} \right] + \left[\underset{\substack{\uparrow \\ \text{concentración}}}{c \cdot \ln \frac{|i_L|}{|i_L| - |i|}} \right] \quad \dots(2-14)$$

donde el término i_L representa el valor límite (o máximo) de la densidad de corriente i . Los términos a , b y c , son proporcionales a $R_c T / (v_e F)$; por otra parte el término a es proporcional a $(\ln i_o)$ [i_o se define como densidad de corriente de intercambio].

2.3 CONDUCTORES DE CORRIENTE ELÉCTRICA

Cualquier material que ofrezca poca resistencia al flujo de electricidad se denomina conductor eléctrico, como las disoluciones de la mayoría de los ácidos inorgánicos, bases y sales son buenos conductores de la electricidad y todo material que impida el paso de la corriente eléctrica es denominado mal conductor o aislador eléctrico, como las disoluciones de azúcar, alcohol, glicerina y muchas otras sustancias orgánicas.

La diferencia entre un conductor y un aislante, es de grado más que de tipo, ya que todas las sustancias conducen electricidad en mayor o en menor medida. Un buen conductor de electricidad, como la plata o el cobre, puede tener una conductividad mil millones de veces superior a la de un buen aislante, como el vidrio o la mica.

En los conductores sólidos la corriente eléctrica es transportada por el movimiento de los electrones; y en disoluciones y gases, lo hace por los iones.

Los conductores se clasifican en:

- Conductores de 1° clase: son aquellos que dejan fluir la electricidad sin sufrir alteración, como los metales.
- Conductores de 2° clase o electrólitos: son aquellos que se ionizan y entonces conducen la corriente eléctrica, como las soluciones acuosas de ácidos, bases y sales, así también las sales fundidas. Los electrólitos a su vez se clasifican en:
 - Fuertes: Los electrólitos que proporcionan disoluciones altamente conductoras se llaman electrólitos fuertes (como el ácido nítrico o el cloruro de sodio).
 - Débiles: Los que producen disoluciones de baja conductividad reciben el nombre de electrólitos débiles como el cloruro mercurioso (HgCl_2) o el ácido etanoico ($\text{CH}_3\text{-COOH}$).

2.3.1 LA CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN LOS METALES

La conducción eléctrica en los metales se debe a los electrones de conducción; estos surgen debido a que los electrones de valencia en el metal son generales y no pertenecen a un átomo en particular.

La densidad de corriente en términos del número de electrones por metro cúbico por su velocidad promedio en la dirección del flujo y su carga, es, $j = \bar{N}ve$ Combinando con la expresión para la conductividad,

$$k = \frac{j}{E} = \frac{\bar{N} ve}{E} \quad \dots(2-15)$$

Siendo v proporcional al campo E , podemos definir la movilidad como $u = v/E$. A partir de la condición de que la velocidad debe ser proporcional al campo, la fuerza de retardo del portador se debe a la fricción.

Si q es la carga en el portador, la fuerza causada por el campo eléctrico es,

$$qE = m \frac{\delta v}{\delta t} + fr v \quad \dots(2-16)$$

Donde fr es una constante (coeficiente de fricción). Si la velocidad es proporcional a E , el primer término (fuerza inercial) es despreciable con respecto al segundo (retardo por fricción), así,

$$qE = fr v \quad \dots(2-17)$$

▪ **RESISTENCIA, RESISTIVIDAD Y CONDUCTIVIDAD**

Según la ley general de transporte, la densidad de corriente en la dirección x es proporcional al gradiente del potencial,

$$j = k \frac{\delta \phi}{\delta x} \quad \dots(2-18)$$

Donde k es la conductividad de la sustancia. Sustituyendo el campo eléctrico por la expresión $E = -d\phi / dx$,

$$j = k E \quad \dots(2-19)$$

Ambas ecuaciones son expresiones de la ley de Ohm.

La ley de Ohm podemos expresarla también como,

$$I = \frac{kA_s \Delta \phi}{L} \quad \dots(2-20)$$

donde l es la longitud de un conductor, A_t es el área de la sección transversal, $\Delta\phi$ es la diferencia de potencial eléctrico a través de los extremos del conductor.

Cuando se considera un conductor metálico de longitud L (en cm), área de sección transversal A_t (en cm^2), por el que pasa una corriente I - perpendicular al área A - su resistencia (R) puede expresarse a través de la propiedad intrínseca del conductor conocida como resistencia específica [o resistividad (ρ , en ohm-cm)]:

$$R = \rho \left(\frac{L}{A_t} \right) \quad \dots(2-21)$$

Por otro lado, al inverso de la resistencia se le denomina conductancia y, en forma similar, al inverso de la resistividad, conductancia específica o conductividad:

$$\frac{1}{R} = \left(\frac{1}{\rho} \right) * \left[\frac{1}{(L/A_t)} \right] \quad \dots(2-22)$$

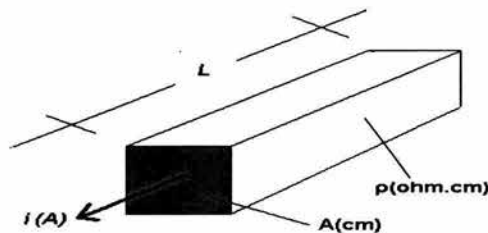


Figura II-2 .Conducción eléctrica en un metal.

Observamos que alargando el conductor se aumenta su resistencia, en tanto que engrosándolo se disminuye.

2.3.2 ELECTRÓLITO

Los ácidos, sales las bases y las sales sólidas son malos conductores de la electricidad, pero cuando cualquiera de estas sustancias se disuelve en agua, la solución resultante es conductora.

Cuando una de estas sustancias se disuelve en agua (o se funde) se disocian en partículas con carga eléctrica (positiva o negativa) llamadas iones y a la disociación en iones se la denomina ionización. Así un ión se define como *átomo o grupo de átomos con carga eléctrica*. Un átomo que pierde un electrón forma un ión de carga positiva, llamado catión; un átomo que gana un electrón forma un ión de carga negativa, llamado anión.

Cualquier sustancia que produce iones en solución es un electrólito. Las sales son iónicas aún en estado sólido, pero cuando se disuelven o se funden, los iones se separan y adquieren libertad de movimiento. La conducción electrolítica se debe a la movilidad iónica en estado líquido.

2.3.3 IONIZACION

El químico sueco Arrhenius fue el primero en descubrir que algunas sustancias en disolución se encuentran en forma de iones y no de moléculas, incluso en ausencia de una diferencia de potencial eléctrico.

Cuando un electrólito se introduce en una disolución, se disocia parcialmente en iones separados, y que el grado de disociación depende de la naturaleza del electrólito y de la concentración de la disolución.

Según la teoría de Arrhenius, al disolver una determinada cantidad de cloruro de sodio en un gran volumen de agua, los iones se disocian en mayor grado que si esa misma cantidad se disuelve en un volumen menor de agua.

La teoría de Debye-Hückel afirma que los electrólitos están totalmente disociados en una disolución. La tendencia de los iones a emigrar y conducir la electricidad queda retardada por las atracciones electrostáticas entre los iones de cargas opuestas y entre los iones y el

disolvente. A medida que aumenta la concentración de la disolución, se incrementa el efecto retardante. Así, una cantidad fija de cloruro de sodio resulta mejor conductor si se disuelve en un gran volumen de agua, al encontrarse los iones más apartados entre sí, ejerciendo una atracción menor respecto a los demás y respecto a las moléculas del disolvente. Sin embargo, los iones no tienen libertad total para emigrar.

2.3.4 LA CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN LOS ELECTROLITOS SÓLIDOS FUNDIDOS Y EN SOLUCIÓN

Si se aplica una diferencia de potencial $\Delta\phi$ pequeña de corriente directa (CD), entre dos electrodos inertes de área A_e , colocados a una distancia L e introducidos en una sal fundida o una disolución de un electrolito univalente (por ejemplo), se establece un gradiente de potencial $dE/dx = \Delta\phi/L$ y, como consecuencia, los iones se desplazan hacia los electrodos con signo opuesto a ellos.

Debido a la carga asociada a los iones, este desplazamiento constituye una corriente eléctrica (movimiento de carga), ya que finalmente se traducirá, en el circuito externo, en una intensidad i de corriente, poniendo de manifiesto el carácter conductor del electrolito.

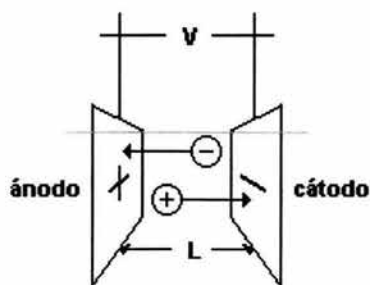


Figura II-3 .Conducción electrolítica.

2.3.5 MOVILIDAD IÓNICA

Debido a la existencia de especies iónicas positivas y negativas en el seno de una disolución electrolítica, la conducción eléctrica se realiza por la contribución de ambas especies, es decir

$$I = I_+ + I_- \quad \dots(2-23)$$

donde I representa también, la corriente electrónica que circula en el exterior de la celda. En estas condiciones, si consideramos primeramente el movimiento de cargas positivas en la solución, el número de iones n_+ (expresado en eq-Kg/s) que pasa por una sección transversal de área de electrolito, A_{te} , por unidad de tiempo (en segundos), será

$$n_+ = v^+ A_{te} c_+ \quad \dots(2-24)$$

Similarmente, para los iones negativos o aniones, tendremos

$$n_- = v^- A_{te} c_- \quad \dots(2-25)$$

Luego, como cada Faraday deposita 1 eq-g de cualquier sustancia, la intensidad de corriente en (C/s o amperes) asociada a cada Ion, vendrá dada por las siguientes expresiones

$$I_+ = n_+ F = v^+ A_{te} F \quad \dots(2-26)$$

y

$$I_- = n_- F = v^- A_{te} F \quad \dots(2-27)$$

Ahora bien, como las concentraciones de los iones son iguales, independientemente de sus signo, tenemos

$$c_i = c_+ + c_- \quad \dots(2-28)$$

$$I = I_+ + I_- = (v^+ + v^-) A_{te} c_i F \quad \dots(2-29)$$

En tales condiciones, si el voltaje aplicado a los electrodos (pensando en una celda electrolítica, (por ejemplo) es representado por $\Delta\phi(V)$ y la separación de los electrodos por $L(m)$, podemos escribir

$$v^+ = u^+ \left(\frac{\Delta\phi}{L} \right) \quad \dots(2-30)$$

y

$$v^- = v^- \left(\frac{\Delta\phi}{L} \right) \quad \dots(2-31)$$

donde, u^+ y v^- son constantes de proporcionalidad e iguales numéricamente a las velocidades de los iones, cuando la intensidad de campo es de 1 V/m.

Las constantes u^+ y v^- se conocen como movilidades iónicas absolutas y se miden en $m^2/(sV)$.

Combinando ecuaciones podemos obtener

$$I = \frac{c_i(u^+ + v^-)A_{te}F\Delta\phi}{L} \quad \dots(2-32)$$

y de acuerdo con la ley de Ohm

$$I = \frac{\Delta\phi}{R} = \Delta\phi k_m \quad \dots(2-33)$$

luego

$$\Delta\phi k_m = \frac{c_i(u^+ + v^-)A_{te}\Delta\phi F}{L} \quad \dots(2-34)$$

por tanto

$$k \frac{A_{te}}{L} = \frac{c_i(u^+ + v^-)A_{te}F\Delta\phi}{L} \quad \dots(2-35)$$

y, finalmente, dado que $k = LC/1000$, se tiene

$$\Lambda = 1000 \left(\frac{c_1}{c} \right) (u' + v') F \quad \dots(2-36)$$

donde $1000(c_1/c)$ es, para el caso de electrólitos débiles, el *grado de disociación* (teoría de Arrhenius),

luego

$$\Lambda = \alpha u' F + \alpha v' F \quad \dots(2-37)$$

y, definiendo $\alpha u' F$ y $\alpha v' F$ como las conductividades equivalentes iónicas, λ_+ y λ_- , respectivamente, llegamos a la siguiente relación general

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad \dots(2-38)$$

en esta última expresión, para el caso de electrólitos fuertes, $\alpha = 1$, por tanto

$$\lambda_+ = u' F \quad \dots(2-39)$$

y

$$\lambda_- = v' F \quad \dots(2-40)$$

Ahora bien, a dilución infinita, cuando $C \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow 1$ y $\alpha \rightarrow 1$, los valores de las conductividades equivalentes iónicas se acercan a su valor máximo, es decir

$$\lambda_+ = \lambda_+^{\circ} \quad \dots(2-41)$$

y

$$\lambda_- = \lambda_-^{\circ} \quad \dots(2-42)$$

donde λ_+° y λ_-° son las conductividades iónicas a dilución infinita,

por tanto

$$\Lambda^{\circ} = \lambda^{\circ}_{+} + \lambda^{\circ}_{-} \quad \dots(2-43)$$

ecuación que nos define la *ley de Kohlrausch*.

▪ **NÚMERO DE TRANSPORTE**

Haciendo referencia a la ecuación encontrada ecuación (2-32) para el caso de las *movilidades iónicas*, donde I es expresada en términos de las movilidades, y a la ecuación (2-29) podemos saber que la *carga eléctrica* puede indicarse como el producto de la intensidad de corriente por el tiempo, o sea

$$It = I_{+}t + I_{-}t \quad \dots(2-44)$$

de ahí que

$$Q = Q_{+} + Q_{-} \quad \dots(2-45)$$

Luego, se define el número de transporte (t) como la fracción de carga que transporta cada ión, durante el paso de una corriente eléctrica por un electrolito

$$t_{+} = \frac{Q_{+}}{Q} = \frac{I_{+}t}{I} = \frac{u_{+}}{u_{+} + v_{+}} \quad \dots(2-46)$$

similarmente

$$t_{-} = \frac{Q_{-}}{Q} = \frac{I_{-}t}{I} = \frac{v_{-}}{u_{-} + v_{-}} \quad \dots(2-47)$$

Ahora bien, sabemos que $\lambda_{+} = auF$ y $\lambda_{-} = avF$, por tanto

$$t_{+} = \frac{\lambda_{+}}{\lambda_{+} + \lambda_{-}} = \frac{\lambda_{+}}{\Lambda} \quad \dots(2-48 \text{ a, } 2-48 \text{ b})$$

$$t_{-} = \frac{\lambda_{-}}{\lambda_{+} + \lambda_{-}} = \frac{\lambda_{-}}{\Lambda}$$

de igual forma, a dilución infinita

$$\begin{aligned}
 i^{\circ}_{+} &= \frac{\lambda^{\circ}_{+}}{\Lambda^{\circ}} \\
 i^{\circ}_{-} &= \frac{\lambda^{\circ}_{-}}{\Lambda^{\circ}}
 \end{aligned}
 \quad \dots(2-49 \text{ a, } 2-49 \text{ b})$$

2.4 INTERFASE ELECTRIFICADA

Los procesos electródicos tienen lugar en la interfase metal-disolución, cuya estructura afecta lógicamente el desarrollo de dichos procesos.

Las propiedades de la interfase dependen de la naturaleza del electrodo y de la constitución de la solución. Las especies que se hallan junto al electrodo están sujetas a fuerzas eléctricas, a interacciones químicas y a la ordenación de la propia interfase.

En consecuencia, la distribución de cargas en la interfase no es uniforme, de modo que se originan diferencias de potencial entre el interior del metal y el seno de la disolución. Estas diferencias de potencia influyen en los fenómenos que se producen en la interfase, por lo que su estudio es necesario para tratar con cierta seguridad la doble capa electroquímica.

2.4.1 DIFERENCIAS DE POTENCIAL EN LA INTERFASE

Cuando una carga puntual, desprovista de soporte material alguno, se trae lentamente desde el infinito a un punto en el vacío y situado a una distancia suficientemente grande de todo sistema material, se desarrolla un trabajo.

El límite del cociente entre el trabajo y la carga, cuando la carga tiende a cero, define *el potencial eléctrico en el vacío*. El potencial eléctrico de un punto 1 a menos el potencial eléctrico de un punto 2 se denomina *tensión eléctrica* entre el punto 1 y en punto 2, mientras que el potencial eléctrico del punto 2 menos el del punto 1 define *la diferencia de potencial eléctrico* entre los puntos 1 y 2.

Luego la tensión eléctrica y la diferencia de potencial eléctrico tienen el mismo valor absoluto, pero son de signo opuesto.

Si el punto considerado está situado en el vacío, junto a la superficie uniforme de una fase conductora, el potencial eléctrico correspondiente se denomina *potencial eléctrico exterior*, ψ , de la fase, llamado también *potencial de volta*.

Para que la carga pase desde el punto junto a la superficie al interior de la fase conductora debe franquear una capa de cargas y de dipolos orientados, para lo que se requiere un cierto trabajo eléctrico contra las fuerzas coulombianas, y el potencial eléctrico correspondiente se llama *potencial eléctrico de superficie*, χ .

La suma del potencial eléctrico exterior y el potencial eléctrico de superficie representa *el potencial eléctrico interior*, ϕ , de la fase, denominado también *potencial de Galvani*. Así, se puede escribir

$$\phi = \psi + \chi \quad \dots(2-50)$$

El potencial eléctrico interior y el potencial eléctrico de superficie son no medibles, pero sí lo es el potencial eléctrico exterior.

El potencial de una partícula cargada en un punto situado en el seno de una fase, se define como el trabajo necesario para traer la partícula desde un punto donde el potencial es cero hasta el punto indicado de la fase. Este potencial se llama potencial electroquímico, $\bar{\mu}_B^I$, esto es, potencial electroquímico de la partícula B en la Fase I.

El potencial electroquímico se puede descomponer en dos contribuciones: una de tipo químico, de corto alcance, y otra de tipo electrostático, de largo alcance, correspondiente a la interacción coulombiana entre la partícula y todas las cargas.

El potencial electroquímico es una magnitud molar parcial, como el potencial químico, pero incluye el trabajo eléctrico. En el caso de partículas no cargadas, $z_B = 0$, y el potencial electroquímico es igual al potencial químico.

2.4.2 POTENCIALES EN LOS ELECTRODOS

Al sumergir un metal en una disolución iónica se establece una diferencia de potencial entre el metal y el seno de la disolución. El valor de esta diferencia de potencial, es bien sabido, no se puede determinar experimentalmente.

La diferencia $\phi_M - \phi_S$ constituye el *potencial eléctrico del electrodo*, igual al potencial eléctrico interior del metal menos el potencial eléctrico interior de la disolución.

Esta diferencia representa una diferencia de potencial de Galvani, cuyo valor no es medible experimentalmente, puesto que no se puede determinar la diferencia de potencial, entre dos puntos situados en distintas fases, y viene definido por $\Delta\mu^0$, al cual contribuye la función de trabajo electrónico.

Hay metales que toman carga positiva con respecto a la disolución de sus iones, o sea, que el término $\Delta\mu^0$ puede ser positivo o negativo. De aquí que la tendencia de un metal a disolverse en la disolución de sus propios iones sea una propiedad particular del metal.

2.4.3 DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA

En una solución electrolítica, los iones en ella contenidos difieren en su comportamiento dependiendo del lugar en que se encuentren en la solución. Los que están localizados en la parte más interna de la solución (si su carga es positiva, por ejemplo), suelen encontrarse rodeados por moléculas *polares* de solvente (comúnmente agua) y se dice que se encuentran *solvatados* (en el caso de los iones negativos, debido a su mayor tamaño, la solvatación es mínima).

Un ión solvatado siempre está rodeado de otros iones, también solvatados, de forma que los de un signo y los de otro se hallan en un equilibrio dinámico de cargas, ya que diferentes zonas en la solución, en promedio, son eléctricamente neutras.

En la medida en que los iones se encuentran más alejados de la parte interna de la solución y mas cercanos al borde de la *fase*(al inicio de la otra *fase*: el recipiente, un electrodo, un

gas, etc.), esta estructura de solvatación se modifica y el comportamiento de la solución en esta *interfase* llega a ser particular.

La electrificación de una interfase es un fenómeno que sucede con cualesquier tipo de interfases que se encuentren en contacto físico y, en el caso concreto de un metal y un electrolito, da por resultado la formación de una *doble capa*.

Por ejemplo, en el caso de un electrodo sumergido en una solución electrolítica, los iones positivos *solvatados* se encuentran más o menos alineados frente al electrodo, a una distancia aproximadamente igual a un diámetro de una molécula de solvente. Esto induce a su vez en el electrodo, una *alineación* de las cargas negativas en el metal, debido a la presencia en el mismo de electrones altamente deslocalizados.

Este re-arreglo da lugar a la *generación* de una *diferencia de potencial* como consecuencia de la presencia de excesos de carga(contrarias) a ambos lados de la interfase. De esta manera, el grupo de moléculas de solvente que se encuentran en la primera capa sobre el electrodo, en algunos casos junto con aniones específicamente adsorbidos(por fuerzas mayores que las de tipo coulombico), es conocida como la capa interna de Helmholtz(CIH) y al plano que pasa por sus centros, paralelo al electrodo, plano interno de Helmholtz(PIH). De la misma forma, al plano que pasa por el centro del grupo de iones solvatados, plano externo de Helmholtz (PEH) y a la capa de estos iones, capa externa de Helmholtz(CEH).

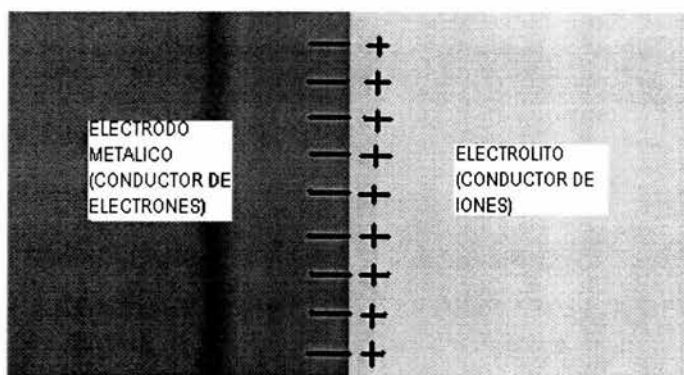


Figura II-4. Doble capa electroquímica, campo eléctrico.

En el electrodo metálico se tiene el potencial de la fase sólida (ϕ_M), mientras que en el electrolito se tiene el potencial de la fase solución (ϕ_S), estableciéndose el potencial de equilibrio $E_e = \phi_M - \phi_S$, que es el potencial de Nernst o potencial absoluto, siendo este el trabajo necesario para que las cargas sean acomodadas y el sistema quede así en equilibrio.

2.5 INTERACCION ENTRE LA CORRIENTE ELECTRICA Y LOS SISTEMAS QUÍMICOS.

Para entender de manera radical el proceso de interacción corriente eléctrica-solución, es indispensable hacer un análisis de los diferentes casos posibles en la realidad, con el fin de situar claramente a los fenómenos concretos dentro de un ámbito amplio. En estas condiciones, los casos más generales son:

1. Aplicación de una corriente directa (CD) a un potencial superior al de descomposición.
2. Aplicación de una corriente alterna (CA) a un potencial superior al de descomposición
3. aplicación de CD a potenciales crecientes, desde $\phi = 0$ hasta el potencial de descomposición.
4. aplicación de C. de radiofrecuencia.

En el caso 1, se supone que la solución, va a recibir una f.e.m (fuerza electromotriz) capaz de descomponer la solución electrolíticamente.

Ahora bien, para que sea posible el flujo eléctrico en el circuito, es necesario que la corriente atraviese la solución, y esto implica a su vez, la presencia, dentro de la solución, de elementos portadores de carga eléctrica; uno de ellos, simples vehículos físicos que por adsorción llevan a los electrones (libres) de un electrodo a otro por dentro de la solución. , verdaderos aceptores de electrones en M junto con donadores de electrones en H (actuando simultáneamente) con la circunstancia de que en este caso, el fenómeno de conducción eléctrica implica cambios fundamentales de tipo fisico-químico en el seno de la solución.

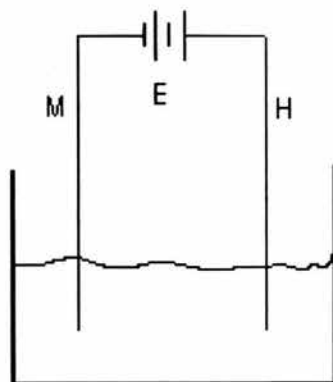


Figura II-5. Celda electrolítica.

Donde M y H son electrodos y E la fuente de poder.

Este fenómeno general, presenta una serie de etapas que lo caracterizan:

- a) Los iones en solución y las moléculas polares, se orientan por atracción electrostática como consecuencia de los potenciales adquiridos por M y H.
- b) Los iones, una vez orientados, se difunden según sus velocidades, fluyendo hacia los electrodos, con una dinámica característica de los circunstancias.
- c) En la tercera etapa, se presentan dos fenómenos:

1.- Los iones rodean al electrodo, con el fin de interactuar con él, pero cuando la velocidad de difusión es mayor que la velocidad con la que los iones interactúan con los electrodos, se manifiesta una acumulación de cargas contrarias a la polaridad del electrodo, desvirtuando su potencial. A este fenómeno se le denomina polarización.

2.- Si la velocidad de difusión está en equilibrio con la velocidad de interacción, entonces simplemente se realiza esta interacción:

en M:



reducción

en H:



oxidación.

En los dos casos:

- El electrodo (M) donde se produce la reducción es llamado cátodo (-)
 - El electrodo (H) donde se produce la oxidación es llamado ánodo (+)
- d) Las especies reducidas A^0 como las oxidadas tienden a aislarse del fenómeno:
- 1.- Fijándose al electrodo (electrodeposición) ó
 - 2.- Separándose mecánicamente del electrodo ó
 - 3.- Evolucionando (gases) ó
 - 4.- Reaccionando con el electrodo, formando compuestos poco deseables (corrosión).

En el *caso 2*, cuando el fenómeno descrito anteriormente se lleva a cabo con corriente alterna, se presentan las etapas explicadas en el caso que antecede, dependiendo de la frecuencia de la corriente alterna utilizada.

Cuando se aplica, por ejemplo, una corriente de la línea de la calle, 50 ó 60 Hz, a una solución electrolítica, se manifiestan las cuatro etapas anteriores del primer caso con la única diferencia de que ahora, los productos obtenidos en los electrodos se hallan mezclados, ya que en ambos hay oxidación y reducción en forma alternada, dejando de presentarse la etapa “d” de separación a medida que la frecuencia aumenta.

Así pues, cuando se trata de corriente de 800-1000 cps ó más, el proceso de óxido-reducción se lleva a cabo de acuerdo con las tres primeras etapas, con la única diferencia de que ahora, las reacciones de óxido-reducción son reversibles, lo que significa que, apenas se realizaba la reducción en el cátodo, éste se vuelve ánodo a causa de la alteración de la corriente, induciendo la reacción de oxidación, con una velocidad mayor que la de separación. En consecuencia, se evita totalmente la etapa “d” y con ello la electrólisis como fenómeno de descomposición.

De lo anterior se concluye que, si se requiere pasar corriente por una solución electrolítica sin descomponerla, es indispensable que se aplique un voltaje superior al de descomposición pero con una frecuencia mayor de 800-1000 cps.

En el caso 3, se trata de la aplicación de una corriente directa a un voltaje progresivamente creciente, desde 0.0 V hasta el potencial de descomposición E.

Efectivamente, mientras el voltaje aplicado a una solución electrolizable, no exceda el potencial de descomposición, la etapa “c” del proceso, prácticamente se encuentra anulada. También hay paso de corriente por la solución.

Este fenómeno, en el que cuenta la resistencia de la solución solamente en tanto se opone físicamente a este transporte de electrones, da por resultado una relación lineal entre la diferencia de potencial aplicada y la intensidad de corriente obtenida, en la que, la pendiente de la recta $I = m \cdot V$, resulta ser el recíproco de la resistencia de la solución:

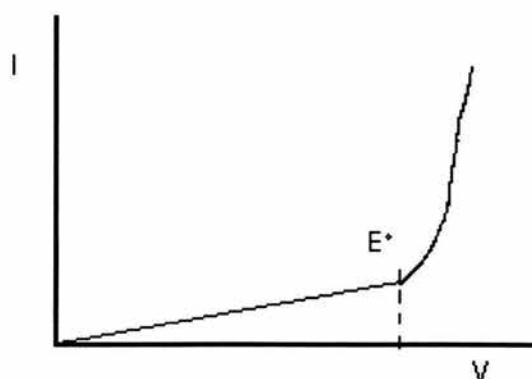


Figura II-6. Evolución del potencial.

Donde

I es la intensidad de corriente.

V es la diferencia de potencial.

E^* es el potencial de la solución.

Y de donde se deduce que, entre mayor sea la conductividad eléctrica de la solución, mayor será la pendiente de la recta por la ecuación:

$$m = \frac{I}{R} \quad \dots(2-51)$$

Cuando al aumentar V se llega al potencial de descomposición E_d , la intensidad I de la corriente sufre un fuerte incremento debido a que se inicia el proceso de oxido-reducción.

En el caso 4, en la que una solución es atravesada por una corriente de radio frecuencia, se reduce de tal modo la interacción que incluso se elimina la etapa de oxido-reducción, por lo cual los electrodos no requieren de permanecer dentro de la solución y pueden estar dispuestos fuera del recipiente.

2.5.1 LA ELECTROLISIS

El fenómeno de electrolisis, que es el cambio químico provocado por el paso de una corriente eléctrica a través de un sistema, también es un fenómeno de óxido-reducción, solamente que no se presenta como un proceso espontáneo, desde dentro, como sucede en el caso de una pila voltaica.

En el fenómeno electrolítico, de ordinario no se genera diferencia de potencial alguno a su favor, sino que, para que se realice el proceso, hay necesidad de aplicar un voltaje (al menos que alcance el potencial de descomposición) de corriente directa entre dos electrodos inertes sumergidos en el medio electrolítico y que solamente han de actuar, en principio, como conductores de electrones entre aquel y el circuito exterior.

Todo esto significa, que en el circuito electrolítico (Figura II-7), también hay un cátodo donador interno de electrones) donde se realiza la electro reducción:



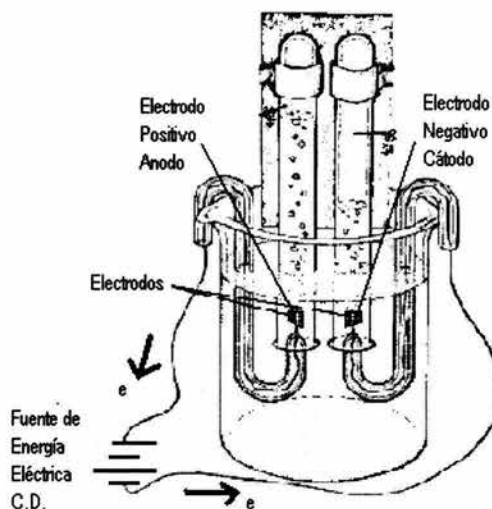


Figura II-7. Circuito electrolítico.

En el polo positivo interno ánodo, se llevan a cabo, a su vez las oxidaciones:



Sin embargo, los fenómenos en los electrodos no siempre son totales o complejos, sino que pueden ser parciales dependiendo del potencial aplicado; por ejemplo, en una solución puede darse una reacción en la cual coexistan formas oxidada y reducida de un mismo elemento.

Por lo que se refiere a las oxidaciones, unas veces se obtiene directamente la especie en cuestión, pero, en otras ocasiones, frecuentemente por cierto, la forma oxidada es inestable y da lugar a la obtención indirecta de otra especie diferente.

El voltaje aplicado, en todos los casos se inicia como la diferencia entre los potenciales catódico E_c y anódico E_a :

$$\Delta\phi = E_c - E_a \quad \dots(2-52)$$

donde E_c es igual al potencial de reducción de algunos de los cationes en solución.

En tales condiciones hay alguna causa interna en el sistema, que tienda a atenuar el potencial aplicado, entonces, disminuirá E_c y E_a aumentará, en tanto $\Delta\phi$ no se incremente para compensar a los potenciales generados en los electrodos.

En consecuencia, para que haya electrólisis, es indispensable que:

$$\Delta\phi = E_c - E_a > E_c^* - E_a^* \quad \dots(2-53)$$

*Potenciales generados por el sistema.

Si por el contrario,

$$\Delta\phi = E_c - E_a < E_c^* - E_a^* \quad \dots(2-54)$$

el sistema actúa como pila voltaica.

En el caso de que,

$$E_c - E_a = E_c^* - E_a^* \quad \dots(2-55)$$

la electrólisis se inhibe.

2.5.2 LEYES DE FARADAY

Primera Ley de Faraday: La masa de un elemento depositada en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la solución del electrólito o del electrólito fundido.

$$m = \xi I t \quad \dots(2-56)$$

donde ξ es una constante que depende del catión y se denomina equivalente electroquímico.

Segunda Ley de Faraday: Las masas de elementos que se depositan en los electrodos son proporcionales a los equivalentes químicos.

Recordemos que el equivalente químico de un elemento es el cociente entre el peso atómico grammo de ese elemento y su valencia:

$$Eq = \frac{Pa}{Z} \quad \dots(2-57)$$

Número de Faraday: Para depositar el equivalente químico de cualquier elemento se necesita la misma cantidad de electricidad. La constante o número de Faraday (F) es de 96497 coulomb / mol.

Equivalente electroquímico: Se llama equivalente electroquímico a la masa de un elemento depositada, durante la electrólisis, por la carga de un coulomb.

$$\xi = \frac{Eq}{F} \quad \dots(2-58)$$

2.6 PROCESO DE ELECTRODO (TRANSFERENCIA DE MATERIA).

Los procesos de intercambio de carga cuya transferencia tiene lugar entre dos fases, una de las cuales es un conductor electrónico, metal, y la otra un conductor iónico, disolución, se denominan procesos de electrodo, y agrupan el conjunto de cambios que acompañan a dicha transferencia.

Los procesos de electrodo son muy variados y comprenden, por ejemplo:

- El depósito de metales
- Desprendimiento de gases
- Disolución de metales
- Transformaciones de sólidos
- Intercambio electrónico
- Reacciones acompañadas de intercambio protónico

Cuando en el proceso se transfiere carga positiva al electrodo, se habla de un proceso catódico o de reducción, mientras que se trata de un proceso anódico o de oxidación cuando se transfiere carga negativa al electrodo.



Figura II-8. Sistema electródico fundamental.

La interfase metal-disolución indicada (figura II-8), viene caracterizada por un gradiente de potencial que da lugar a una redistribución de carga, responsable de la estructura de la doble capa electroquímica.

La reacción que se produce en la interfase se llama reacción de electrodo, y puede agrupar varias etapas, entre las que debe estar la etapa de transferencia de carga, correspondiente a la etapa en la que pasa de una fase a otra, y en ella participan los constituyentes de las dos fases.

La naturaleza de las reacciones de electrodo hace que presten características especiales que no se hallan en las reacciones químicas corrientes. Si bien, en último análisis, las reacciones químicas pueden interpretarse como la ganancia, pérdida o intercambio de electrones en general, las moléculas no reaccionan directamente con los electrones.

En cambio, en las reacciones de electrodo, la interacción entre la especie electroactiva y el electrón se pueden considerar directa, con lo que el proceso de transferencia de carga debe tener lugar necesariamente junto a la superficie del metal, que, según el caso, puede ser considerado químicamente inerte.

Las reacciones de electrodo son consideradas reacciones heterogéneas que, tal como se ha indicado antes, suelen formar parte de un proceso de electrodo. El análisis de los procesos de electrodo permite distinguir los siguientes pasos posibles:

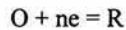
- 1) transporte de las especies electroactivas hacia el electrodo
- 2) absorción de las mismas en el electrodo

- 3) transferencia de carga
- 4) desorción de los productos de reacción del electrodo
- 5) difusión de dichos productos hacia el seno de la disolución
- 6) reacciones químicas secundarias
- 7) formación de nuevas fases

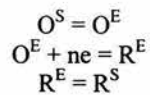
En un proceso determinado no siempre se dan necesariamente todas estas etapas. A veces no tienen lugar las etapas 6 o 7; otras veces las etapas 2,3 y 4 vienen reunidas en la formación de un complejo de transición. En el depósito y en la disolución de los metales, las etapas 4 y 5 suelen ser frecuentemente el paso inverso de las etapas 1 y 2. El paso 7 consiste, por lo general, en nucleación y crecimiento de cristales o en formación de burbujas de gas.

2.6.1 TRANSPORTE AL ELECTRODO

En la descripción de una reacción electroquímica hay que considerar el transporte de materia que tiene lugar durante el proceso, por el paso de especies reaccionantes hacia el electrodo y de productos que reacción hacia el seno de la disolución. Así, para una reacción de reducción en el electrodo



Se puede escribir



Donde las especies con índice S están en el seno de la disolución y las con índice E están junto al electrodo. En general, se tiene

$$\begin{aligned} a_O &\neq a_O^S \\ y \\ a_R &\neq a_O^S \end{aligned} \quad \dots(2-59 \text{ a}, 2-59 \text{ b})$$

decir, las actividades de las especies junto al electrodo, indicadas sin superíndice, no corresponden a las de las especies en el seno de la disolución. Los valores de las actividades junto al electrodo varían con el paso de la corriente y dependen del modo como tiene lugar el transporte de las especies.

Cualquiera que sea la condición hidrodinámica establecida en el sistema, el transporte de materia se origina al modificar alguna de las condiciones de equilibrio del sistema. Las variaciones de potencial químico, potencial eléctrico y temperatura u otras fuerzas mecánicas dan lugar a tres modos distintos de transporte.

La materia constituida por los iones A, así se transporta de estas tres maneras hacia o desde un electrodo que forma parte de un reactor electroquímico, de tal manera que el vector densidad de flujo de A:

$$\vec{N}_A$$

viene dado por la suma de estas tres contribuciones. Si solamente se expresa la componente $(N_A)_y$, en la dirección normal al electrodo, por ser la única que interesa al fenómeno de transporte al mismo, la expresión matemática que adopta es la siguiente (en el caso de una disolución diluida) :

$$(N_A)_y = \left[- (D_A + D_A') \frac{dc_A(y)}{dy} \right] + [c_A(y)v_y] - \left[\frac{D_A c_A(y)}{R_c T} Z_A F \frac{d\phi_s(y)}{dy} \right] \quad \dots(2-60)$$

[difusión] [convección] [migración]

$$(N_A)_y = \left[\frac{\text{ión}}{m^2 s} \right]$$

A continuación se examinarán los términos de esta expresión (2-60).

La densidad de flujo correspondiente a la difusión viene dada por la primera ley de FICK

$$(N_A)_y = -D_A \frac{dc_A(y)}{dy} \quad \dots(2-61)$$

Este flujo es la resultante de un gradiente de potencial químico y, en forma más general, del gradiente de concentración dc_A/dy entre dos puntos del electrólito situados sobre la normal Oy . La difusión, así se expresada, comprende simultáneamente:

- un transporte molecular, caracterizado por el coeficiente de difusión molecular D_A (característico de A y las propiedades del medio en que se difunde),
- y un transporte turbulento, caracterizado por el coeficiente de difusión turbulenta D_A' . Este coeficiente corresponde a una difusión de remolinos en los medios agitados, pero no es una propiedad intrínseca del medio, dependiendo de la posición del punto considerado y de las condiciones de flujo en ese punto.

Cerca del electrodo, la acción de los remolinos es despreciable frente a las fuerzas de viscosidad molecular, de tal forma que en esas zonas inmediatamente vecinas al electrodo predomina la difusión molecular; en este caso $D_A' \ll D_A$ para la cota (y) tendiendo a cero.

El término de convección corresponde a la componente de la densidad de flujo convectivo:

$$c_A \cdot \vec{V} \quad \dots(2-62)$$

(o flujo de desplazamiento macroscópico de A, caracterizado a nivel local por el vector velocidad), forzada o no, del electrólito en el espacio interelectródico, debida a la variación de la temperatura, presión, la densidad o alguna fuerza mecánica existente en algún punto de la disolución. La componente, según el eje Oy , del vector velocidad es V_y , siendo $c_A = c_A(y)$ la concentración local de A.

El término de migración corresponde al movimiento asociado a una diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos distintos de la disolución, lo cual origina la conducción iónica del ión A en el campo eléctrico existente en el espacio interelectródico. Este término hace intervenir la movilidad

$$u_A = \frac{D_A}{(R_c T)} \quad \dots(2-63)$$

del ión A, de concentración local $c_A(y)$ y de valencia Z_A . El potencial eléctrico local en el electrólito viene dado por $\phi_s(y)$; su gradiente es $d\phi_s(y)/dy$ (donde $F=1$ Faraday) cuantifica el gradiente de la energía $Z_A F \phi_s$ adquirida por el ión A bajo el efecto del campo eléctrico.

Si la concentración $c_A = c_A(y)$ es mucho más baja que la de los otros iones presentes, quienes además presentan una movilidad muy superior a la del componente A (caso donde el electrólito soporte se encuentre en exceso), la migración debida al componente A es despreciable y, por tanto, la expresión (2-60) toma la forma simplificada:

$$(N_A)_y = -D_A \frac{dc_A(y)}{dy} + c_A(y)v_y \quad \dots(2-64)$$

Esta última expresión muestra que, para conocer el valor de $(N_A)_y$, se debe conocer previamente el de $c_A(y)$, y también las condiciones hidrodinámicas dadas por v_y .

2.6.2 VELOCIDAD DE REACCION

La extensión de una reacción de electrodo se puede establecer a partir de la carga transferida.

La cantidad de carga que pasa por el electrodo a medida que la reacción avanza por $d\xi_r$, es dQ , donde

$$dQ = \nu_e F d\xi_r \quad \dots(2-65)$$

La corriente esta dada por $I = dQ/dt$, de manera que

$$I = \nu_e F \frac{d\xi_r}{dt} \quad \dots(2-66)$$

Las leyes de Faraday dan la equivalencia cuantitativa entre la cantidad de materia transformada y la carga que ha pasado a través de la interfase. La transformación

electroquímica de 1 mol de especie electroactiva requiere el paso de $v_e F$ culombios, donde v_e , es el número de cargas intercambiadas y F es la constante de Faraday.

Si en el curso de un proceso circula una corriente I durante un tiempo t , la carga transferida es $I \cdot t$, y la relación $I \cdot t / v_e F$ da el número de moles transformados durante el tiempo considerado.

De este modo, la extensión de la reacción viene relacionada con la corriente eléctrica que circula por el electrodo.

La corriente implicada en una reacción de electrodo se llama corriente faradéica, para diferenciarla de la corriente no-faradéica correspondiente a la carga o descarga de la doble capa electroquímica.

La velocidad de una reacción de electrodo se puede definir en términos del número de moles de especie electroactiva transformados por unidad de tiempo.

Como la cantidad de sustancia transformada en el electrodo es proporcional a la carga transferida, resulta que la velocidad de la reacción es proporcional a la corriente, $d\xi_r / dt$, de la reacción (o viceversa), de manera que la velocidad suele expresarse en amperes. Así, se puede escribir:

$$velocidad = N_A = \frac{I}{v_e F} \quad \dots(2-67)$$

de acuerdo con las leyes de Faraday.

Puesto que las reacciones de electrodo tienen lugar en la interfase metal-disolución, su velocidad depende del área de dicha interfase, y, en consecuencia, se refiere a la unidad de superficie y se expresa en función de la densidad de corriente i . Si A_e es el área del electrodo, entonces la densidad de corriente, i , es:

$$i = \frac{I}{A_e} = v_e F \left(\frac{1}{A_e} \frac{d\xi_r}{dt} \right) \quad \dots(2-68)$$

La cantidad significativa es la velocidad por unidad de área; por consiguiente, se utilizan las densidades de corriente para describir las velocidades.

El signo del coeficiente estequiométrico ν_e es el mismo que el de la densidad de corriente.

Si ν_e es positivo, los electrones aparecen en el lado de los productos, y la reacción es una oxidación. La corriente es una corriente anódica y tiene signo positivo.

Si ν_e es negativo, los electrones aparecen en el lado de los reactivos, y la reacción es una reducción. La corriente es una corriente catódica y tiene signo negativo.

El estudio de las reacciones del electrodo es único en el sentido en que, hasta cierto límite, la velocidad de la reacción puede controlarse con solo aumentar o disminuir la corriente que pasa por la celda. La reacción de electrolisis también difiere de otras reacciones en que la “mitad” de esta tiene lugar en un electrodo, y la otra “mitad”, en el segundo electrodo, que puede encontrarse a cierta distancia del primero.

La densidad de corriente en cualquier electrodo depende de las concentraciones de reactivo y productos cerca del electrodo. Además, la densidad de corriente depende del material del electrodo y muy fuertemente del potencial del electrodo.

2.6.3 ETAPAS QUE PUEDEN LIMITAR EL PROCESO

Considérese el transporte de iones A en un medio isotérmico desde el seno del electrolito hacia el electrodo, en nuestro caso el cátodo, donde reaccionan según la reacción indicada en la figura (II-9) para producir el componente B.

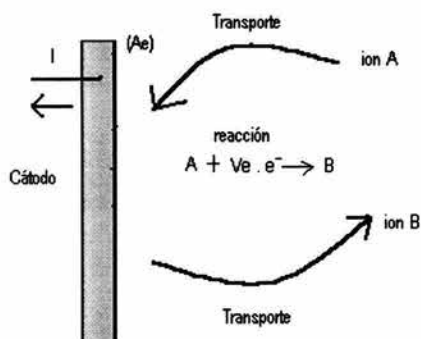


Figura II-9. Transformación de A en B

Como se indica en el esquema, el proceso corresponde a la transformación de A en B, se puede descomponer en tres etapas básicas, a saber:

- una etapa de transporte del ión A desde el seno del electrolito hacia el electrodo.
- Una etapa de reacción electroquímica en el electrodo, produciendo la conversión de A en B.
- Si el componente B es soluble, una etapa de transporte del ión B desde la interfase donde se produce hacia el seno del electrolito. El producto de la reacción puede ser gaseoso; en este caso, las burbujas de gas se evacúan, abandonando la solución.

De estas tres etapas, aquella cuya velocidad sea la más pequeña controlará el proceso de transformación electroquímica de A en B.

Se deben considerar a priori como posibles las dos situaciones extremas: de limitación o control por transporte de materia y por reacción electroquímica. Vista desde el exterior del sistema, esta limitación se traduce por la intensidad de corriente eléctrica I que abandona el cátodo, de superficie A_e , hacia el circuito eléctrico exterior.

La componente, según el eje Oy normal al electrodo, del vector densidad de flujo de iones A,

$$\vec{N}_A$$

es $(N_A)_y$ como se había visto anteriormente. A a nivel de electrodo, es decir para $y = 0$, el valor de $(N_A)_y$ se confunde con la densidad de flujo de los iones reaccionantes, $(N_A)_{el}$, o sea (si se consideran los valores medios espaciales en valor absoluto sobre la superficie):

$$I(\bar{N}_A)_{y=0} / = I(\bar{N}_A)_{el} / = \frac{I / \cdot R_F / (v_e \cdot F)}{A_e} = \frac{\text{numero de iones transformados por segundo}}{\text{superficie del electrodo}}$$

...(2-69)

donde R_F es el rendimiento farádico en el electrodo considerado.

Por medio de esta relación, se puede ver ya, que para calcular la superficie A_e de cátodo necesario para transformar por segundo cierta cantidad de A.

2.6.4 CAIDA DE POTENCIAL Y LA RELACION ENTRE EL POTENCIAL ELECTRICO Y LA DENSIDAD DE CORRIENTE

La tensión de celda (o tensión en bornes) U_c de una celda electrolítica adopta la siguiente forma general:

$$U_c = U_o + \eta_a + \eta_c + U_{ohm} \quad \dots(2-70)$$

donde $U_o [U_o = E_{oa} - E_{oc}]$ es la tensión mínima (o teórica) de electrolisis, η_a , la sobretensión anódica, η_c la sobretensión catódica, y U_{ohm} la caída óhmica global de potencial en el espacio interelectródico.

Los potenciales de los electrodos son respectivamente E_a (ánodo) y E_c (cátodo), tomando los valores E_{oa} y E_{oc} en el equilibrio, es decir cuando cada electrodo se encuentra en equilibrio electroquímico con la solución en contacto y no hay circulación de corriente en el sistema. Como se ha indicado anteriormente, la tensión mínima U_o es la diferencia entre E_{oa} y E_{oc} .

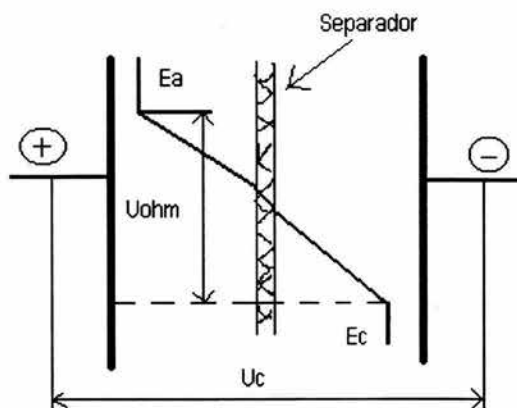


Figura II-10. Tensión de celda.

Las causas de las zonas de caída de potencial en una celda electroquímica se enuncian brevemente a continuación y la representación esquemática de estas en la figura (II-11)

Zona 1, Tensión reversible del ánodo: Sobretensión de activación anódica (ligada a la irreversibilidad de la reacción).

Zona 2, Sobretensión de concentración anódica (ligada al gradiente de concentración en el ánodo).

Zona 3, Caída ohmica: debida a la resistencia del electrolito, a la posible caída de tensión al atravesar un diafragma, etc.

Zona 4, Sobretensión de concentración catódica (ligada al gradiente de concentración en el cátodo).

Zona 5, Sobretensión de transferencia electrónica (su valor absoluto): Tensión reversible del cátodo.

Zona 6, Caída de potencial debida a las *conexiones eléctricas*.

En el caso más general, las reacciones electroquímicas son acompañadas de una sobretensión grande con un consecuente empobrecimiento de la solución alrededor de los electrodos.

Cuando se está suficientemente lejos de los electrodos, se puede suponer acertadamente que la convección es el proceso predominante, pudiéndose desprestigiar los gradientes de concentración. No obstante, cerca de los electrodos las velocidades son demasiado bajas en la zona de difusión. Ahí, los gradientes de concentración no pueden ser desprestigiar, dado que, ellos son los limitantes.

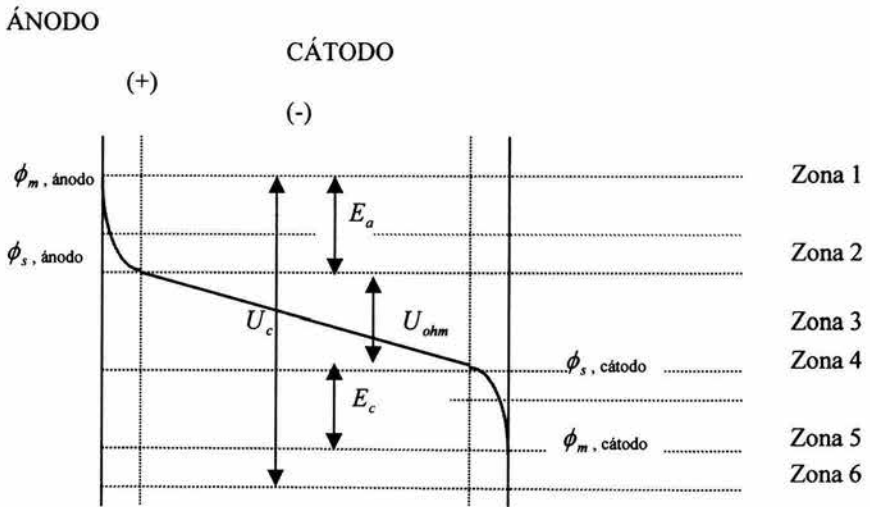
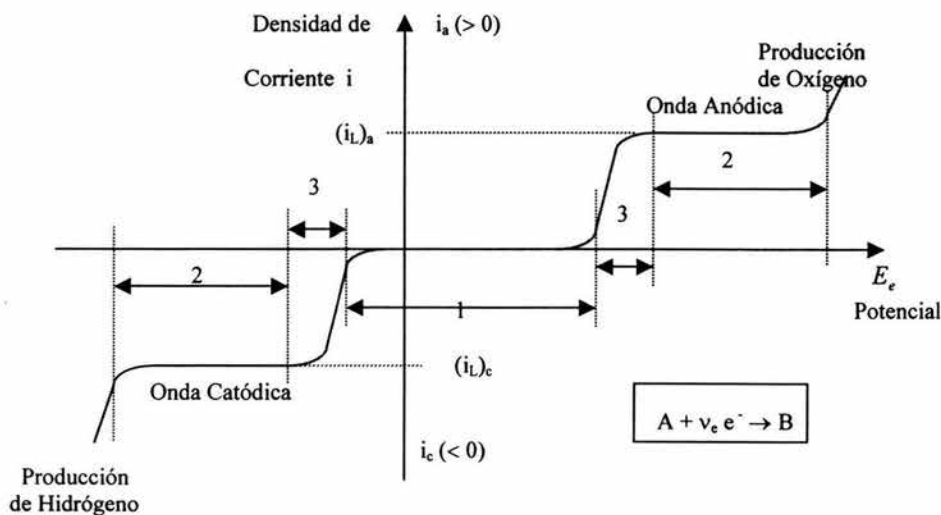


Figura II-11. Caída de potencial en una celda electroquímica.

2.6.5 CORRIENTE LIMITE DE DIFUSION

En la siguiente figura (II-12) se muestra el perfil general de la curva de la densidad de corriente i en función del potencial de electrodo E_e , donde se pueden distinguir tres zonas distintas en cuanto al tipo de control del proceso electroquímico:

- zona de control cinético (zona 1) o de control por cinética electroquímica. En esta zona interviene casi únicamente la sobretensión de activación.
- zona de control difusional (zona 3) o de control por transferencia de materia. La densidad de corriente es máxima e igual a la densidad de corriente límite, $(i_L)_a$ en el ánodo e $(i_L)_c$ en el cátodo. En esta zona interviene, de manera preponderante, al sobretensión de concentración.
- Zona de control mixto (zona 2) donde intervienen de forma simultanea y en grado diferente los dos fenómenos anteriores.



- 1 Zona de control cinético.
- 2 Zona de control difusional.
- 3 Zona de control mixto.

Figura II-12: Ondas polarográficas y zonas de control.

Se reconsiderara ahora la reacción catódica ya tratada: $A + \nu_e e^- \rightarrow B$. La densidad de corriente límite media $\bar{i}_L /$ para la superficie catódica en su conjunto esta relacionada con la intensidad límite $I_L /$ de corriente catódica por

$$\bar{i}_L / = \frac{I_L /}{A_e} \quad \dots(2-71)$$

Si el rendimiento farádico R_f de esta reacción es igual a la unidad, entonces $I_L / (\nu_e F)$ corresponde a la cantidad máxima de iones A que pueden reaccionar por segundo en el cátodo; esta cantidad representa por tanto, en cierta forma, la productividad del electrodo catódico. El mismo razonamiento podría hacerse para la reacción que tiene lugar sobre el electrodo anódico.

El conocimiento de $\bar{i}_L / = I_L / A_e$ aportará al diseñador de Ingeniería Electroquímica dos tipos de información:

- en el caso de una productividad $I / (\nu_e F)$ dada, el hecho de asimilar $I /$ a la intensidad límite $I_L /$ conduce al concepto de superficie mínima del electrodo $(A_e)_{\min}$ necesaria.
- en el caso de que una celda de electrolisis (reactor electroquímico) ya existente, y por tanto para una superficie A_e impuesta, el conocimiento de $\bar{i}_L /$ conduce a $I_L /$, y en consecuencia a la intensidad de corriente máxima admisible. Esa intensidad máxima es, a su vez, una medida de la productividad máxima del electrodo considerado.

En la práctica industrial, la densidad de corriente operatoria es generalmente inferior a la densidad de corriente límite, si es que existe.

La razón esencial es que la densidad de corriente de operación en el electrodo “productivo” y el potencial de este electrodo deben estar ligados de manera biunívoca para el correcto control del proceso de electrodo, y esta relación no existe en condiciones de corriente límite (véase figura II-13).

Un criterio práctica a tener en cuenta podría ser que en el electrodo limitante la densidad de corriente operativa $|\bar{i}|$ sea igual al 80% de la densidad de corriente límite ($|\bar{i}| \approx 0.8|\bar{i}_L|$).

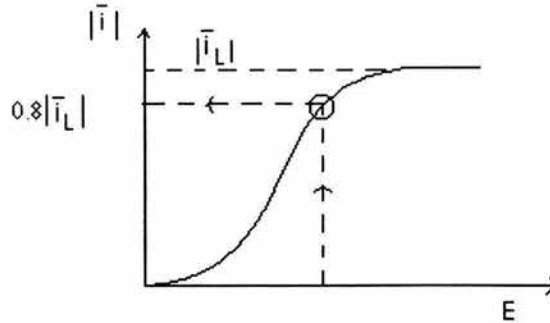


Figura II-13. Densidad de corriente operativa.

2.6.6 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MATERIA A LOS ELECTRODOS

Considérese, como se muestra en la figura (II-14), lo que puede suceder a nivel local en lo que concierne a la variación de la concentración del ión A que va a reaccionar sobre un electrodo sumergido en un electrólito de concentración $c_{A\infty}$.

En ausencia de migración, el aumento de la densidad de corriente en el electrodo, y por tanto, el incremento de “demanda” de iones A por parte de éstos, hace evolucionar el perfil de concentración $c_A(y)$ cerca del mismo hacia una situación límite para la que $c_A|_{y=0} = c_A|_{el} = 0$.

Como además existe adherencia del electrólito al electrodo. La componente v_y de la velocidad es nula para $y = 0$, $[v_y]_{y=0} = 0$, y en ese caso la expresión (2-64) dada anteriormente para $(N_A)_y$ se simplifica a la siguiente expresión para un medio estático,

$$(N_A)_y = -D_A \frac{dc_A(y)}{dy} \quad \dots(2-72)$$

(1ª Ley de FICK)

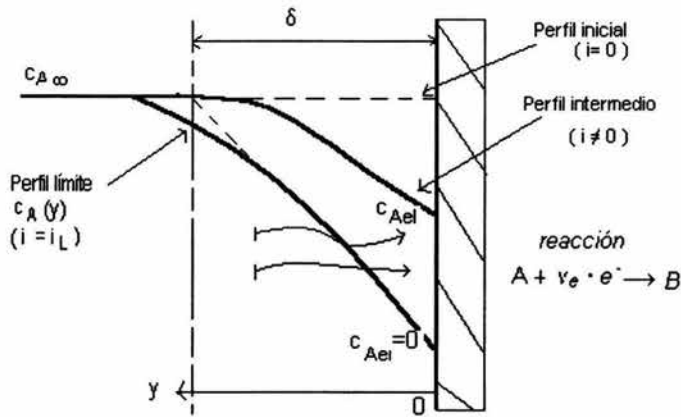


Figura II-14. Perfil de concentración local.

conduciendo a la expresión de la densidad de flujo de los iones que efectivamente reaccionan en el electrodo en el punto considerado, es decir:

$$(N_A)_{el} = -D_A \left[\frac{dc_A(y)}{dy} \right]_{y=0} = -D_A \frac{c_{A\infty} - 0}{\delta - 0} = -\frac{D_A}{\delta} \cdot c_{A\infty} \quad \dots(2-73)$$

y

$$|i_L| = \frac{I_L}{S_g} = \nu_e \cdot F \cdot |(N_A)| = \frac{D_A}{\delta} \cdot \nu_e \cdot F \cdot c_{A\infty} \quad \dots(2-74)$$

o también

$$|i_L| = \nu_e \cdot F \cdot k_d \cdot c_{A\infty} \quad \dots(2-75)$$

El término $k_d = D_A / \delta$ designa el coeficiente local de transferencia de materia por difusión-convección entre el electrolito y el electrodo.

Se deben destacar las siguientes:

- el conocimiento de k_d conduce al de $|i_L|$ si $c_{A\infty}$ es conocida. Es posible entonces el dimensionado (A_e) del electrodo correspondiente, siempre que se considere que dentro del reactor electroquímico, ese electrodo trabaja en condiciones de difusión límite (región difusional).
- Para un sistema donde la concentración es $c_{A\infty}$, la mejora de k_d se obtendría por reducción del espesor δ que representa el espesor de la película ficticia de electrolito situada justo sobre el electrodo, y en el seno de la cual se produce toda la variación de concentración entre $c_{A\infty}$ y cero, según la ley de variación lineal.
- La reducción de δ por cualquier medio equivaldría a aplastar el perfil de $c_A(y)$ en el electrodo. Se sobreentiende que δ se reducirá mediante una agitación mas vigorosa (gasto suplementario de energía mecánica) en las cercanías del electrodo.
- Si las consideraciones precedentes se extienden a un nivel global, es decir al conjunto del electrodo, entonces la densidad de corriente límite media $|\bar{i}_L|$ esta relacionada con el coeficiente medio de transferencia de materia, \bar{k}_d , que, si $c_{A\infty}$ no varia, corresponde al valor medio espacial de k_d :

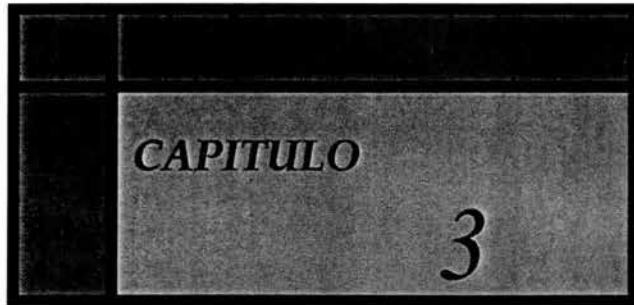
$$|\bar{i}_L| = \nu_e \cdot F \cdot \bar{k}_d \cdot c_{A\infty} \quad \dots(2-76)$$

- para los electrodos uniformemente accesibles, la distribución espacial de los coeficientes individuales o locales k_d es uniforme ($k_d \cong \bar{k}_d$).
- La geometría y las condiciones hidrodinámicas del sistema influyen sobre los valores de k_d (y, por extensión,, sobre los de \bar{k}_d) y en consecuencia sobre los valores de la densidad de corriente límite local $|i_L|$ (y sobre los de $|\bar{i}_L|$).

2.7 CONCLUSIONES

Es importante conocer y tener claros los conceptos y principios electroquímicos, ya que con la ayuda de estos podemos tener las nociones útiles para entender de manera global un fenómeno electroquímico que se este presentando y todas sus repercusiones. De manera general podemos resaltar los siguientes puntos importantes de nuestro interés que la electroquímica nos da:

- El transporte de los iones de un punto a otro del medio y su transferencia al electrodo (transferencia de materia) por la reacción electroquímica que da origen a la corriente de electrolisis, esta directamente relacionada con la intensidad I .
- En una solución electrolítica, la materia disuelta esta compuesta por iones. En ausencia de campo eléctrico, la densidad de flujo de materia que se transporta bajo al acción de movimientos a escala molecular, es decir por difusión molecular de un punto a otro del medio, se puede describir por la Primera Ley de FICK,
- La transferencia de materia a un electrodo, en presencia de un electrolito, determina la densidad de corriente máxima admisible a este electrodo y esta ligada además, por aspectos geométricos e hidrodinámicos, al flujo de fluido que circula en las inmediaciones del electrodo.
- El conocimiento del coeficiente de transferencia de materia \bar{k}_d permite el calculo de la superficie minima de electrodo necesaria para realizar la transformación deseada.
- El coeficiente de transferencia de materia por difusión-convección \bar{k}_d , entre un electrolito a la concentración C_{∞} y el electrodo hacia el que difunde el ión A para reaccionar (en el caso de una disolución anodina, se trataría de una difusión desde el electrodo hacia el seno de la solución), esta ligado a la densidad de corriente limite, $/\bar{i}_L /$ o $/i_L /$, en el electrodo, por : $/\bar{i}_L / = v_e \cdot F \cdot \bar{k}_d \cdot C_{\infty}$, o bien, $/i_L / = v_e \cdot F \cdot k_d \cdot C_{\infty}$.



REACTORES
ELECTROQUÍMICOS

CAPITULO 3 REACTORES ELECTROQUÍMICOS**3.1 INTRODUCCIÓN**

A través de los años los reactores electroquímicos han tenido un papel importante en el desarrollo y avance de la sociedad actual. La amplia disponibilidad de suministro eléctrico y la velocidad creciente de implantación de nuevas tecnologías con un enfoque hacia la protección y conservación ambiental durante el último siglo, ha generado un gran aumento en cuanto al número, tipo y aplicaciones de este tipo de reactores en la industria.

En 1900 sólo era posible encontrar reactores electroquímicos cuyo funcionamiento estaba basado en el principio la celda galvánica, mientras que hoy en día puede verse a esta clase de reactores en sistemas tecnológicos y de producción muy diversos contemplados en el primer capítulo.

Los reactores utilizados en diversos procesos industriales existen en gran variedad de diseños que no siempre tienen alguna relación específica con la clase de reacción o el tipo de operación. Con frecuencia se emplean equipos de diferente diseño para la misma reacción.

De manera general se han clasificado los reactores electroquímicos de dos formas, una que se relaciona con el tipo de operación y la otra de acuerdo a la geometría del electrodo.

3.2 DEFINICIÓN DE REACTOR ELECTROQUÍMICO

Un reactor electroquímico es un sistema constituido de al menos dos superficies conductoras denominadas electrodos, uno es el ánodo (electrodo positivo) y el otro es el cátodo (electrodo negativo), ambos inmersos en un electrolito y conectados a un circuito exterior (figura III-1). En algunos casos, se utiliza un diafragma para separar la celda electroquímica en dos compartimientos, uno anódico y otro catódico.

En el reactor, una o más especies químicas son transformadas a estados alternativos con un cambio asociado a su energía a través de reacciones de oxidación y reducción. La reacción

electroquímica total que se lleva a cabo en el interior del reactor es resultado de la suma de dos medias reacciones que involucran entre ellas la transferencia electrónica a través de los electrodos.

De esta forma, los electrones son considerados como reactivos en una de las dos medias reacciones (reacción de electro-reducción) y como productos en la segunda media reacción (reacción de electro-oxidación).

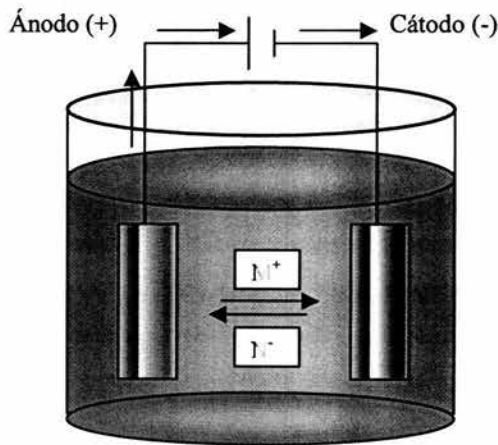


Figura III-1: Celda electroquímica.

La diferencia esencial dentro de los procesos electroquímicos es que en estos se provee de una fuerza electromotriz fem. Esta última, es indispensable en los propósitos de diseño, ya que en gran medida, el grado de conversión de los reactivos a productos está en función de este potencial.

La celda puede ser atravesada por una corriente eléctrica debido a:

- La descarga de la celda debido a una resistencia exterior (funcionamiento en *pila*): Celda voltaica ó galvánica.
- La aplicación a los bornes de la celda, de una fem en oposición y superior al potencial de equilibrio " U_o " (funcionamiento en *celda*): Celda electrolítica.

En ambos casos (ya mencionado en el capítulo anterior), donde se lleva a cabo la oxidación es en el ánodo (+), y la reducción es en el cátodo (-).

Una vez conocidas las superficies reales del ánodo, $(A_e)_a$ y del cátodo, $(A_e)_c$ es posible conocer la intensidad de corriente I en el sistema, así como las densidades de corriente anódica, i_a y catódica, i_c .

3.3 CONFIGURACIÓN DE LOS ELECTRODOS EN UN REACTOR ELECTROQUÍMICO

En un reactor electroquímico los electrodos pueden ser colocados de dos formas diferentes dependiendo de cómo se transporte la corriente entre ellos (II-2):

- *Configuración monopolar*: Cada electrodo es conectado separadamente de la fuente de corriente manteniendo así el signo de la carga en ambas superficies.
- *Configuración bipolar*: La fuente de energía es conectada en los extremos de la celda así se logra una polarización de los electrodos intermedios.

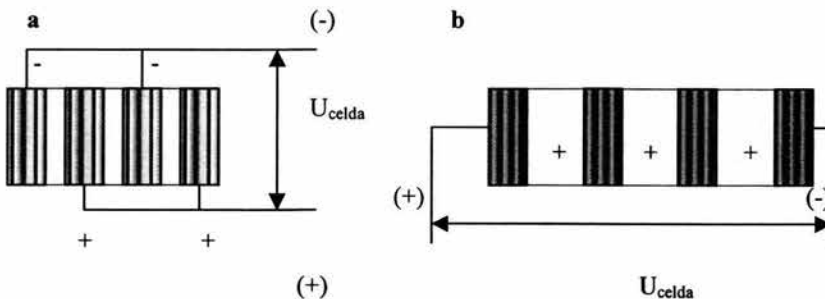


Figura III-2: Modos de conexión eléctrica a) monopolar, b) bipolar.

3.4 DIAFRAGMA ELECTROQUÍMICO.

El separador o diafragma mantiene separados los participantes de la reacción en el compartimiento catódico y/o anódico con el fin de evitar la mezcla entre ellos, de esta forma se impide que las reacciones secundarias se lleven a cabo en el electrodo de trabajo (cátodo).

Este componente es poco utilizado en reactores convencionales debido a que se incrementan los costos de construcción, de resistencias eléctricas y como consecuente, gastos de operación

3.5 CLASIFICACIÓN DE LOS REACTORES ELECTROQUÍMICOS.

Se han clasificado de dos formas, una que se relaciona con el tipo de operación y la otra de acuerdo a la geometría del electrodo.

3.5.1 TIPO DE OPERACIÓN.

Esta clasificación se asocia primordialmente con reacciones homogéneas y divide a los reactores en tres clases:

- 1) Reactor intermitente. Este tipo admite todos los reactivos al principio y los proceso según un curso predeterminado de reacción, durante el cual no se alimenta o se extrae algún material. Por lo común, el reactor tiene la forma de un tanque con o sin agitación, y se utiliza primordialmente en la producción a pequeña escala.
- 2) Reactor continuo. Los reactivos se introducen y los productos se extraen simultáneamente y en forma continua en los reactores de esta índole. El reactor puede tener la forma de un tanque, una estructura tubular o una torre, y tiene una multitud de aplicaciones en plantas a gran escala con el propósito de reducir los costes de operación y facilitar el control de la calidad del producto.
- 3) Reactor semicontinuo. A esta categoría pertenecen los reactores que no se ajustan por completo a una de las dos clases antes mencionadas. En uno de los casos,

algunos de los reactivos se cargan al principio, en tanto que los restantes se dosifican continuamente conforme se desarrolla la reacción. Otro tipo es similar al reactor intermitente, excepto que uno o más de los productos se extrae en forma continua.

3.5.2 GEOMETRIA DEL ELECTRODO.

Estos se clasifican por la geometría en la que se encuentra el electrodo, y su estado estático o dinámico dentro del reactor electroquímico.

▪ ELECTRODOS BIDIMENSIONALES

Se caracterizan particularmente por estar en forma de placas, no son recomendados para soluciones muy diluidas donde se requiere de grandes superficies de depósito y altas densidades de corriente, haciendo muy costosa la operación. Generalmente son más baratos desde el punto de vista de su diseño y construcción.

A continuación presentamos algunos ejemplos de este tipo de electrodo:

➤ ELECTRODO PLANO PARALELO E INMÓVIL

Este tipo de celda presenta placas paralelas e inmóviles, cada electrodo es separado por medio de un diafragma o membrana. Esta configuración permite que la distribución primaria de corriente sea uniforme.

La “*Celda con Espacios Capilares*” (ASHWORTH et. JASÓN, 1977) es un ejemplo de este electrodo (figura III-3). En ella las placas circulares de grafito son colocadas una sobre otra formando un cilindro vertical.

La alimentación se realiza por la parte superior y pasa a través de las placas, por los espacios capilares de 2 mm de espesor. Con este arreglo se presenta una disminución en la resistencia de la solución. Es utilizado, principalmente, en síntesis orgánica. Los problemas que presenta son de tipo mecánico, de taponamiento y de mantenimiento de los discos.

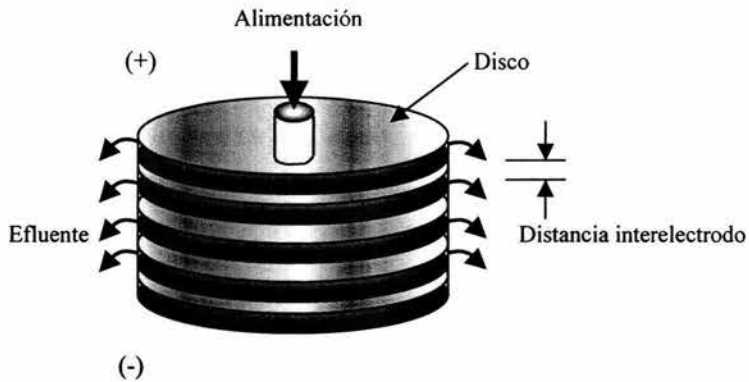


Figura III-3: Esquema simple de una *Celda de Espacios Capilares* (ASHWORTH et. JASÓN, 1977).

➤ ELECTRODO PLANO PARALELO CON PROMOTOR DE TURBULENCIA

Tiene como finalidad la transferencia de masa utilizando promotores de turbulencia químicamente inertes. Estos pueden ser fijos (rejillas plásticas, gránulos estáticos) o móviles (lecho fluidizado de gránulos).

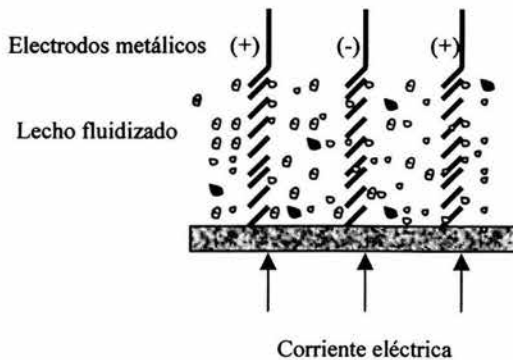


Figura III-4: Electrodo con promotores de turbulencia *Chemelec-Cell* (LOPEZ-CACICEDO, 1975).

Con el uso de estos promotores de turbulencia se reduce el diámetro de paso, provocando así regímenes turbulentos. Los electrodos con promotores móviles (figura III-4) son utilizados para la recuperación de metales en soluciones diluidas. En Gran Bretaña son conocidos como "Chemelec-Cell" (LOPEZ-CACICEDO, 1975).

➤ ELECTRODO DE TIPO FILTRO PRENSA

Estas celdas están constituidos por empalmes de electrodos compactos de compartimientos geométricos generalmente rectangulares que presentan una estructura de malla en su superficie interna, este arreglo funge como promotor de turbulencia entre el electrolito y el mismo electrodo. Son separados por una membrana.

Las principales aplicaciones son la electrodiálisis y la síntesis orgánica. Un ejemplo es el electrodo "Electrosyncell" (figura III-5) (CARLSSON et al., 1983), presenta electrodos planos con promotores de turbulencia incrementando así el coeficiente de transferencia de masa.

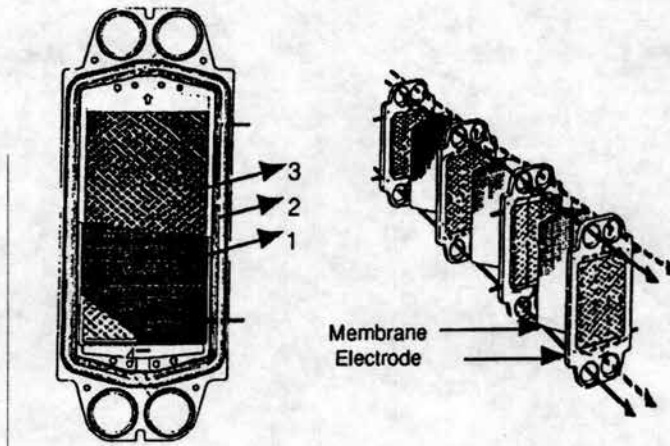


Figura III-5: Principio del electrodo de tipo filtro prensa *Electrosyncell*
 1) Electrodo, 2) Empaque, 3) Rejilla, 4) Distribuidor (CARLSSON, 1983).

➤ ELECTRODO DE SUPERFICIE EXTENDIDA

Los electrodos están constituidos por mallas metálicas enrolladas, separadas por un aislante plástico de poliéster o neopreno para evitar un corto circuito.

Un ejemplo es la celda “*Swiss-Roll-Cell*” (figura III-6) (ROBERTSON et al., 1986), comúnmente el cátodo es de acero inoxidable y el ánodo de aleaciones de titanio cubiertos por óxidos de metales preciosos.

Los electrodos se encuentran alternados y presentan un volumen no mayor a 1 ft³. Se utilizan principalmente para recuperación de metales, cerca del 80% del metal alimentado es recuperado, esto debido al incremento del área específica de transferencia en conjunción con promotores de turbulencia y tiempos de residencia grandes del electrolito en el reactor.

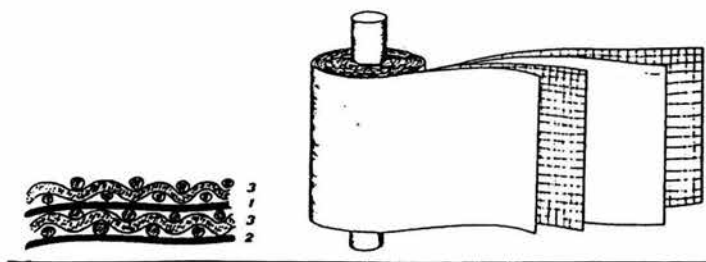


Figura III-6: Principio de la celda de superficie extendida *Swiss-Roll-Cell*.

Otra ventaja es la disminución del espacio inter-electrodo y como consecuencia una dimensión menor de la celda. Los electrodos se encuentran sumergidos en una solución de electrolito que al recibir una carga eléctrica en el ánodo el metal disuelto se deposita en la superficie del cátodo.

▪ ELECTRODOS ROTATORIOS

Se utilizan ampliamente en electro-síntesis orgánica y en la recuperación de metales proveniente de efluentes, el metal se deposita en el electrodo en forma de polvo u hojuelas.

La rotación generalmente del cátodo favorece la transferencia de masa entre el electrodo y la solución.

La celda “*Pump Cell*” presenta el mismo principio que la celda de espacios capilares d’ASHWORTH et al. (1975). Consiste de dos discos horizontales con un espacio de separación de 0.05 a 0.4 mm que sirven como electrodos (figura III-7).

Un disco se encuentra en rotación a gran velocidad proporcionando turbulencia al fluido y así mismo un efecto de bombeo al electrolito que se desaloja en forma radial a través del espacio entre los discos. La densidad de corriente admisible es cercana a 10000 A/m^2 . La celda se utilizó inicialmente para la recuperación de metales en soluciones diluidas.

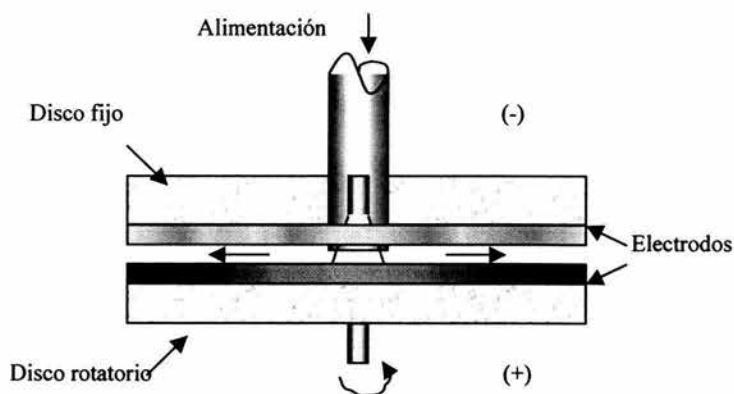


Figura III-7: Principio de una celda *Pump Cell*.

La celda “*ECO (Eco-Cell)*” proporciona un régimen turbulento debido a la rotación del cilindro interior. Este tipo de electrodo se aplica en la recuperación de metales en soluciones diluidas (HOLLAND, 1978).

La solución a tratar es alimentada a través de la celda por el espacio anular comprendido entre el cilindro horizontal que constituye el cátodo y la membrana selectiva a iones.

▪ CELDAS O ELECTRODOS DE VOLUMEN

Estos reactores presentan un electrodo constituidos por camas estáticas o semi-estáticas de partículas porosas o granulares. Otros presentan mallas o telas enrolladas alrededor de un centro metálico, también existen aquellos constituidos por espumas que en su interior contienen metales pesados.

Otra función de la parte porosa representada por el cátodo, es la de promover turbulencia con el fin de aumentar la transferencia de masa al aumentar la velocidad interna del electrolito. El cátodo puede ser fabricado de diferentes materiales, recientemente se ha utilizado grafito por su bajo costo y sus propiedades como semiconductor o también algún otro material poroso conductor o semiconductor.

Se trabaja con ellos como herramientas analíticas, celdas electrolíticas de lecho fluidizado, para electrosíntesis orgánica e inorgánica y principalmente para la remoción de metales pesados tóxicos a bajas concentraciones en efluentes y corrientes de proceso.

En el caso de contar con un lecho fluidizado para depósito de metales, las partículas generalmente son de un tamaño pequeño (en el intervalo de 1 a 5 mm de diámetro). En ellas se realiza el depósito, es decir, al final de la electro-deposición estas partículas presentarán una capa del metal que se está recuperando. Comparando el electrodo tradicional de placas (de dos dimensiones) con el electrodo poroso (de tres dimensiones) se obtendrán áreas específicas muy superiores.

Un electrodo tridimensional tiene una superficie muy grande por unidad de volumen del reactor, esta propiedad incrementa la transferencia total y consecuentemente se obtienen concentraciones finales del metal muy bajas y/o una alta selectividad con respecto a la separación del metal.

3.6 ELECTRODO POROSO PERCOLADO (E.P.P.).

Los electrodos porosos percolados como ya se menciona, pertenecen a las celdas o electrodos de volumen; están constituidos de forma general por mayas metálicas, de un lecho de partículas granulares formando una estructura porosa (COEURET 1974, 1976 a,

1976 b, 1977; OLIVE, 1978; GAUNAND, 1977; RATEL, 1987; RIGAL, 1991; GARFIAS, 1997), proporcionando una superficie específica importante a través de la cual circula la solución de electrolito a tratar.

Esta superficie volumétrica en contacto con una alimentación de corriente eléctrica forma el cátodo ó el ánodo de un reactor electroquímico. En el caso de recuperación de metales pesados contenidos en efluentes industriales, es en el cátodo donde se recupera el metal en la solución

Las principales ventajas de un "E.P.P." son las siguientes:

- Una gran área de interfase metal-solución por unidad de volumen de electrodo debido a las características granulares. Esta superficie de intercambio proporcionada por un E.P.P. es alrededor de 500 veces más grande en comparación con una celda de placas (COEURET et STORCK, 1984).
- Una mayor transferencia de materia entre los gránulos y la solución debido a la circulación forzada del electrolito a través del electrodo.
- Posibilidad de operación continua cuando los sólidos porosos se encuentran fluidizados, transportados o pulsados.

Los principales problemas encontrados en la utilización de este tipo de reactores son los siguientes:

- El taponamiento progresivo del lecho fijo utilizado en la recuperación de metales. Este tipo de problema no se presenta en el caso de recuperación de mercurio.
- La correcta distribución de potencial en el electrodo de lecho fijo, a fin que la reacción de interés sea la que se lleve a cabo (selectividad del reactor).

3.6.1 DIFERENTES TIPOS DE E.P.P.

Los E.P.P. difieren unos de otros por una parte en la forma de contacto entre la fase sólida y líquida, y por otra parte, la posición relativa de su configuración eléctrica con respecto a la alimentación.

Con lo que respecta a esta última, las posiciones relativas del cátodo y el ánodo determinan la orientación del campo eléctrico y por ende la ubicación de la alimentación. Se presentan dos casos:

- Electrodo de configuración axial, donde el campo eléctrico es paralelo a la alimentación de electrolito.
- Electrodo de configuración radial, donde el campo es perpendicular al sentido de alimentación. Este es el caso de una geometría cilíndrica.

A continuación presentamos los diferentes tipos de E.P.P.:

➤ ELECTRODO POROSO PERCOLADO DE LECHO FIJO

Este electrodo está constituido de gránulos conductores en contacto permanente entre ellos (figura III-8).

El mayor inconveniente de este tipo de reactores es que opera en forma discontinua, por otra parte su funcionamiento con soluciones diluidas es muy aceptable.

Los electrodos de configuración axial son más simples desde el punto de vista teórico (COEURET, 1974; TRAINHAM et NEWMAN, 1977; COEURET et PAULIN, 1988; GARFIAS, 1997). Debido a esta configuración, la caída de potencial eléctrico a través de la fase líquida es mayor, repercutiendo directamente en la selectividad del reactor.

De esta forma este tipo de E.P.P. no permite obtener rendimientos elevados. Los electrodos de configuración radial son más complejos desde el punto de vista teórico (FEDKIW, 1981 b; FOUCHER, 1994; GARFIAS, 1997), la caída de potencial eléctrico es menor, esto se asocia con un rendimiento mayor debido a la selectividad de la reacción.

Esta configuración permite obtener dos alternativas de arreglo de los electrodos: el ánodo ubicado externamente (figura III-9a) e internamente (figura III-9b).

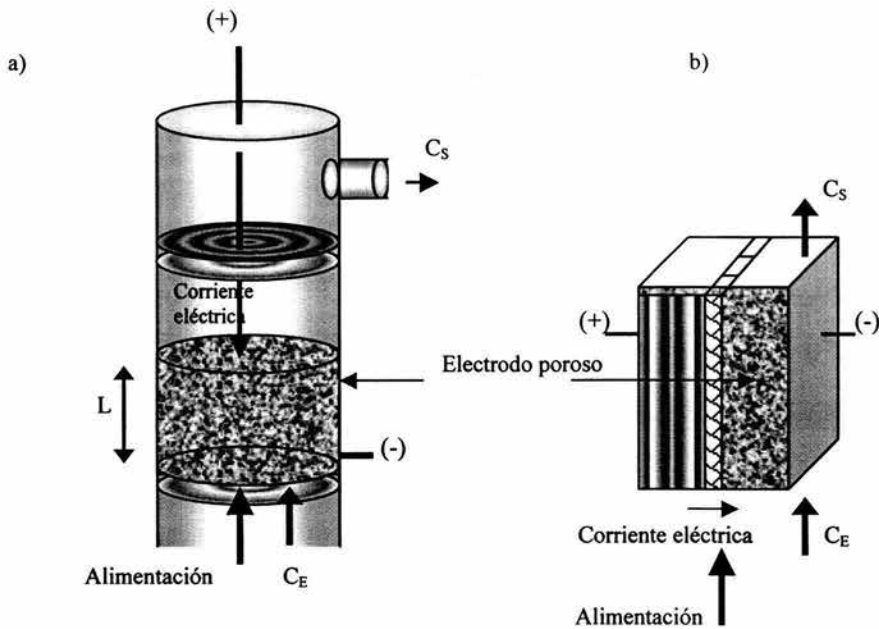


Figura III-8: Configuración axial (a) y radial (b) de un E.P.P. de lecho fijo.

Las aplicaciones más prácticas de los electrodos de lecho fijo son las celdas que a continuación se describen:

- En 1972, BENNION-NEWMAN propusieron la “Celda de Concentración” para la recuperación de iones metálicos en soluciones diluidas. Esta celda está constituida por dos lechos idénticos de carbón poroso o grafito en configuración axial que constituyen el ánodo y el cátodo (figura III-10).

La solución atraviesa ambos lechos, en el compartimiento catódico el metal es depositado en los poros del lecho, como consecuencia la concentración de la solución empleada disminuye.

Una vez que en los poros del cátodo se ha depositado suficiente metal, la celda rota 180° y la polaridad de los electrodos se invierte. Ahora el cátodo conteniendo el metal recuperado fungirá como ánodo y los iones metálicos

pasarán a la solución que se desea concentrar hasta que el electrodo de grafito vuelve a su estado inicial.

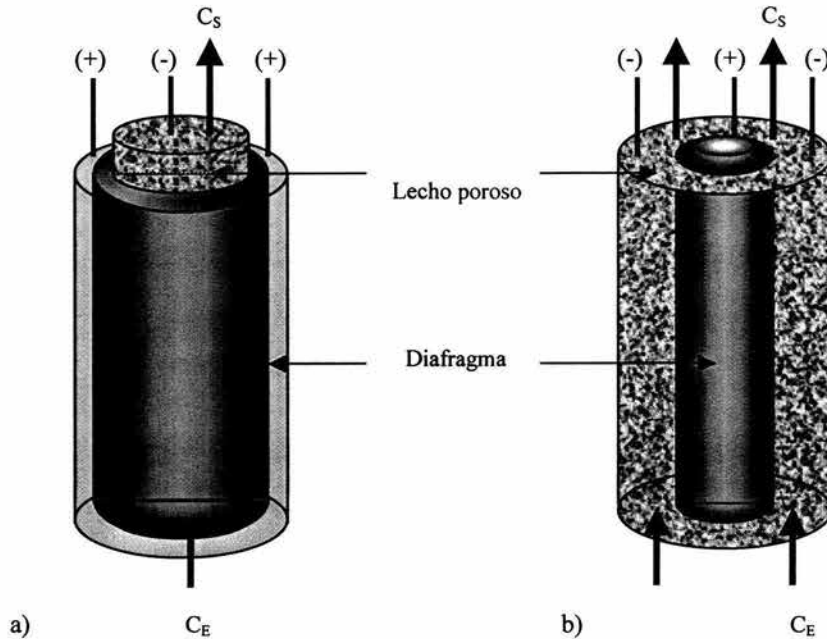


Figura III-9: Electrodo de configuración radial con ánodo externo (a) e interno (b).

- Una utilización más práctica es la celda "Enviro-Cell" (KREYSA,1978). Esta trabaja con un flujo paralelo y un electrodo percolado vertical, la celda está constituida por un ánodo de grafito y un lecho granular del mismo material, éste actúa como electrodo de trabajo y se encuentra separado del ánodo por un diafragma.

Esta celda se utiliza en la recuperación de metales diluidos contenidos en efluentes. El incremento en la recuperación en este tipo de celda es debido a la configuración de los electrodos y a que la circulación del electrolito es perpendicular a la circulación de corriente eléctrica (figura III-11).

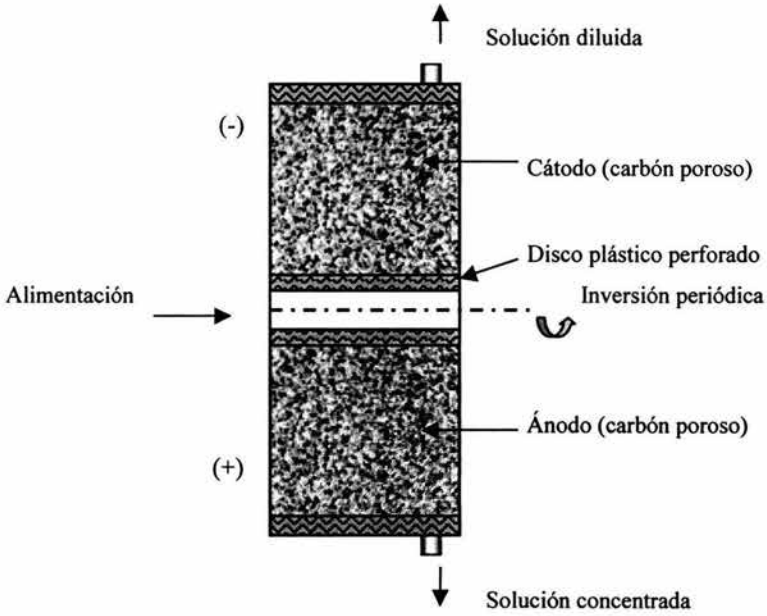


Figura III-10: Principio de una Celda de Concentración (BENNION-NEWMAN, 1972).

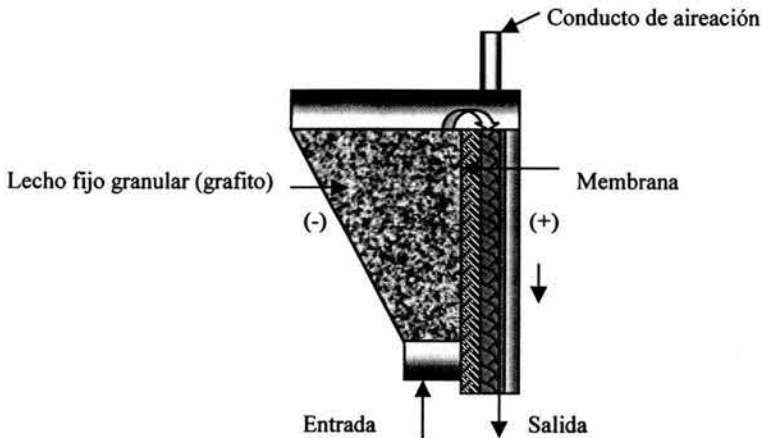


Figura III-11: Principio de la celda Enviro-Cell (KREYSA, 1978).

➤ ELECTRODO POROSO PERCOLADO DE LECHO FLUIDIZADO

Los electrodos porosos de lecho fluidizado presentan partículas en fase sólida en movimiento, lo que permite un funcionamiento en continuo y como consecuencia mayor tiempo de operación.

Sin embargo en este tipo de electrodos la eficiencia se ve disminuida debido a la dificultad de la conductividad eléctrica en la fase dispersa.

Para un determinado electrolito, el E.P.P. de lecho fluidizado opera a una intensidad de corriente de electrólisis menor que el observado en un E.P.P. de lecho fijo para una velocidad de alimentación mayor a la velocidad mínima de fluidización U_{mf} (figura III-12), constituidos ambos electrodos de la misma cantidad de gránulos metálicos (COEURET, 1977). Así la corriente de electrólisis disminuye cuando se alcanza la U_{mf} .

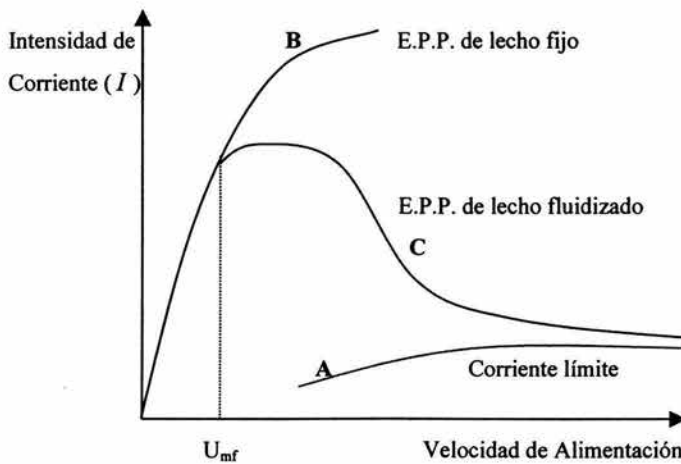


Figura III-12: Comparación de corrientes de electrólisis para E.P.P. de lecho fijo y fluidizado (COEURET, 1977).

La curva *A* describe la variación de la corriente límite de difusión en función de la velocidad de alimentación del electrolito para partículas activas. La curva *B* representa la misma variación de intensidad de corriente para un lecho fijo de partículas activas. La curva *C* muestra la variación de corriente límite de difusión en función de la velocidad de alimentación para un lecho fluidizado.

Los electrodos porosos de lecho fluidizado tienen diversas aplicaciones como son en pilas de combustible, síntesis de oxígeno, flotación de minerales, electrosíntesis orgánica, pero principalmente son utilizados en metalurgia extractiva.

Un ejemplo de este tipo de celdas se muestra en la figura III-13, el cual presenta una configuración rectangular (COEURET, 1980). Debido a la movilidad de la matriz dispersa del electrodo, es posible la alimentación en continuo y es utilizado para fines de recuperación de metales.

Las partículas son extraídas de la celda recubiertas del metal que se está recuperando así mismo se introducen nuevas partículas para que el depósito sea continuo.

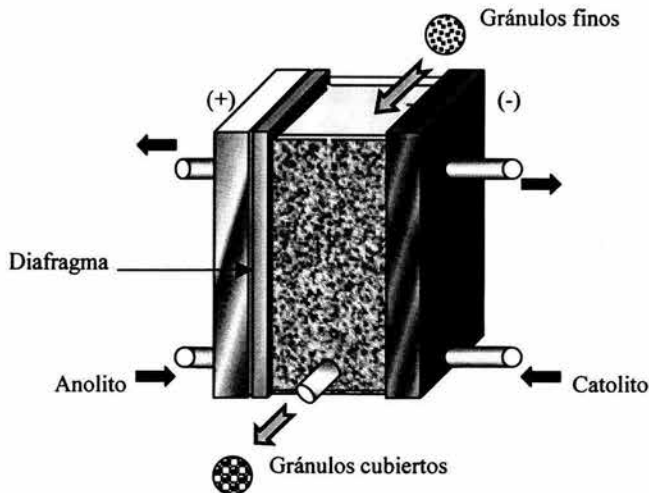


Figura III-13: Celda de electrodo fluidizado de configuración rectangular.

La figura III-14 representa el principio del electrodo de lecho fluidizado de configuración cilíndrica en el proceso AKSO (VAN DER HEIDEN, 1978), para una solución diluida (concentración menor a 100 ppm de iones en solución).

Es un sistema tecnológicamente más complicado debido a la multiplicación de la alimentación de corriente. Este dispositivo es empleado para distribuir uniformemente el potencial tanto en la fase sólida como en la fase líquida obteniendo así una mayor selectividad en la reacción.

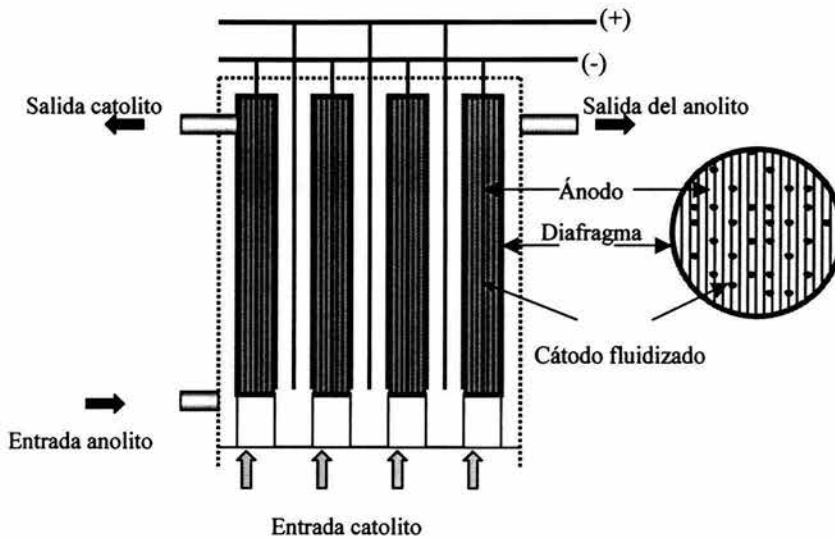


Figura III-14: Celda de electrodo fluidizado de configuración cilíndrica

Una variante del electrodo de lecho fluidizado es el electrodo de lecho circulante (COEURET et STORCK, 1984), el cual está constituido de dos fases: una ascendente y otra descendente separadas por un diafragma (figura III-15).

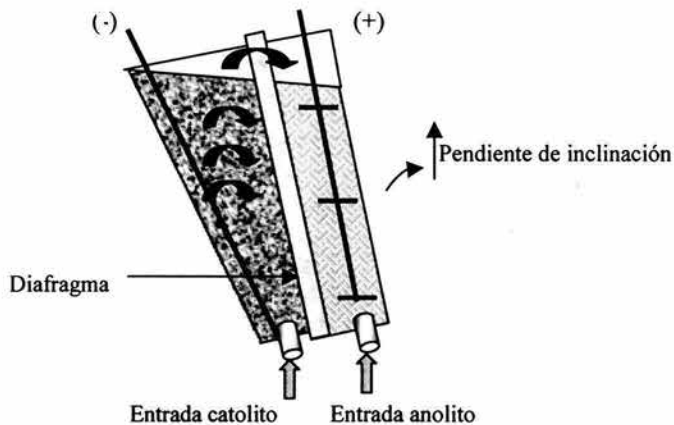


Figura III-15: Esquema de un electrodo de lecho circulante.

➤ ELECTRODO POROSO PERCOLADO DE LECHO DE TRANSPORTE

El electrodo de lecho de transporte es una combinación entre dos tipos de electrodos (figura III-16). Por una parte la circulación continua de lecho permite la recuperación y regeneración de los gránulos. Por otra parte, el contacto entre partículas asume el comportamiento de un lecho fluidizado. El desarrollo de este tipo de electrodo fue presentado por BENZINA y LACOSTE, 1992.

El reactor está compuesto de un lecho de gránulos que se desplazan por gravedad a través de un conducto espiral donde desembocan a un tornillo sin fin que los regresa nuevamente a la entrada del reactor. Los gránulos son reciclados y reutilizados, caracterizando la operación continua.

➤ ELECTRODO POROSO PERCOLADO PULSADO (E3P)

El electrodo poroso percolado de flujo pulsado (E3P) reduce los inconvenientes de la caída de potencial entre la fase líquida y las partículas del lecho. El reactor pone en movimiento el fluido de alimentación y la matriz granular mediante impulsos los cuales presentan una frecuencia y amplitud determinadas.

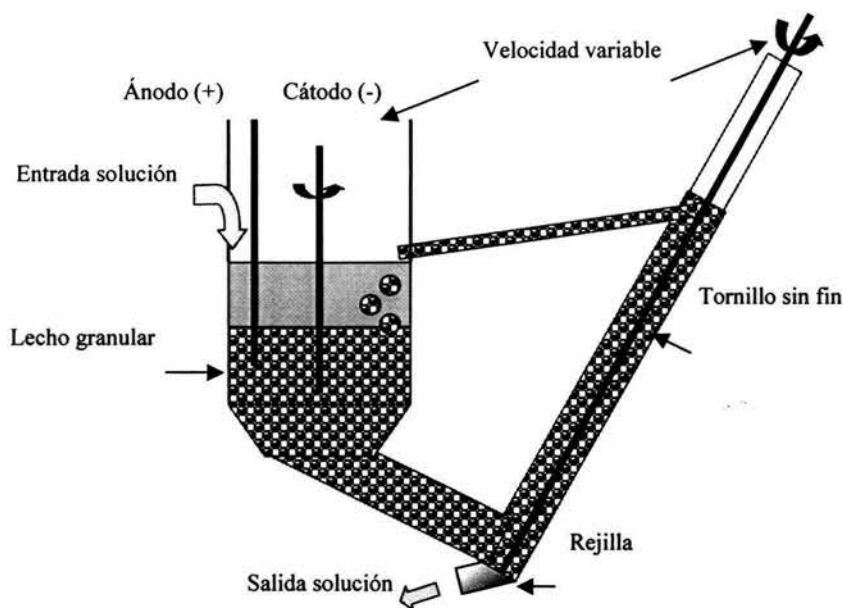


Figura III-16: Esquema de un electrodo granular de lecho de transporte (BENZINA-LACOSTE, 1992).

El reactor es una columna pulsada basando su comportamiento en la transferencia de masa. Durante la pulsación existen una fracción de tiempo en la cual las partículas permanecen ya sea suspendidas o en movimiento, provocando así, la dislocación del lecho que es una ventaja del lecho fluidizado sobre el lecho fijo porque se evita el taponamiento de la matriz granular. La pulsación se logra mediante un dispositivo mecánico o neumático los cuales son descritos a continuación:

- *Pulsación mecánica.* La desestabilización es provocada por un sistema que presenta una biela, la cual se traduce en una pulsación de tipo sinusoidal. La figura II-17 muestra el desplazamiento de un cilindro de igual diámetro que el cilindro del reactor.
- *Pulsación neumática.* Los reactores electroquímicos de nueva generación (E3P Ø 300, 600 comercializados por Martineau Industries), la alimentación

pulsada es debida a un sistema neumático constituido por un pistón, una membrana de elastómero deformable y un equipo de aire comprimido (figura III-18).

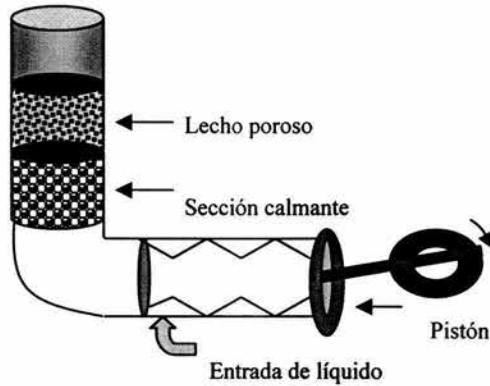


Figura III-17: Sistema de pulsación mecánica.

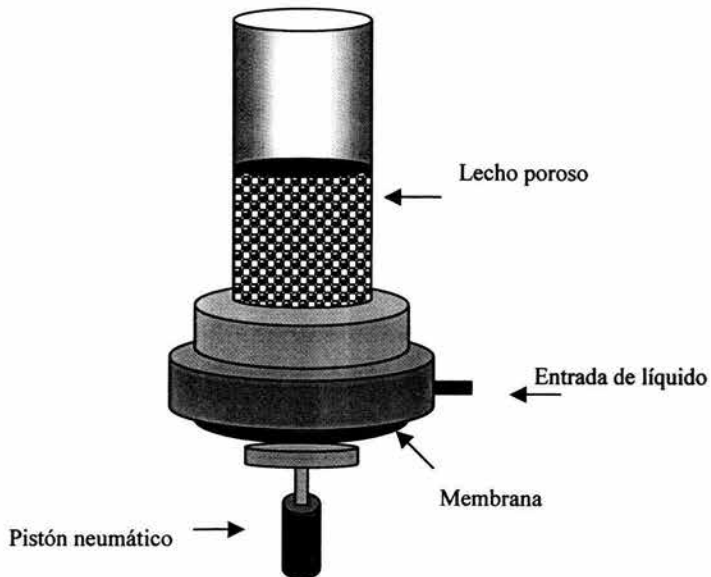


Figura III-18: Sistema de pulsación neumática.

3.6.2 USOS Y APLICACIONES DE LOS E3P

Las deficiencias existentes en los reactores que operan hoy en día conducen a una conversión incompleta de la materia base y trae como consecuencia la formación de subproductos no deseados.

Estos subproductos incrementan intensamente las etapas de separación y reciclaje, acompañados de mayores gastos de energía para obtener el producto de interés.

Los E3P fueron creados para reducir lo más posible estas deficiencias, haciéndolos equipos económicos y eficientes.

Sus principales aplicaciones se encuentran en la recuperación de metales pesados (zinc, cobre, oro, plata, cromo, entre otros).

Se utilizan en la destrucción de sustancias tóxicas contenidas en los efluentes, por ejemplo agroquímicos, a través de oxidación y reducción parcial de estos compuestos.

Actualmente se utiliza mucho en tratamiento de soluciones de metales valiosos como lo es la plata en la industria de la fotografía o el oro en la industria de la joyería.

3.6.3 VENTAJAS DE LOS E3P

En los reactores electroquímicos, la transferencia de masa entre un fluido y los electrodos se incrementa a medida que la superficie de intercambio presenta un área mayor, el electrodo de volumen, hasta hoy día, es el que mejor cumple con este requisito debido a que se trabaja en tres dimensiones.

La forma compacta de este reactor puede reducir la caída de potencial a medida que se reduce la distancia a través de la cual la corriente fluye.

Permite una operación con un mínimo de reacciones secundarias, debido a que el control de la reacción principal es proporcionado por el potencial específico de cada proceso.

Pueden utilizarse disoluciones de baja concentración, obteniéndose altos rendimientos, destrucción de sustancias tóxicas orgánicas e inorgánicas dependiendo el proceso.

3.6.4 DESVENTAJAS DE LOS E3P

La rapidez de reacción puede ser lenta, por lo que es recomendable en este tipo de equipos, el uso de tiempos de residencia hidráulica lo suficientemente altos para permitir la conversión deseada.

La elección de la geometría del electrodo está en función del procedimiento electroquímico propio del proceso.

3.7 CONCLUSIONES

Con el continuo avance de la tecnología electroquímica se han requerido conocimientos multidisciplinarios, ya sean teóricos o heurísticos, para el desarrollo, construcción, arranque, y optimización de los reactores electroquímicos, que gracias a estos, los procesos químicos se han visto beneficiados en muchos aspectos, como:

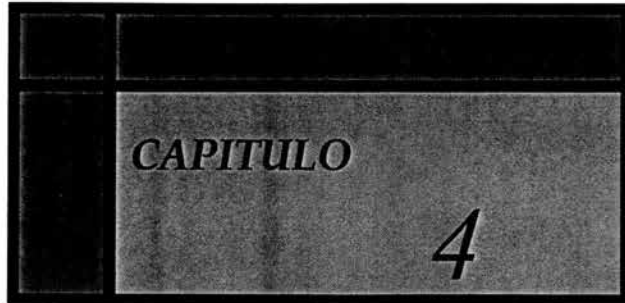
- Ahorro en costos de procesos.
- Reducción de consumo de agua y energía.
- Cumplimiento de la leyes ambientales.
- Mejoramiento de la calidad de los productos.
- Mejora de la salud del bienestar del personal.
- Mejor imagen con clientes y el entorno.

Además actualmente tal desarrollo se puede constatar en las diversas áreas donde estos equipos son utilizados, como son:

- a) Tratamiento de efluentes.
- b) Electrodeposición de metales.
- c) Generación de energía de una forma más limpia.
- d) Recuperación de reactivos en soluciones saturadas, ácidos y bases a partir de sales.
- e) Remoción de metales.

- f) Síntesis de compuestos en forma selectiva y limpia.
- g) Generación de compuestos tóxicos o peligrosos, entre otras.

Este arduo trabajo de investigación a conducido al desarrollo de los electrodos porosos percolados pulsados (E3P) cuyas características son relevantemente superiores tanto a los reactores de electrodos bidimensionales como a sus similares sin un sistema de pulsación. Todo esto con la finalidad de lograr los mejores rendimientos en la recuperación de metales en soluciones diluidas.



**DESCRIPCIÓN DEL
REACTOR E3P DE
CONFIGURACIÓN AXIAL**

CAPITULO 4 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR E3P DE CONFIGURACIÓN AXIAL

4.1 INTRODUCCIÓN

El reactor químico es la parte principal del proceso de producción. Los fenómenos involucrados son: el transporte de carga, el transporte de materia por difusión y por convección, y las reacciones químicas en los electrodos. Además, si las reacciones son exotérmicas o endotérmicas, cuando se utiliza una intensidad de corriente alta, es necesario considerar el transporte térmico.

Los sistemas electroquímicos están íntimamente relacionados tanto con la transferencia de materia, como con los mecanismos de reacción en los electrodos.

Estos fenómenos deben ser manipulados para que los reactivos alcancen las condiciones óptimas de reacción y que los subproductos indeseados se formen en una proporción mínima al igual que la materia base que no cumplió con su cometido sea recuperada del producto deseado.

Aunque el reactor en sí mismo es solamente una parte pequeña del proceso total, el funcionamiento de este determina en gran medida la cantidad de equipo auxiliar necesario en la operación.

El funcionamiento del reactor se expresa en términos de la conversión y de la selectividad. La conversión indica la cantidad de reactivo que se convierte, mientras que la selectividad indica qué fracción del reactivo convertido constituye el producto deseado. Un reactor ideal proporcionará 100% de conversión y 100% de selectividad.

Las desviaciones de un comportamiento ideal son causadas por limitaciones tanto en la conversión como en la selectividad y estas a su vez son funciones de la cinética de reacción, el equilibrio termodinámico, y el transporte térmico y de masa.

4.2 EL REACTOR ELECTROQUÍMICO DE ELECTRODO POROSO PERCOLADO PULSADO (E3P) DE CONFIGURACIÓN AXIAL

Este tipo de reactor fue construido como parte del proyecto de Tesis “Diseño y construcción de un electrodo de volumen y su aplicación en la recuperación del Zinc”, por Jorge López Rodríguez (2002).

El reactor presenta un aumento considerable en el área de transferencia de los electrodos y electrolito con respecto a un equipo que utiliza electrodos convencionales bidimensionales, debido a que se obliga al fluido electrolítico a pasar a través de la cama empacada incrementando así la transferencia de masa.

La gran área superficial de la cama permite que se le apliquen al equipo bajas densidades de corriente al encontrarse en condiciones cercanas al equilibrio, como consecuencia, se puede alcanzar en el equipo una gran selectividad con respecto a la remoción del material que nos interesa recuperar permitiendo la operación con soluciones de baja concentración.

Estos electrodos de volumen poseen tanto las ventajas de un electrodo fijo (alta productividad), como las de un lecho fluidizado (trabajo sin riesgo de taponamiento), dado que pone en movimiento la matriz conductora (electrodo) durante una fracción de tiempo (dislocándola y dejando a las partículas en suspensión un pequeño periodo), permitiendo que en la otra fracción permanezca fija.

El reactor aprovecha el concepto de columna pulsada, utilizado en otros procesos químicos, tales como la extracción líquido-líquido o la transferencia de calor, en los cuales el líquido que escurre permanentemente es movido periódicamente, a una frecuencia y amplitud fijas.

Así, el principio de los E3P radica en la existencia de una componente periódica de media cero con respecto a la velocidad media del fluido, lo que permita tener velocidades del fluido negativas y positivas. Fenómeno que puede lograrse por medio de la pulsación mecánica o de la pulsación neumática.

4.2.1 CLASIFICACIÓN

Existen muchas y muy variadas geometrías para construir un reactor electroquímico las cuales han sido descritas a profundidad anteriormente en el capítulo 3. Por nombrar algunas, celdas con electrodos planos paralelos, ya sean fijos ó con promotores de turbulencia, celdas tipo prensa, o bien, celdas con electrodo poroso, etc.

El E3P se encuentra clasificado dentro de los reactores de electrodo de tres dimensiones o de volumen el cual presenta una alimentación continua pulsada por un sistema neumático.

En una etapa temprana de la operación, el medio presenta una resistencia eléctrica mayor debido a que el medio granular no presenta depósito metálico sobre su superficie pero una vez comenzando esta operación, el efecto de resistencia se invierte.

4.2.2 DESCRIPCIÓN DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

El electrodo poroso percolado pulsado de configuración axial cuenta principalmente con cuatro secciones.

▪ LA CELDA CILÍNDRICA PRINCIPAL

La celda (figura IV-1) se compone de un elemento cilíndrico transparente, de acrílico cristal, el cual permite observar el comportamiento del cátodo granular que se encontrará en su interior, así como la evolución de la matriz de partículas durante la reacción electroquímica.

En su base se encuentra una placa de acrílico perforada cubierta por tela tipo mosquitero de fibra de vidrio, lo anterior se emplea como un filtro de partículas provenientes del lecho granular o de fuentes externas como contaminantes en el fluido de alimentación.

Esta rejilla también actúa como un promotor de turbulencia previo al lecho granular, asegura que la alimentación del fluido sea homogénea y es la pieza de unión entre la celda principal y el sistema de soporte.

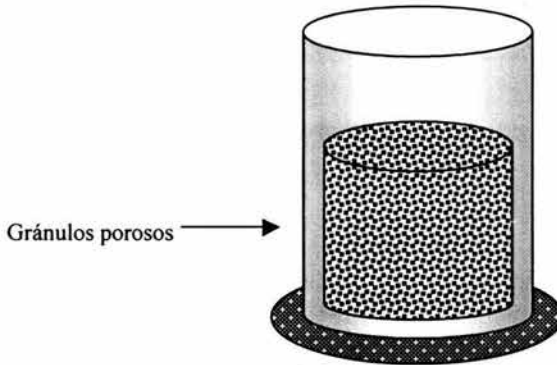


Figura IV-1: La celda cilíndrica.

▪ EL SISTEMA DE PULSACIÓN NEUMÁTICA

Este sistema se compone de un pistón neumático alimentado por aire a presión proveniente de un compresor de aire, el pistón golpea una membrana deformable de neopreno, capaz de soportar las condiciones de operación y poder desplazar un volumen de líquido determinado.

La membrana está ubicada entre dos empaques también de neopreno, posteriormente dos bridas unidas a presión por medio de tornillos de acero inoxidable con sus respectivas tuercas y arandelas de presión (figura IV-2).

Tanto la frecuencia, la amplitud de pulsación del pistón a , como la presión entregada por el compresor a este último, son variables que deben ser fijadas, para ello se ha recurrido a información de condiciones de operación experimentales llevadas a cabo con este tipo de reactores.

Estos datos indican que la frecuencia debe encontrarse en el intervalo de 0 a 0.6 Hz, y que la amplitud puede ser fijada entre 2 y 10 cm para este tipo de celda electroquímica (GARFIAS, 1997).

La frecuencia, la amplitud de pulsación y la presión entregada por el compresor son parámetros regulados por medio de un dispositivo mecánico, un dispositivo magnético y un controlador de presión respectivamente, propios del sistema neumático.

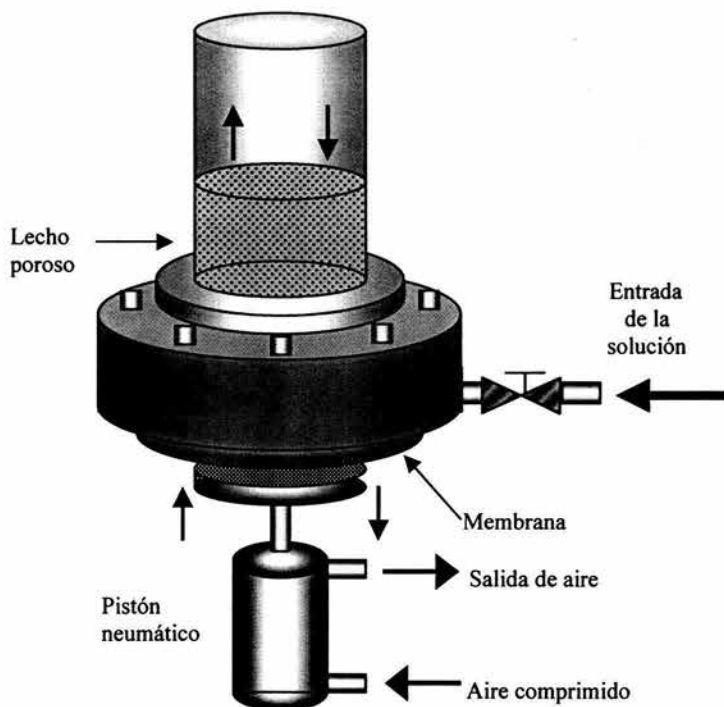


Figura IV-2: El Sistema de pulsación.

▪ EL SISTEMA DE ALIMENTACIÓN

El sistema de alimentación (figura IV-3), se compone de un tanque de polietileno de 200 L de capacidad, una bomba peristáltica con regulador de flujo de líquido, esta se acopla a un tubo de PVC el cual se une a la brida superior del sistema de soporte.

La bomba permite introducir o extraer el fluido de la celda.

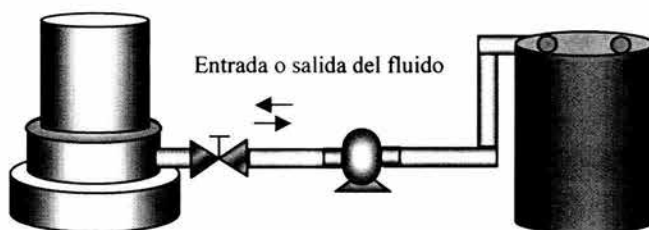


Figura IV-3: El sistema de alimentación.

▪ **EL SISTEMA DE REACCIÓN ELECTROQUÍMICA**

Este sistema está constituido básicamente por los electrodos que incluyen al lecho granular donde se desea depositar metales sobre su superficie cuando la celda esté en operación (figura IV-4). La mayoría de los reactores E3P utiliza pequeñas partículas esféricas, las cuales están en el interior del reactor y forman la cama empacada o el lecho fluidizado.

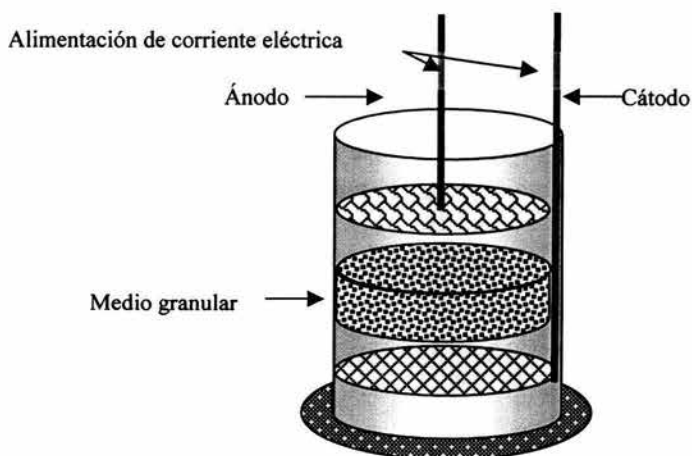


Figura IV-4: Los electrodos y el medio granular.

Un primer ánodo a probar en este reactor está integrado por una malla de acero inoxidable recubierta de una aleación denominada DOX® y comercializada por la compañía ATA de

México® (Pat. de Ximénez Caballero). Esta aleación es a base de níquel-cobalto-boro, este material presenta propiedades catalíticas para la disminución de producción de oxígeno, así la reacción puede ser más eficiente.

Esta malla se colocara dentro de la columna cilíndrica principal, en la parte superior. Presenta un diámetro menor a 25.4 cm, esto le permite tener movilidad para poder colocarlo a una distancia variable del cátodo y reducir las resistencias del medio. Debido a esta ventaja en el diseño, se pueden realizar estudios variando la distancia entre electrodos.

De igual forma, el otro ánodo a probar es una malla de acero inoxidable con un recubrimiento de oxido de Titanio y oxido de Rutenio e iridio, de las misma dimensiones que la malla anterior y se colocara de la misma manera.

El cátodo está constituido totalmente de acero inoxidable. Este presenta una forma anular y en su interior una malla de 2.5 mm de separación entre los hilos, lo cual no permite que partículas con diámetro mayor a esta abertura pasen a través de ella.

Su diámetro es aproximadamente de 25.4 cm, esto implica que permanezca fijo durante la operación de la celda y se encuentra en la parte inferior de la columna principal. El lecho de depósito granular de la celda será de grafito y coque de petróleo, cuyo diámetro de partícula promedio es de 3 mm, este permanece en contacto con el cátodo, es decir se encuentra en la parte intermedia de la columna.

4.2.3 DESCRIPCIÓN DE LA FASE LÍQUIDA

El estudio de la fase líquida que atraviesa el medio granular es una parte esencial dentro del diseño de la celda, esto debido a que la eficiencia de la misma, depende en gran medida de las condiciones hidráulicas del fluido al atravesar el medio poroso. Por tal motivo se han desarrollado y estudiado modelos matemáticos que puedan describir su comportamiento.

Por lo anterior, a continuación se presentan las bases de diseño para la fase líquida, así como más adelante para la fase sólida (GARFIAS 2004).

▪ **VOLUMEN DE LÍQUIDO DESPLAZADO POR EL IMPULSO DEL PISTÓN**

Como primer caso de estudio de la fase líquida es necesario conocer el volumen de líquido desplazado durante la operación del pistón. Este estudio se puede derivar a partir de:

- Deformación de la membrana
- Mediciones del volumen de líquido desplazado

El sistema de pulsación lo constituye un pistón que presenta un disco sólido en la parte superior de diámetro D_d , este deforma una membrana de diámetro D_m . El desplazamiento del pistón es medido y denotado como h_{dp} .

Esta medida se realiza desde la posición máxima de deformación de la membrana hasta la deformación mínima (el estudio teórico de la forma geométrica de la membrana se asemeja a la de un cono truncado) (figura IV-5). El desplazamiento máximo de la membrana es 2λ . El volumen desplazado de líquido desde la posición de referencia está dado por:

$$V_L = \frac{\pi}{12} \lambda (D_m^2 + D_m D_d + D_d^2) \quad \dots(4-1)$$

El volumen de líquido desplazado en la columna debido a la amplitud de pulsación a es:

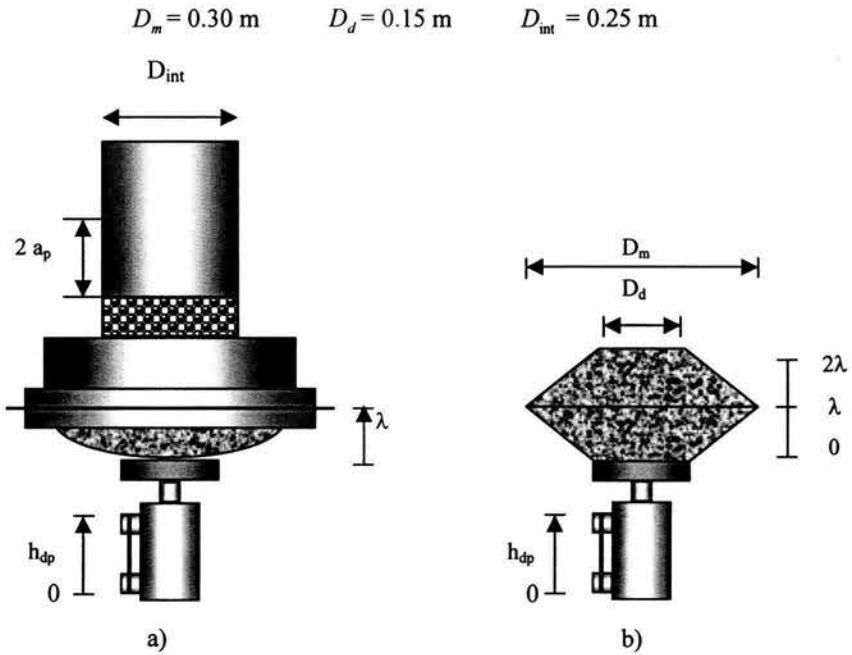
$$V_L = \frac{\pi}{2} D_{int}^2 a_p \quad \dots(4-2)$$

Donde D_{int} describe el diámetro de la columna.

A partir de la ecuación (4-1) y (4-2) se obtiene la amplitud de la pulsación a partir de las características geométricas del sistema de pulsación, del desplazamiento del pistón y del diámetro de la columna,

$$a_p = \frac{h_{dp}}{6D_{int}^2} (D_m^2 + D_m D_d + D_d^2) \quad \dots(4-3)$$

Para la celda se cuenta con las siguiente dimensiones:



Desplazamiento del pistón: $0 < h_{dp} \leq 2\lambda$

Figura IV-5: Deformación de la membrana

a) Caso real, b) Caso teórico (Cono truncado).

▪ **VELOCIDAD DE ASCENSO Y DESCENSO DEL FLUIDO DURANTE LA PULSACIÓN**

Para poder conocer esta velocidad es necesario analizar las condiciones de aceleración y desaceleración del pistón, este proporciona un desplazamiento instantáneo de líquido $z_L = f(t)$ en la columna. Este análisis es realizado durante los dos lapsos de tiempo que comprende del periodo T , así se tiene que:

en el ascenso,

$$z_L^*(t) = -a_p + \frac{2a_p}{T/2}t = -a_p + 4a_p ft \quad (0 < t \leq T/2) \quad \dots(4-4)$$

en el descenso,

$$z_L^-(t) = -a_p - \frac{2a_p}{T/2} \left(t - \frac{T}{2} \right) = a_p - 4a_p f \left(t - \frac{T}{2} \right) \quad (T/2 < t \leq T) \quad \dots(4-5)$$

Cuando se derivan ambas ecuaciones con respecto al tiempo t , se obtienen dos valores de velocidades correspondientes a los lapsos del periodo T :

en el ascenso,

$$U^+ = \frac{dz_L^+(t)}{dt} = 4a_p f \quad (0 < t \leq T/2) \quad \dots(4-6)$$

en el descenso,

$$|U^-| = \frac{dz_L^-(t)}{dt} = -4a_p f \quad (T/2 < t \leq T) \quad \dots(4-7)$$

El periodo de pulsación ha sido simplificado por la presencia de dos velocidades U^+ y U^- constantes, durante lapsos iguales del periodo T .

Estas velocidades son afectadas por la velocidad de alimentación U_0 , que es proporcionada por medio de la bomba, esta relaciona el caudal Q_0 , y el área transversal de la celda que es función de su diámetro interno, D_{int} :

$$U_0 = \frac{4Q_0}{\pi D_{int}^2} \quad \dots(4-8)$$

Se obtienen así las siguientes ecuaciones:

en el ascenso,

$$U^+ = U_0 + 4a_p f \quad (0 < t \leq T/2) \quad \dots(4-9)$$

en el descenso,

$$|U^-| = U_0 - 4a_p f \quad (T/2 < t \leq T) \quad \dots(4-10)$$

El movimiento del líquido está dado por:

en el ascenso,

$$z_L^+(t) = -a_p + (4a_p f + U_0)(t) \quad \dots(4-11)$$

en el descenso,

$$z_L^-(t) = a_p + (-4a_p f + U_0) \left(t - \frac{T}{2} \right) \quad \dots(4-12)$$

4.2.4 DESCRIPCIÓN DE LA FASE SÓLIDA

Este medio permite aumentar la superficie específica del electrodo, S_p (superficie de intercambio ofrecida por unidad de volumen de electrodo) además de que produce un aumento en la turbulencia que favorece la transferencia de materia.

La superficie específica, S_p , en el caso de un electrodo constituido de gránulos conductores esféricos está dada por:

$$S_p = \frac{S_g}{V_{lecho}} = \frac{S_g}{V_g (1-\varepsilon)^{-1}} = \frac{N \pi d_p^2}{N \frac{\pi}{6} d_p^3 (1-\varepsilon)^{-1}} = (1-\varepsilon) \frac{6}{d_p} \quad \dots(4-13)$$

En la tabla 1, se presentan los valores de la superficie específica y la porosidad del electrodo para diferentes tipos de gránulos.

| Tipo de gránulo | Superficie Específica S_p (m ² /m ³) | Porosidad ε |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Gránulos esféricos $0.2 < d_p < 1$ mm | 3600 – 18000 | 0.40 (lecho fijo) |
| Gránulos no esféricos (carbón-grafito) | 900 – 1500 | 0.40 – 0.45 (lecho fijo) |
| Espuma metálica | 3500 – 9000 | 0.97-0.98 |
| Malla metálica micro | 500 – 10000 | 0.90 |

Tabla 1: Área específica y porosidad para diferentes gránulos (Coeuret y Storck, 1984).

Como nuestro electrodo esta constituido por gránulos, la superficie de este se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$S_c = \frac{\pi}{4} D_{int}^2 [6(1-\varepsilon)] \quad \dots(4-14)$$

▪ LA ZONA GRANULAR

En la expansión de un lecho de partículas participa la velocidad de alimentación del fluido. Cuando dicha velocidad es grande el lecho de partículas compacto alcanza un punto crítico en el cual estas se desestabilizan. La velocidad a la cual comienza este fenómeno se denomina velocidad mínima de fluidización U_{mf} y por consecuencia se considera que la desestabilización comienza cuando $U > U_{mf}$.

La U_{mf} depende de muchas variables y puede ser calculada mediante la correlación para partículas esféricas de RIBA et al. (1978),

$$Re_{mf} = 0.0154 Ga^{0.66} Mv^{0.7} \quad 10 < Re_{mf} < 1000 \quad \dots(4-15)$$

Donde:

Re_{mf} = Representa el número de Reynolds mínimo de fluidización

$$Re_{mf} = \frac{U_{mf} \rho_f d_p}{\mu} \quad \dots(4-16)$$

Ga = Representa el número de Galileo

$$Ga = \frac{d_p^3 \rho_f^2 g}{\mu^2} \quad \dots(4-17)$$

Mv = Es el número de densidad

$$Mv = \frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_f} \quad \dots(4-18)$$

4.3 PRODUCCIÓN TEÓRICA DEL E3P

En este apartado se describe el procedimiento llevado a cabo para estimar el valor del coeficiente global de transferencia de masa, así como el correspondiente balance de materia del reactor. Estos cálculos son necesarios para conocer la producción teórica durante la experimentación del reactor electroquímico.

4.3.1 ESTIMACIÓN DEL COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

El depósito electroquímico bajo condiciones de corriente límite de difusión es descrito mediante un coeficiente global de transferencia de materia \bar{k}_d , este coeficiente es determinado mediante la correlación de ENRIQUEZ-GRANADOS et al. (1982), para un lecho de partículas esféricas:

$$\bar{k}_d = 0.75 U_{\text{int}} Sc^{-2/3} Re_p^{-0.55} \quad \dots(4-19)$$

Donde:

U_{int} = Velocidad intersticial del líquido

$$U_{\text{int}} = \frac{|U^-|}{\varepsilon} \quad \dots(4-20)$$

Sc = Número de Schmidt

$$Sc = \frac{\mu}{D_A \rho_f} \quad \dots(4-21)$$

D_A = Coeficiente de difusión.

El coeficiente de difusión lo calculamos con la ecuación de Nernst – Haskell,

$$D_A = \frac{R_c T_c}{F^2} \frac{\frac{1}{n_+} + \frac{1}{n_-}}{\frac{1}{\lambda_+^o} + \frac{1}{\lambda_-^o}} \quad \dots(4-22)$$

Donde :

n_+, n_- = Valencias del catión y anión

En el caso del cobre, que es el catión, el valor de lambda es 54 A/cm² y de su anión SO₄²⁻ 80 A/cm².

Re_p = Reynolds de partícula

$$Re_p = \frac{d_p |U^-| \rho_f}{\mu} \quad \dots(4-23)$$

La correlación (4-19) es válida para un intervalo de $10 < Re_p < 335$

El número de Reynolds de partícula proporciona información referente a su movilidad, estando estas inmersas en fase fluida en movimiento. Este número adimensional describe una competencia entre fuerzas inerciales y fuerzas viscosas del lecho fluidizado.

En el cálculo del coeficiente global de transferencia de materia \bar{k}_d , es utilizada solamente la velocidad de descenso $|U^-|$, esto debido a que durante experiencias realizadas con este tipo de reactores indican que la contribución correspondiente al periodo ascendente es mínima.

4.3.2 RECUPERACIÓN DE MATERIA DURANTE LA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA

Durante la operación del E3P se considera que: la concentración en el interior del lecho es igual a la concentración del fluido pulsado. Es decir se presenta una homogeneidad en concentración en toda la fase líquida, lo anterior indica que el reactor presenta un mezclado perfecto (figura IV-6).

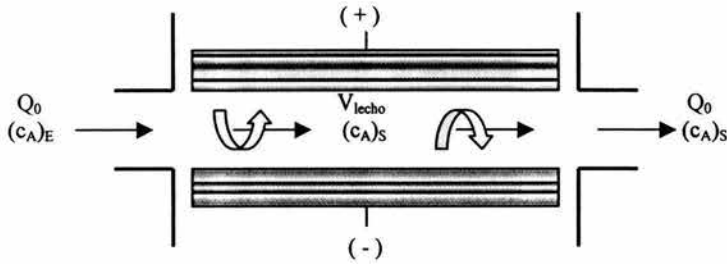
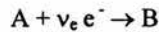


Figura IV-6: Representación de una mezcla perfecta de la fase líquida en la celda.

El balance macroscópico de materia para la celda electroquímica es representado mediante el siguiente análisis:

Reacción:



Balance Global de Materia:

$$Q_0(c_A)_E + \frac{I_L R_F}{\nu_e F} = Q_0(c_A)_S = \bar{k}_d S_p V_u (c_A)_S \quad \dots(4-24)$$

El rendimiento farádico, R_F , es la fracción de la corriente que se utiliza efectivamente para llevar a cabo la reacción, estando acotado entre cero y uno ($0 \leq R_F \leq 1$). La fracción faltante se pierde en reacciones secundarias, formación de gases, etc. Cuando R_F es igual la unidad ($R_F = 1$), se está en condiciones de corriente límite, es decir, que toda la corriente se utiliza para que A se transforme en B (caso ideal).

En el caso de nuestra celda electroquímica, la solución de salida es re-circulada de nuevo al reactor para recuperar la mayor cantidad de metal disuelto; así, por medio de siguiente ecuación podemos calcular la masa experimental de materia recuperada en la operación del reactor,

$$m_{\text{exp}} = V_t \Delta c_A \quad \dots(4-25)$$

También podemos hacer el cálculo de la masa teórica de metal que se recupera durante el funcionamiento del reactor con la siguiente ecuación,

$$m_{teo} = \frac{I_L \Delta t}{v_e F} \quad \dots(4-26)$$

Relacionando las ecuaciones (4-25) y (4-26), podemos conocer el rendimiento farádico de nuestra reacción en la operación del reactor,

$$R_f = \frac{m_{exp}}{m_{teo}} = \frac{V_L \Delta c_A}{\frac{I_L \Delta t}{v_e F}} \quad \dots(4-27)$$

Es importante conocer el rendimiento farádico de nuestra reacción en la operación del reactor, ya que comparándolo con el conocido en la bibliografía para la reducción del Cu (II) ($R_f=0.8$) podemos saber la eficiencia real de nuestro reactor en funcionamiento.

También existen números adimensionales que describen el comportamiento de la transferencia de materia en función de variables como la frecuencia y amplitud de pulsación. Tal es el caso del número adimensional α_a , este número predice que la transferencia de masa óptima se alcanza cuando su valor se encuentra entre 10 y 20 (MOLINA, 1991). O bien, hace manifiesta la importancia de la velocidad de la pulsación con relación a la velocidad media del fluido,

$$\alpha_a = \frac{4a_p f}{U_o} \quad \dots(4-28)$$

Para que pueda tener lugar una inversión de velocidad debido a la alta o baja velocidad del fluido en la celda, α_a debe ser superior a la unidad.

El balance térmico no se presenta, debido a que los cambios en la presión y temperatura, en la mayoría de los casos, no son representativos, por lo que se pueden despreciar. Asimismo, la mayoría de las reacciones electroquímicas se llevan a cabo a presión y temperatura ambiente.

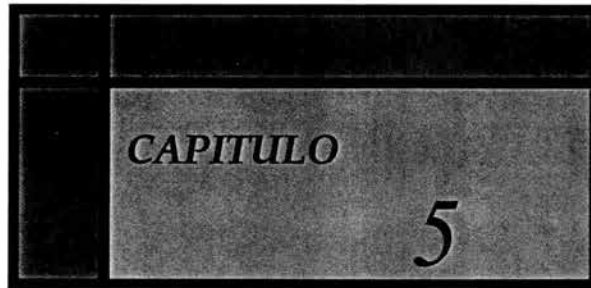
4.5 CONCLUSIONES

Es importante dentro de cada proceso estudiar detenidamente el diseño del equipo, su funcionamiento y la función de los equipos que intervienen en él, ya que esto determina en gran manera su éxito cuando se pone en operación.

Dentro del diseño de equipos industriales se tiene que ser multidisciplinario para cumplir con todos los requerimientos y normativas que son necesarias para encontrar una adecuada integración del equipo al proceso y que esta acción no desemboque en efectos secundarios que puedan ocasionar daños al personal y al medio ambiente.

Se realizó un algoritmo de cálculo que permita conocer las variables principales durante la operación del equipo, para la toma de decisiones pertinentes que aseguren una mayor seguridad y control del proceso.

Además, este algoritmo nos ayudará a conocer la eficiencia del reactor y el rendimiento farádico de la reacción, en su funcionamiento de recuperar metales disueltos en agua, para determinar qué tipo de materiales son los más eficientes como electrodos en la operación del equipo.



**EXPERIMENTACION CON EL E3P,
APLICACIÓN A LA
RECUPERACIÓN
DE COBRE**

**CAPITULO 5 EXPERIMENTACION CON EL E3P, APLICACIÓN A LA
RECUPERACIÓN DE COBRE****5.1 INTRODUCCION**

Una vez descrito físicamente el reactor E3P, y haber presentado un algoritmo que permita conocer las variables principales durante la operación del equipo, se prosigue con la etapa experimental en la cual se observa el comportamiento real del E3P, realizando mediciones cuantitativas del mismo.

Esta operación se lleva a cabo mediante la recuperación electroquímica de un metal, para este estudio en particular, se ha elegido el cobre como metal a recuperar, como electrodo de volumen (cátodo) grafito y como ánodo un material nuevo que es una malla de DOX® (una aleación de Ni-Co-B) y una malla de óxido de Titanio y óxido de Rutenio e Iridio.

En la experimentación se realizarán pruebas de recuperación probando el grafito como electrodo de volumen (cátodo) en adecuadas condiciones de operación, calculando el rendimiento farádico de la reacción, para compararlo con el presentado en la bibliografía.

Después de comparar el rendimiento se determinará si éste es un buen material para utilizarlo en la futura operación del reactor E3P. Además se observará el funcionamiento y comportamiento de la malla de DOX® y la malla de Titanio con recubrimiento de óxido de Rutenio e Iridio (ambas como ánodo), sometidas a altas densidades de corriente.

La disponibilidad de metales nativos, es muy variable, no existe un método único para la extracción de todos los metales de sus minerales, aunque por lo general se requieren algunas operaciones fundamentales, como la concentración de los minerales, su tostación, reducción y refinación, etc.

En el campo de la Ingeniería Electroquímica esta operación unitaria se puede llevar a cabo mediante una reacción electrolítica teniendo la sal del metal en solución y las condiciones de reacción adecuadas.

5.3 GRAFITO

El electrodo que va a ser utilizado como cátodo en el E3P esta constituido de grafito.

El grafito es carbono puro, aunque puede venir acompañado por óxido de hierro. Inatacable por ácidos. Puede presentarse como cristales aciculares o fibrosos, siendo frecuente masas hojosas, escamosas, radiadas o granulares.

Tiene un color gris oscuro, brillo metálico ligeramente graso, peso específico de 2.2; es untuoso al tacto, infusible al soplete, buen conductor de la electricidad, casi inoxidable.

Este mineral se encuentra generalmente en rocas de metamorfismo térmico o regional, como calizas cristalinas y esquistos. Su origen puede atribuirse a la transformación del material orgánico preexistente en las rocas que se han metamorfozido.

Uno de los objetivos de este trabajo fue conseguir grafito comercial a un precio económico como material viable de utilizar en la celda E3P.

En una primera sesión experimental con el E3P en la recuperación de Zinc, se utilizó como cátodo, grafito suministrado por la Comisión Federal de Electricidad por medio del Departamento de Ingeniería Ambiental de la Central Termoeléctrica “Francisco Pérez Ríos” en forma de escoria residual de la combustión de los generadores de vapor.

Los resultados en esta primera sesión experimental no fueron satisfactorios, ya que el rendimiento faradáico de la reacción fue mucho menor al valor informado en la bibliografía (López, 2002).

Una de las razones por las cuales no se obtuvieron los resultados esperados fue la impureza que presentaba el tipo de grafito utilizado, ya que al analizarlo se observó que contenía trozos de piedras, es decir, no era de alta pureza.

Se procedió entonces a buscar otro tipo de grafito de mayor pureza, buscando con proveedores nacionales e internacionales, comparando precio, pureza y disponibilidad de entrega. De esta manera se encontró con un proveedor nacional (GRUPO ROOE S.A. DE C.V.) un tipo de grafito (nacional) económico, de alta pureza (92%) y entrega

inmediata. Así se decidió trabajar con este material como cátodo en la experimentación con el E3P para la recuperación de cobre en solución.

5.3 DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

La etapa experimental tuvo como propósito evaluar el comportamiento y desempeño del E3P, utilizando grafito como electrodo de volumen (cátodo), y como ánodo la malla de DOX® (una aleación Ni-Co-B) y luego una de malla óxido de Titánio y óxido de Rutenio e Iridio, aplicado a la recuperación de cobre metálico; siguiendo los pasos que a continuación se muestran:

- Se realizaron pruebas hidráulicas de hermeticidad en el reactor descritas en el apartado 5.3.1.
- Se preparó 100 L de solución de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), con una concentración inicial de $C_{\text{Cu}^{2+}}=2$ g/L en cada sesión experimental.
- Cada solución preparada se ajustó a un pH=3 mediante la adición de H_2SO_4 .
- La solución se depositó en el contenedor, de donde era tomada por la bomba peristáltica para circularla dentro del reactor.
- Se fabricaron previamente los electrodos como se describe en el apartado 5.3.2..
- Se llevaron a cabo cuatro sesiones experimentales, en las tres primeras experiencias se utilizó como electrodo de volumen (cátodo) el grafito y como ánodo la malla de DOX®. En la cuarta experiencia se utilizó como electrodo de volumen (cátodo) el grafito y ahora como ánodo una malla de Titánio recubierta de óxido de Rutenio e Iridio. En las cuatro sesiones experimentales se usó una fuente de poder a una corriente y voltaje máximo de 100 A y 30 V.
- En cada sesión experimental la altura del electrodo de volumen (la altura del lecho de partículas) fue de 2 cm, y la separación entre este electrodo y el ánodo fue también de 2 cm.
- Cada sesión experimental tuvo una duración de 28 horas, tomando cada hora una muestra de la solución del contenedor, en frascos de vidrio de 10 mL.

- Las condiciones de operación experimental fueron las mismas en cada sesión, como se muestran en la tabla V-1.
- Las muestras de la solución fueron analizadas por técnicas analíticas que se describen en el apartado 5.3.4., con la finalidad de conocer su concentración de cobre, para trazar las gráficas de C_{Cu} (g/L) vs tiempo (h) y poder calcular el rendimiento farádico de la reacción.

5.3.1 PRUEBAS HIDRÁULICAS DE HERMETICIDAD

Antes de montar los electrodos y realizar las sesiones experimentales fue necesario realizar pruebas de hermeticidad para garantizar que no presentara la celda electroquímica fugas y provocará un escape del fluido cuando se encuentre en operación.

Esta actividad se llevó a cabo llenando la celda con agua por medio de la bomba peristáltica. Cuando una fuga era detectada, se proseguía a realizar una marca de la zona afectada para posteriormente sellar la fuga con pegamento especial para acrílico. Después de 24 horas se realizaba otra prueba. Esta experiencia se repitió tres veces.

5.3.2 FABRICACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Para la obtención del medio granular de grafito:

- Se contactó a la empresa (Grupo ROOE S.A. de C.V.) dedicada a la distribución de este en la industria, y se adquirió de 5 Kg.
- El saco de material contenía gránulos de diferente diámetro, los de mayor diámetro fueron triturados en un molino de minerales ubicado en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la UNAM.
- De esta trituración se obtuvieron varios diámetros de partícula. El material fue tamizado y clasificado de acuerdo al diámetro de las partículas y con el fin de obtener la muestra de partícula de 3 mm diámetro promedio.

- La etapa de trituración generó polvo que contaminó tanto a las partículas como al medio ambiente en el que trabajan los operadores y fue necesario el uso de equipo de seguridad en el proceso. Las partículas a utilizar se lavaron con agua para eliminar en lo posible los contaminantes que presentaban en su superficie.
- Una vez limpio el grafito, se procedió a succionar el aire que contenían las cavidades porosas. Esto para que no flotaran las partículas una vez en la solución y dentro de la celda. La técnica fue la siguiente: introducimos una cantidad pequeña de partículas en un matraz Erlenmeyer de 500 mL lleno hasta la mitad de agua, se cerró perfectamente con un tapón con manguera para conectarse posteriormente a una llave de vacío, y succionar así el aire. El tiempo de succión varió en cada caso, pero en general la llave de vacío se cerraba cuando se observaba una cantidad mínima de burbujas de aire en comparación con las de un inicio en la superficie del agua.
- Los gránulos de grafito, una vez limpios y sin aire, se depositaron en una cubeta con agua para que permanecieran húmedos y no se llenaran de nuevo sus cavidades con aire.
- Se tomaron pequeñas muestras de material y se midieron sus características físicas como son: masa, volumen y superficie específica, la cual es información necesaria para el cálculo de la transferencia de masa en su superficie.

El medio granular está en contacto con el cátodo que junto con el ánodo se encuentran en el interior de la celda. Cada elemento está fijo por medio de unas pinzas de Mohr que se encuentran en el extremo superior de la barra conductora, las pinzas descansan en la tapa de la columna de acrílico.

5.3.3 ALIMENTACIÓN DE LA CORRIENTE ELÉCTRICA

La alimentación de la corriente eléctrica se lleva a cabo mediante dos cables de cobre forrados calibre 12. Uno de sus extremos presenta caimanes que presionan las barras redondas de los electrodos para distribuir la corriente a través de ellos. Los extremos contrarios se encuentran conectados a una fuente de poder (figura V-1).

Potenciostato

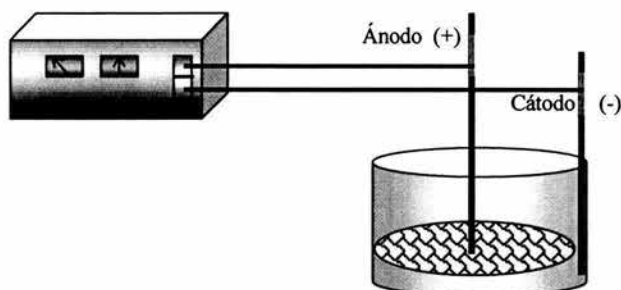


Figura V-1: Alimentación de corriente eléctrica a la celda

5.3.4 MEDICIÓN DE LA CONCENTRACIÓN

La técnica empleada para la determinación de cobre fue “Fotometría de Absorción”, utilizando un espectrofotómetro de rayos UV. Estos equipos miden la absorbancia de una solución colorida, utilizando una celda fotoeléctrica, la cual emplea luz contenida dentro de un rango comparativamente estrecho de longitudes de onda obtenida por el paso de la luz blanca a través de filtros coloridos, transmitiendo solamente una región limitada del espectro.

Cuando la luz blanca o policromática cae sobre un medio homogéneo, una porción de la luz incidente es reflejada, refractada, absorbida dentro del medio y la demás es transmitida. Así, relacionándolo con la ley de Lambert y Beer se aplica a la construcción de curvas de calibración mediante una serie de soluciones coloridas de concentración conocida, para poder conocer después la concentración de soluciones desconocidas mediante la interpolación en la gráfica del valor de su absorbancia medida.

El sulfato de cobre en solución con agua presenta un color azul, y la tonalidad del color azul depende de la concentración de sulfato de cobre en la solución. La solución con la cual trabajamos tenía una baja concentración de sulfato de cobre (teniendo un azul de tonalidad claro), pudiendo ser medida la absorbancia de cada solución en un espectrofotómetro de rayos UV.

Se realizó una serie tipo de nueve soluciones de sulfato de cobre pentahidratado, partiendo de una concentración inicial $C_{Cu}=0$ hasta una final de $C_{Cu}=2.54$ g/L, para construir una línea de calibración.

El equipo utilizado para medir la absorbancia de las soluciones fue un espectrofotometro de rayos UV, marca Mitsui que se encuentra localizado en el laboratorio de Cinética Química y Catálisis y a cargo de la Maestra Xochitl Cervantes.

| Soluciones medidas | Concentración de Cu (g/L) | Abs (810 nm) |
|--------------------|---------------------------|--------------|
| 1 | 0.000 | 0.0010 |
| 2 | 0.508 | 0.1109 |
| 3 | 0.762 | 0.1428 |
| 4 | 1.270 | 0.2346 |
| 5 | 1.524 | 0.3030 |
| 6 | 1.778 | 0.3427 |
| 7 | 2.032 | 0.3874 |
| 8 | 2.286 | 0.4391 |
| 9 | 2.540 | 0.4707 |

Tabla V-1. Datos de absorbancia en función de la concentración.

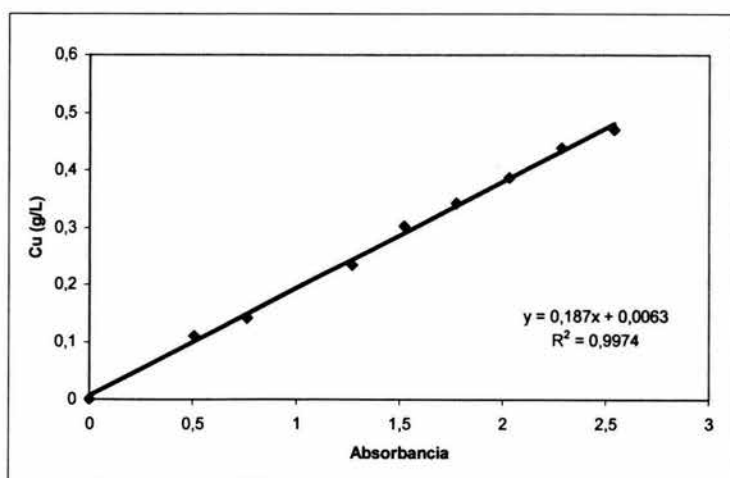


Figura V-2. Representación gráfica de la Absorbancia en función de la concentración

La gráfica de la Absorbancia en función de la concentración y sus datos se muestran en la Tabla V-1 y Figura V-2. Las mediciones se realizaron calibrando el equipo a una longitud de onda de 810 nm (longitud característica del cobre).

Cada muestra tomada en las sesiones experimentales fue analizada en el espectrofotómetro para obtener su valor de absorbancia, este valor se interpolaba en la gráfica de la Absorbancia en función de la concentración, y se obtenía así el valor de su concentración.

5.3.5 FLUJO DE ALIMENTACIÓN PROPORCIONADO POR LA BOMBA

La bomba que alimenta la solución del tanque contenedor al reactor es de tipo peristáltica marca Masterflex® Industrial/Process, con regulador de flujo con capacidad de 0 - 0.2 L/s. La bomba presenta su propio sistema de control para regular el flujo de alimentación así como la dirección de este. Su perilla giratoria graduada se encuentra adaptada a un potenciómetro electrónico que se encarga de incrementar las revoluciones por minuto del motor de la bomba y por ende el flujo hacia el reactor.

Para conocer con precisión la relación del flujo de líquido enviado por la bomba con su perilla giratoria graduada, se realizaron una serie de pruebas experimentales en las cuales se cuantificó la cantidad de agua por segundo enviada por la bomba en cada uno de los dígitos de la perilla. Así se construyó la gráfica de la figura V-3.

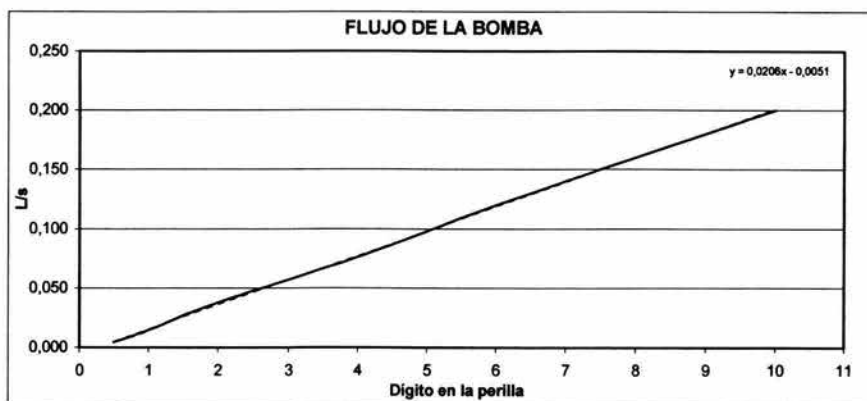
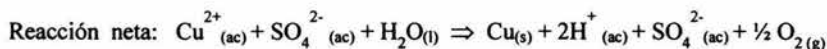
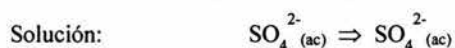
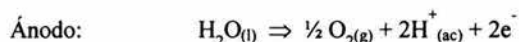


Figura V-3. Gráfica del flujo de alimentación en función de la posición de la perilla.

5.3.6 LA IMPORTANCIA DEL pH DE LA SOLUCIÓN

En la celda electroquímica puede observarse que se lleva a cabo la siguiente reacción:



Según el diagrama de Pourbaix para el cobre que muestra el equilibrio del pH contra el potencial de la reacción entre el metal y el agua a 25 °C (Pourbaix, 1963), existe producción de iones hidronio H^{+} que acidifican la solución.

Este parámetro afectará la operación porque mientras se acidifique más la solución, es decir, a un pH cercano a cero debido al equilibrio entre especies, dará como consecuencia la formación del ión bisulfato HSO_4^{-} , y para esta sesión experimental se considera que la concentración de los iones bisulfato HSO_4^{-} es menor a la correspondiente de los iones sulfato SO_4^{2-} y que para fines prácticos no afectará la reacción principal.

Finalmente en la electrólisis total trabajando en un pH ácido la solución, el Cu^{2+} se reduce a Cobre metálico (favoreciendo este paso) y se produce ácido sulfúrico, el ácido sulfúrico se emplea nuevamente en la etapa de la reacción ácido-base, por lo que el pH del sistema se mantiene en un valor prácticamente constante.

5.4 CONDICIONES DE OPERACIÓN ESTABLECIDAS PARA EL REACTOR E3P

Las condiciones de operación establecidas para cada corrida han sido las mismas, y se han apegado a experiencias desarrolladas en otros países con este tipo de reactores, como una sugerencia en la implementación de esta tecnología que aún no se ha desarrollado en México.

En las sesiones experimentales 3 y 4 se logro suministrar una mayor intensidad de corriente al reactor electroquímico para su operación.

Tabla V-2. Condiciones de operación de la experiencia 1.

| PARAMETRO | VALOR |
|------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Presión de operación del sistema de pulsación P_{op} (kg/cm ²) | 6 |
| Caudal de alimentación Q_0 (L/s) | 77.3 |
| Frecuencia de pulsación f (s ⁻¹) | 0.33 |
| Desplazamiento del pistón h_{dp} (m) | 0.04 |
| pH de la solución (unidades) | 3 |
| Tiempo de operación t (h) | 25 |
| Corriente suministrada I (A) | 22 |

Tabla V-3. Condiciones de operación experimentales de la experiencia 2.

| PARAMETRO | VALOR |
|------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Presión de operación del sistema de pulsación P_{op} (kg/cm ²) | 6 |
| Caudal de alimentación Q_0 (L/s) | 77.3 |
| Frecuencia de pulsación f (s ⁻¹) | 0.33 |
| Desplazamiento del pistón h_{dp} (m) | 0.04 |
| pH de la solución (unidades) | 3 |
| Tiempo de operación t (h) | 25 |
| Corriente suministrada I (A) | 22 |

Tabla V-4. Condiciones de operación experimentales de la experiencia 3.

| PARAMETRO | VALOR |
|------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Presión de operación del sistema de pulsación P_{op} (kg/cm ²) | 6 |
| Caudal de alimentación Q_0 (L/s) | 77.3 |
| Frecuencia de pulsación f (s ⁻¹) | 0.33 |
| Desplazamiento del pistón h_{dp} (m) | 0.04 |
| pH de la solución (unidades) | 3 |
| Tiempo de operación t (h) | 25 |
| Corriente suministrada I (A) | 30 |

Tabla V-5. Condiciones de operación experimentales de la experiencia 4.

| PARAMETRO | VALOR |
|------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Presión de operación del sistema de pulsación P_{op} (kg/cm ²) | 6 |
| Caudal de alimentación Q_0 (L/s) | 77.3 |
| Frecuencia de pulsación f (s ⁻¹) | 0.33 |
| Desplazamiento del pistón h_{ap} (m) | 0.04 |
| pH de la solución (unidades) | 3 |
| Tiempo de operación t (h) | 25 |
| Corriente suministrada I (A) | 28 |

5.5.1 LA RECUPERACIÓN DE COBRE EN EL REACTOR ELECTROQUÍMICO

Para determinar la intensidad de corriente que se debe suministrar al reactor y sea suficiente para que se lleve a cabo la reacción electroquímica, se realizaron una serie de cálculos en donde se toman en cuenta las condiciones de operación y los fenómenos de transferencia de materia presentes. Estos cálculos se presentan como un algoritmo para facilitar el entendimiento de los mismos, mostrando los datos necesarios para calcular la magnitud correspondiente.

ALGORITMO DE CALCULO DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE

1.- Cálculo de la amplitud de la pulsación a_p con (4-3)

$$D_m = 0.30 \text{ m} \quad D_d = 0.15 \text{ m} \quad D_{int} = 0.25 \text{ m}$$

$$a_p = 0.017$$

2.- Cálculo de la velocidad de alimentación U_0 con (4-8)

$$U_0 = 0.00157 \text{ m/s}$$

3.- Cálculo de la velocidad de pulsación descendente U^- con (4-10)

$$|U^-| = 0.0209 \text{ m/s}$$

4.- Cálculo del coeficiente de difusión D_A para el ión Cobre con (4-22)

$$D_A = 8.5816 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

5.- Cálculo del número de Schmidt Sc con (4-21)

$$Sc = 1165$$

6.- Cálculo del Reynold de partícula Re_p con (4-23)

$$Re_p = 62.7$$

7.- Cálculo de la porosidad del lecho ε :

Para calcular la porosidad del lecho, en un vaso de precipitados de un volumen total de 1 Litro (V_{total}), se rellenó con partículas de carbón hasta completar ese volumen. A continuación se agregó agua destilada desplazando el aire que se encontraba en los espacios entre las partículas.

El volumen (V_f) entre el volumen total (V_{total}) corresponde a la porosidad del lecho.

$$\varepsilon = \frac{V_f}{V_{total}}$$

El valor obtenido para $V_f = 0.4849$ L, es decir una $\varepsilon = 0.4849$

8.- Cálculo del coeficiente global de transferencia de materia \bar{k}_d con (4-19)

$$\bar{k}_d = 3.00 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

9.- Cálculo de la densidad de corriente limite i_L con (2-75)

$$i_L = 182.33 \text{ A/m}^2$$

10.- Cálculo de la Superficie de intercambio global de los gránulos S_g con (4-14)

$$S_g = 0.1517 \text{ m}^2$$

11.- Cálculo de la intensidad de corriente a suministrar al reactor I_L con (2-74)

$$I_L = 27.66 \text{ A}$$

12.- Cálculo del número adimensional α_a con (4-28)

$$\alpha_a = 16.77$$

5.5 CÁLCULO DEL RENDIMIENTO FARADÁICO DE LA REACCIÓN

El rendimiento faradáico de la reacción se calculó cada hora conforme variaba la concentración del ión cobre en la solución de cada experiencia. Para conocer este rendimiento es necesario seguir un algoritmo de cálculo para facilitar el entendimiento de los resultados y los fenómenos presentes.

Con el cálculo del rendimiento faradáico conocemos la eficiencia real del reactor, en el proceso electroquímico de recuperar los iones metálicos de la solución.

A continuación presentamos el algoritmo que se siguió para calcular el rendimiento faradáico de la reacción cada hora. Los resultados del rendimiento faradáico obtenido de cada una de las cuatro sesiones experimentales se presenta en el siguiente apartado de Resultados y representaciones gráficas.

| ALGORITMO DE CALCULO DEL RENDIMIENTO FARADÁICO DE LA REACCIÓN | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.- Cálculo de la masa experimental recuperada de metal m_{exp} con (4-25) | <p>$V_l = 100 \text{ L}$ $\Delta c_A =$ Diferencia de concentración del ión Cu^{2+} cada hora.</p> $m_{\text{exp}} = V_l \Delta c_A$ |
| 2.- Cálculo de la masa teórica recuperada m_{teo} con (4-26) | <p>$I_L =$ Intensidad de corriente suministrada $\Delta t =$ Diferencia en tiempo de operación</p> $m_{\text{teo}} = \frac{I_L \Delta t}{v_e F}$ |
| 3.- Cálculo del rendimiento faradáico de la reacción R_f con (4-27) | $R_f = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{teo}}} = \frac{V_l \Delta c_A}{\frac{I_L \Delta t}{v_e F}}$ |

5.6 RESULTADOS Y REPRESENTACIÓN GRÁFICA

Después de realizar 4 sesiones experimentales, de acuerdo a las condiciones de operación establecidas para el reactor, y realizando los cálculos antes descritos, se obtuvieron los resultados de las tablas V-6, V-7, V-8 y V-9.

El reactor operó por un lapso de 25 horas en cada sesión experimental para comparar los resultados finales. Cada hora se tomo una muestra de solución del reactor para analizarla con el espectrofotómetro de rayos UV y conocer un absorbancia, para luego calcular su concentración interpolando en la grafica de la absorbancia en función de la concentración de ión Cobre (Figura V-2).

En las Tablas de resultados se muestra, también la caída de potencial que se tiene en cada una de las sesiones experimentales. En las Figuras (gráficas) V-4, V-5, V-6 y V-7 se muestra la variación de la concentración con respecto al tiempo de operación del reactor y en la figura (gráfica) V-8 se muestra el comportamiento del rendimiento farádico de cada sesión experimental con respecto al tiempo de operación.

Tabla V-6. Resultados obtenidos de la primera sesión experimental con el Reactor E3P.

| No.de muestra | Tiempo (h) | Absorbancia a (810nm) | Concentración de Cu ²⁺ (g/L) | Corriente I _c (A) | Masa experimental (g) | Masa teórica (g) | Rendimiento farádico R _f (%) | Voltaje (V) |
|---------------|------------|-----------------------|-----------------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------------------------|-------------|
| 1 | 0 | 0.4331 | 2.282 | 22 | 0.000 | 0.000 | 0.0 | 15 |
| 2 | 2 | 0.4215 | 2.220 | 22 | 6.203 | 26.062 | 23.8 | 15 |
| 3 | 4 | 0.4074 | 2.145 | 22 | 7.540 | 26.062 | 28.9 | 15 |
| 4 | 6 | 0.3887 | 2.045 | 22 | 10.000 | 26.062 | 38.4 | 15 |
| 5 | 8 | 0.3673 | 1.930 | 22 | 11.444 | 26.062 | 43.9 | 14 |
| 6 | 10 | 0.3434 | 1.803 | 22 | 12.781 | 26.062 | 49.0 | 13 |
| 7 | 12 | 0.3148 | 1.650 | 22 | 15.294 | 26.062 | 58.7 | 13 |
| 8 | 14 | 0.2849 | 1.490 | 22 | 15.989 | 26.062 | 61.4 | 13 |
| 9 | 16 | 0.2564 | 1.337 | 22 | 15.241 | 26.062 | 58.5 | 13 |
| 10 | 18 | 0.2351 | 1.224 | 22 | 11.390 | 26.062 | 43.7 | 13 |
| 11 | 20 | 0.2165 | 1.124 | 22 | 9.947 | 26.062 | 38.2 | 14 |
| 12 | 22 | 0.1956 | 1.012 | 22 | 11.176 | 26.062 | 42.9 | 14 |
| 13 | 24 | 0.1762 | 0.909 | 22 | 10.374 | 26.062 | 39.8 | 14 |
| 14 | 26 | 0.1560 | 0.801 | 22 | 10.802 | 26.062 | 41.4 | 14 |
| 15 | 28 | 0.1441 | 0.737 | 22 | 6.364 | 26.062 | 24.4 | 15 |

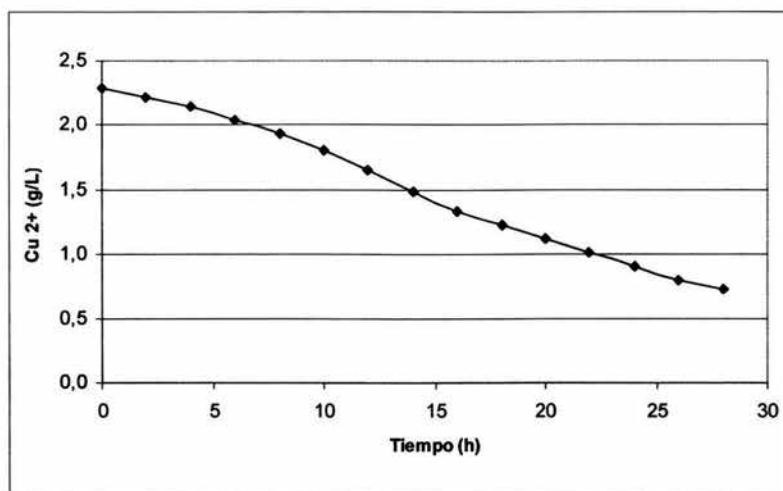


Figura V-4. Representación gráfica de la recuperación de cobre en función del tiempo de operación del reactor E3P para la primera sesión experimental.

Tabla V-7. Resultados obtenidos de la segunda sesión experimental con el Reactor E3P.

| No.de muestra | Tiempo (h) | Absorbancia a (810nm) | Concentración de Cu ²⁺ (g/L) | Corriente I _c (A) | Masa experimental (g) | Masa teórica (g) | Rendimiento farádico R _f (%) | Voltaje (V) |
|---------------|------------|-----------------------|-----------------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------------------------|-------------|
| 1 | 0 | 0.4191 | 2.207 | 22 | 0.000 | 0.000 | 0.0 | 15 |
| 2 | 2 | 0.4112 | 2.165 | 22 | 4.225 | 26.062 | 16.2 | 15 |
| 3 | 4 | 0.3998 | 2.104 | 22 | 6.096 | 26.062 | 23.4 | 15 |
| 4 | 6 | 0.3887 | 2.045 | 22 | 5.936 | 26.062 | 22.8 | 15 |
| 5 | 8 | 0.3714 | 1.952 | 22 | 9.251 | 26.062 | 35.5 | 15 |
| 6 | 10 | 0.3523 | 1.850 | 22 | 10.214 | 26.062 | 39.2 | 15 |
| 7 | 12 | 0.3324 | 1.744 | 22 | 10.642 | 26.062 | 40.8 | 15 |
| 8 | 14 | 0.3115 | 1.632 | 22 | 11.176 | 26.062 | 42.9 | 14 |
| 9 | 16 | 0.2928 | 1.532 | 22 | 10.000 | 26.062 | 38.4 | 14 |
| 10 | 18 | 0.2719 | 1.420 | 22 | 11.176 | 26.062 | 42.9 | 14 |
| 11 | 20 | 0.2455 | 1.279 | 22 | 14.118 | 26.062 | 54.2 | 14 |
| 12 | 22 | 0.2166 | 1.125 | 22 | 15.455 | 26.062 | 59.3 | 14 |
| 13 | 24 | 0.1952 | 1.010 | 22 | 11.444 | 26.062 | 43.9 | 14 |
| 14 | 26 | 0.1761 | 0.908 | 22 | 10.214 | 26.062 | 39.2 | 15 |
| 15 | 28 | 0.1623 | 0.834 | 22 | 7.380 | 26.062 | 28.3 | 15 |

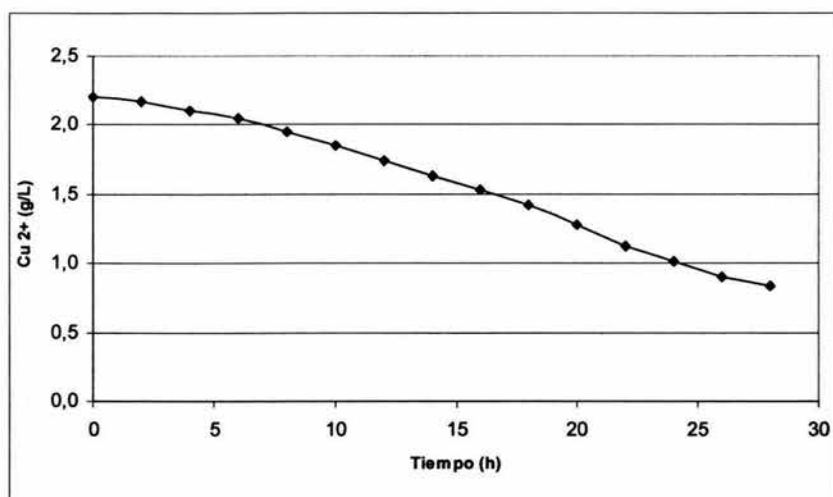


Figura V-5. Representación gráfica de la recuperación de cobre en función del tiempo de operación del reactor E3P para la segunda sesión experimental.

Tabla V-8. Resultados obtenidos de la tercera sesión experimental con el Reactor E3P.

| No.de muestra | Tiempo (h) | Absorbancia a (810nm) | Concentración de Cu ²⁺ (g/L) | Corriente I _c (A) | Masa experimental (g) | Masa teórica (g) | Rendimiento farádico R _f (%) | Voltaje (V) |
|---------------|------------|-----------------------|-----------------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------------------------|-------------|
| 1 | 0 | 0.4234 | 2.230 | 28 | 0.000 | 0.000 | 0.0 | 12 |
| 2 | 2 | 0.4000 | 2.105 | 28 | 12.513 | 33.169 | 37.7 | 11 |
| 3 | 4 | 0.3715 | 1.953 | 28 | 15.241 | 33.169 | 45.9 | 10 |
| 4 | 6 | 0.3420 | 1.795 | 28 | 15.775 | 33.169 | 47.6 | 9 |
| 5 | 8 | 0.3014 | 1.578 | 28 | 21.711 | 33.169 | 65.5 | 8 |
| 6 | 10 | 0.2756 | 1.440 | 20 | 13.797 | 33.169 | 41.6 | 10 |
| 7 | 12 | 0.2638 | 1.377 | 16 | 6.310 | 23.692 | 26.6 | 12 |
| 8 | 14 | 0.2549 | 1.329 | 11 | 4.759 | 18.954 | 25.1 | 13 |
| 9 | 16 | 0.2497 | 1.302 | 7 | 2.781 | 13.031 | 21.3 | 15 |
| 10 | 18 | 0.2464 | 1.284 | 7 | 1.765 | 8.292 | 21.3 | 16 |
| 11 | 20 | 0.2452 | 1.278 | 7 | 0.642 | 8.292 | 7.7 | 16 |
| 12 | 22 | 0.2441 | 1.272 | 7 | 0.588 | 8.292 | 7.1 | 17 |
| 13 | 24 | 0.2441 | 1.272 | 7 | 0.000 | 8.292 | 0.0 | 17 |
| 14 | 26 | 0.2433 | 1.267 | 7 | 0.428 | 8.292 | 5.2 | 17 |
| 15 | 28 | 0.2433 | 1.267 | 7 | 0.000 | 8.292 | 0.0 | 17 |

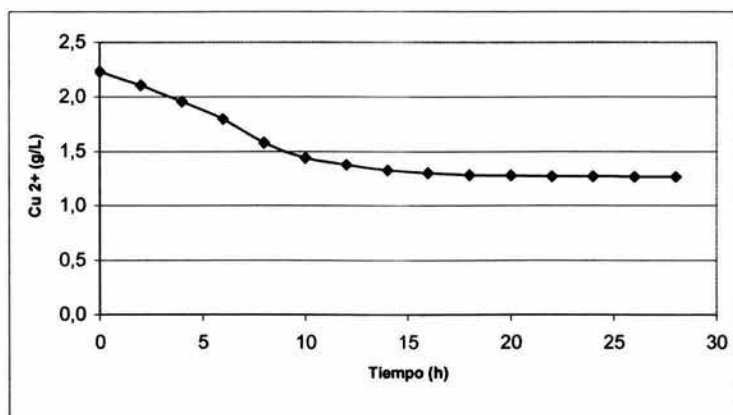


Figura V-6. Representación gráfica de la recuperación de cobre en función del tiempo de operación del reactor E3P para la tercera sesión experimental.

Tabla V-9. Resultados obtenidos de la cuarta sesión experimental con el Reactor E3P.

| No.de muestra | Tiempo (h) | Absorbancia a (810nm) | Concentración de Cu ²⁺ (g/L) | Corriente I _c (A) | Masa experimental (g) | Masa teórica (g) | Rendimiento farádico Rf (%) | Voltaje (V) |
|---------------|------------|-----------------------|-----------------------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------------|-------------|
| 1 | 0 | 0.4272 | 2.251 | 28 | 0.000 | 0.000 | 0.0 | 9 |
| 2 | 2 | 0.4151 | 2.186 | 28 | 6.471 | 33.169 | 19.5 | 9 |
| 3 | 4 | 0.4013 | 2.112 | 28 | 7.380 | 33.169 | 22.2 | 8 |
| 4 | 6 | 0.3715 | 1.953 | 28 | 15.936 | 33.169 | 48.0 | 8 |
| 5 | 8 | 0.3358 | 1.762 | 28 | 19.091 | 33.169 | 57.6 | 8 |
| 6 | 10 | 0.2989 | 1.565 | 28 | 19.733 | 33.169 | 59.5 | 7 |
| 7 | 12 | 0.2564 | 1.337 | 28 | 22.727 | 33.169 | 68.5 | 7 |
| 8 | 14 | 0.2122 | 1.101 | 28 | 23.636 | 33.169 | 71.3 | 7 |
| 9 | 16 | 0.1675 | 0.862 | 28 | 23.904 | 33.169 | 72.1 | 7 |
| 10 | 18 | 0.1236 | 0.627 | 28 | 23.476 | 33.169 | 70.8 | 8 |
| 11 | 20 | 0.0841 | 0.416 | 28 | 21.123 | 33.169 | 63.7 | 8 |
| 12 | 22 | 0.0545 | 0.258 | 28 | 15.829 | 33.169 | 47.7 | 8 |
| 13 | 24 | 0.0262 | 0.106 | 28 | 15.134 | 33.169 | 45.6 | 9 |
| 14 | 26 | 0.0112 | 0.026 | 28 | 8.021 | 33.169 | 24.2 | 9 |
| 15 | 28 | 0.0092 | 0.016 | 28 | 1.070 | 33.169 | 3.2 | 10 |

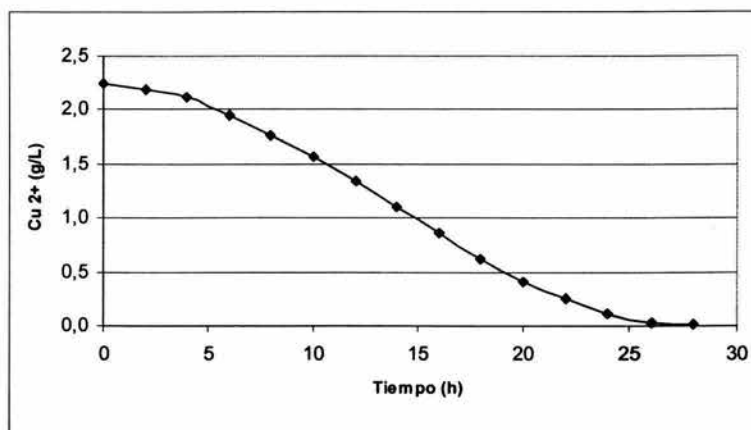


Figura V-7. Representación gráfica de la recuperación de cobre en función del tiempo de operación del reactor E3P para la cuarta sesión experimental.

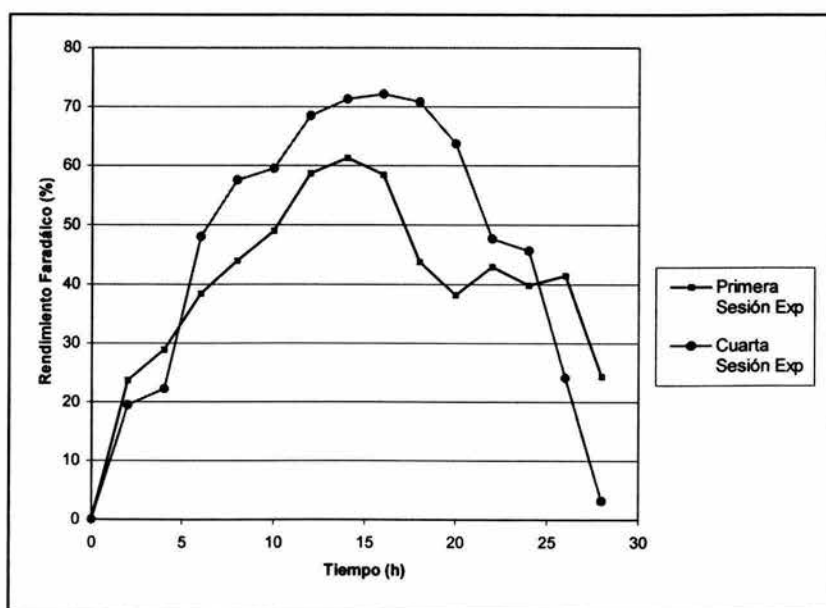


Figura V-8. Representación y comparación gráfica del Rendimiento Faradáiico entre la Primera y Cuarta Sesión Experimental con el reactor E3P.

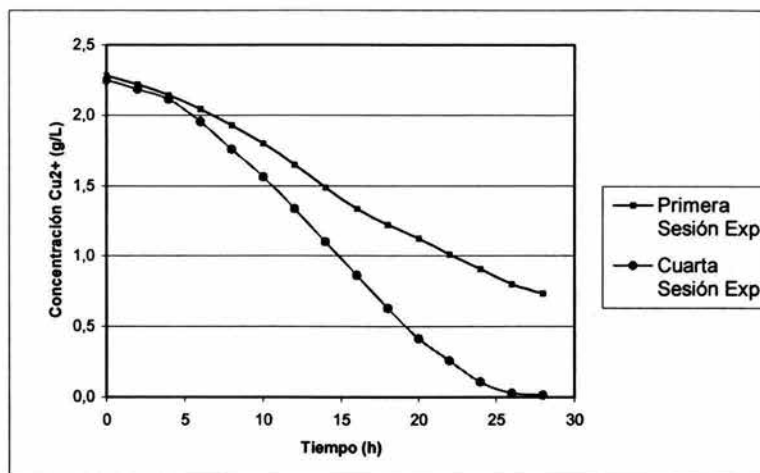


Figura V-9. Representación y comparación gráfica de la variación de la concentración del ión Cu^{2+} en la Primera y Cuarta Sesión Experimental con el reactor E3P.

5.7 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la tabla de resultados V-6 y V-7 se observa que las sesiones experimentales 1 y 2 tuvieron un comportamiento casi similar en el rendimiento farádico de la reacción y en la disminución de la concentración del ión cobre en la solución, pero los resultados de estas dos corridas no fueron los esperados, ya que se obtuvo un rendimiento farádico no mayor de 0.61, comparado con el reportado en la literatura de $R_f=0.8$. Esto se debió a que solo se logró suministrar al reactor con la fuente de poder 22 A de los 28 A necesarios para que se llevara a cabo la reacción electroquímica, por la gran resistencia que se presentó entre el electrodo DOX® y la solución en la conducción de la energía eléctrica, reflejándose también en el voltaje medido de 14 V en promedio en cada sesión, comparado con el informado en la literatura de 5 V.

La gran resistencia se debió a la configuración de la construcción del electrodo de DOX®, ya que la varilla junto con los tornillos que sostenían la malla de DOX® no eran del mismo material que la malla, estos eran de acero inoxidable, y estas partes no estaban aisladas y tenían contacto con la solución; de esta manera al pasar la corriente eléctrica en la celda se formaba un par galvánico que aumentaba la caída de potencial y disminuía la conducción de la corriente eléctrica entre los electrodos y la solución.

En la tabla V-8 se muestran los resultados de la sesión experimental 3, en la cual antes de iniciar, se aislaron completamente todas las partes del electrodo que no eran del material DOX® y que tenían contacto con la solución a recuperar con cinta de teflón, de esta manera se evitaba el contacto con la solución para que no se formara de nuevo un par galvánico con el paso de la corriente eléctrica. Al iniciar la sesión experimental la caída de potencial disminuyó en comparación con las primeras dos sesiones, se logró suministrar desde un inicio 28 A y rápidamente aumentó el rendimiento faradáico de la reacción, alcanzándose un rendimiento máximo de $R_f=0.655$, pero la temperatura de la solución aumentó considerablemente con el tiempo al paso de la corriente eléctrica. Después de ocho horas la caída de potencial comenzó a incrementarse rápidamente, el suministro de energía por parte de la fuente de poder disminuyó y se observó que ya no se efectuaba más la reacción electroquímica en el reactor. El aumento de la temperatura afectó el recubrimiento del electrodo de DOX®, ya que al sacar el electrodo al término de la sesión se observó que la malla había perdido su recubrimiento de DOX®, constatándolo esto al cambiar la malla de un color inicial plateado brillante, a uno oscuro opaco.

En la cuarta sesión experimental se utilizó como ánodo el electrodo hecho de Titanio con recubrimiento de óxido de Rutenio e Iridio (tanto la malla como la varilla que la sostenía tenían todo el recubrimiento). En la tabla de resultados V-9 se observa que la concentración final fue lo esperado, alcanzando la reacción electroquímica del cobre un rendimiento faradáico máximo $R_f=0.721$, cercano al mostrado en la literatura, obteniéndose así mejores resultados que en las tres sesiones experimentales anteriores. Este buen resultado se debe a que la caída de potencial entre el electrodo (ánodo) y la solución fue menor que en las sesiones anteriores, aumentando la conductividad eléctrica y por consiguiente la recuperación del metal, teniendo un valor promedio de 8 V la caída de potencial en la experimentación.

También en esta cuarta sesión experimental se observó que en las primeras cuatro horas de operación, el cambio de la concentración de la solución es menor que en las siguientes horas. Esto se debe a que inicialmente la partícula de carbón es semiconductor y hay menor transferencia de masa. Una vez formada una primera capa de metal, la partícula se vuelve conductora y aumenta la transferencia de materia.

El espesor de metal depositado en el cátodo se verifico experimentalmente, alcanzando un centímetro de depósito desde la superficie del lecho de partículas de grafito hacia su interior después de 6 h de funcionamiento en la cuarta sesión experimental, y un centímetro en 10 h en las primeras y segunda sesión experimental.

Con lo que respecta al número α_c se tiene un valor de 16.77 en las cuatro corridas experimentales. Esto indica que la magnitud de este número adimensional se encuentra dentro de lo recomendado, entre 10 y 20.

En la figura V-8 y V-9 se compara el comportamiento del rendimiento faradáico de la reacción y la concentración del ión cobre en la solución entre la primera y cuarta sesión experimental, mostrando así la eficiencia del electrodo de Titanio recubierto de óxido de Rutenio e Iridio contra el electrodo de DOX®.

En la figura V-8 se observa que el rendimiento faradáico de la reacción para cada sesión experimental aumenta conforme se deposita el cobre en las partículas de grafito, ya que estas partículas con el deposito se van volviendo conductoras, aumentando la transferencia de materia a un suministro constante de corriente límite. Después el rendimiento faradáico llega a un máximo y luego disminuye, debido a que se mantiene constante el suministro de corriente límite pero la cantidad de iones cobre ha recuperar en la solución es menor, por tal motivo ya no es posible aumentar o mantener el rendimiento de la reacción.

En cuanto a los iones sulfato (SO_4^{2-}), estos participan en la celda electroquímica al conducir la corriente y no intervienen en la reacción. Esto se debe a que en el ánodo es más fácil que se oxide el agua, como se observó experimentalmente donde es liberado oxígeno (O_2), y en el cátodo se reduzcan los iones hidrógeno a hidrógeno gas (H_2), durante la electrólisis del agua. El ión sulfato (SO_4^{2-}) funciona como un donador y aceptor de electrones bajo las condiciones de corriente y potencial definidas.

5.8 CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos concluimos en base a la recuperación de metal y el rendimiento faradáico de la reacción, una superioridad en cuanto eficiencia del

electrodo de Titanio con recubrimiento oxido de Rutenio e Iridio contra el electrodo DOX®, además observamos que a altas densidades de corriente el electrodo DOX® pierde sus propiedades conductivas, pasando a ser un electrodo con baja eficiencia.

En cuanto al electrodo poroso de grafito, funcionó con eficacia para recuperar cobre a partir de la solución que contiene el ión. No solo este metal puede ser recuperado también puede utilizarse en la recuperación de otros metales con mayor interés económico como lo es la plata.

Una de las causas principales del bajo rendimiento radica en reacciones secundarias como es la evolución de hidrógeno que puede hacer al electrodo inoperable. Esta reacción causa problemas en cuanto a: Aumento en el tiempo de operación y como consecuencia mayores consumos de energía eléctrica, la elevación del pH en la superficie del electrodo puede conducir al hidróxido del metal, esta precipitación desactiva la superficie del electrodo y bloquea el depósito adicional del metal y el constante burbujeo en el fluido ocasiona que reacciones no uniformes aumenten gradualmente, así mismo, la caída de potencial entre el electrodos es mayor.

Se observo que el electrodo de DOX® genera una gran cantidad de oxígeno en comparación con el electrodo de Titanio con recubrimiento oxido de Rutenio e Iridio.

Las condiciones de operación resultantes deben ser flexibles, para poder simular problemas existentes, ya sea en el sector industrial o en problemas de tratamiento de efluente donde puede ser utilizada.



*CONCLUSIONES
FINALES*

CONCLUSIONES FINALES

En este trabajo se experimentó con un electrodo percolado pulsado de configuración axial como cátodo y dos ánodos con un recubrimiento de diferente aleación, para definir en base a los resultados de la experimentación, utilizando los principios fundamentales que gobiernan el transporte de materia en este tipo de reactores, el electrodo más eficiente en la recuperación de metal (cobre) disuelto en una solución, cumpliendo así con los objetivos establecidos en la fase inicial del proyecto.

Además se encontró que a altas densidades de corriente el electrodo con la aleación de DOX® (aleación de níquel-cobalto-boro) pierde sus propiedades conductoras, volviéndose ineficiente, generando una gran caída de potencial en la celda y un aumento en la temperatura de la solución. No así con el electrodo de Titanio con recubrimiento de óxido de Rutenio e Iridio, que su eficiencia no se ve afectada por esto.

Estos descubrimientos y resultados permitirán crear nuevas líneas de investigación en esta área. Los temas por desarrollar son diversos, hoy en día se cuenta con las bases tecnológicas básicas necesarias en el laboratorio de Ingeniería electroquímica para seguir trabajando y desarrollando nuevos proyectos de tesis, en los cuales se puede buscar el incremento de la eficiencia del reactor mediante análisis de optimización, estudio económico de recuperación de metales realizando una comparación las técnicas tradicionales, construcción de reactores con diversas configuraciones, utilización de electrodo cuyo material de construcción presente un área activa mayor, incrementar la diversidad de metales recuperados e incluso adaptar esta tecnología en la destrucción de materiales tóxicos en efluentes industriales o mantos acuíferos contaminados, etc.

La Ingeniería Electroquímica ha ido en aumento gracias a su gran campo de acción y sobre todo por ser una tecnología limpia que no requiere de una gran inversión económica para adaptarse a las condiciones reales de proceso.



NOMENCLATURA

NOMENCLATURA.

| | | |
|----------------|--------------------------------------------|----------------------|
| a | Actividad | - |
| a_A, a_B | Afinidad de A o de B | - |
| a_p | Amplitud de pulsación | m |
| A_e | Área del electrodo | m ² |
| $(A_e)_{\min}$ | Superficie mínima del electrodo | m ² |
| A_t | Área transversal de un elemento | m ² |
| A_{te} | Área transversal de electrólito | m ² |
| c | Concentración de una solución | mol/m ³ |
| c_A | Concentración del ión A | mol/m ³ |
| $c_A(y)$ | Concentración de A según 0y | mol/m ³ |
| $c_{A\infty}$ | Concentración del ión A a gran distancia | mol/m ³ |
| c_{Ael} | Concentración del ión A en el electrodo | mol/m ³ |
| c_i | Concentración iónica | eq-kg/m ³ |
| c_+ | Concentración de cationes | eq-kg/m ³ |
| c_- | Concentración de aniones | eq-kg/m ³ |
| $(c_A)_E$ | Concentración del ión A a la entrada | mol/m ³ |
| $(c_A)_S$ | Concentración del ión a a la salida | mol/m ³ |
| C_E | Concentración de electrólito en la entrada | mol/L |
| C_S | Concentración de electrólito en la salida | mol/L |
| d_p | Diámetro de partícula | m |
| D_A | Coefficiente de difusión molecular de A | m ² /s |
| D_A' | Coefficiente de difusión turbulenta de A | m ² /s |
| D_d | Diámetro del disco de impulso | m |
| D_{int} | Diámetro interno de la columna | m |
| D_m | Diámetro de la membrana | m |

| | | |
|----------------|------------------------------------------------------|----------|
| e | Número de electrones | n/m^3 |
| E | Campo eléctrico | V/m |
| E_e | Potencial de electrodo | V |
| E_a | Potencial del ánodo | V |
| E_c | Potencial del cátodo | V |
| E_c^*, E_a^* | Potenciales generados por el sistema | V |
| Eq | Equivalente químico | mol/eq |
| E_o | Potencial del electrodo en condiciones de equilibrio | V |
| E_o^* | Potencial estándar | V |
| E_{oa} | Potencial de equilibrio del ánodo | V |
| E_{oc} | Potencial de equilibrio del cátodo | V |
| f | Frecuencia de pulsación | Hz |
| fr | Coefficiente de fricción | - |
| F | Numero de Faraday (96487) | C/eq |
| g | Aceleración de la gravedad | m/s^2 |
| h_{dp} | Desplazamiento del pistón | m |
| i | Densidad de corriente en un electrodo | A/m^2 |
| \bar{i} | Densidad de corriente media u operatoria | A/m^2 |
| i_a | Densidad de corriente anódica | A/m^2 |
| i_c | Densidad de corriente catódica | A/m^2 |
| i_o | Densidad de corriente de intercambio | A/m^2 |
| i_L | Densidad de corriente limite | A/m^2 |
| \bar{i}_L | Densidad de corriente limite media | A/m^2 |
| I | Intensidad de corriente | A |
| I_L | Intensidad de corriente límite | A |
| I_+, I_- | Intensidad de corriente de los iones | A |
| j | Densidad de corriente eléctrica | A/m^2 |

| | | |
|--------------------|--------------------------------------------------------|----------------------|
| k | Conductividad | S/m |
| k_d | Coeficiente local de transporte de materia | m/s |
| \bar{k}_d | Coeficiente global de transferencia de materia | m/s |
| k_m | Conductividad de la disolución medida | S/m |
| L_c | Conductancia | $S=\Omega^{-1}$ |
| L | Longitud | m |
| m | Masa | kg |
| m_{exp} | Masa experimental de materia recuperada | g |
| m_{teo} | Masa teórica de materia recuperada | g |
| Mv | Número de masa volumétrica | - |
| n_+ | Número cationes por unidad de tiempo | eq-kg/s |
| n_- | Número aniones por unidad de tiempo | eq-kg/s |
| N | Número de gránulos que constituyen al electrodo poroso | - |
| N_A | Velocidad de producción de sustancia | mol/s |
| \bar{N} | Dirección de flujo. | - |
| \bar{N}_A | Vector densidad de flujo de A | - |
| $(N_A)_{el}$ | Densidad de flujo de los iones reaccionantes | mol/m ² s |
| $(\bar{N}_A)_{el}$ | Densidad media de flujo de los iones reaccionantes | mol/m ² s |
| $(N_A)_y$ | Densidad de flujo de A en la dir. 0y | mol/m ² s |
| $(\bar{N}_A)_y$ | Densidad media de flujo de A en la dir. 0y | mol/m ² s |
| P | Presión | kg/cm ² |
| P_{op} | Presión de operación | kg/cm ² |
| Pa | Peso atómico | kg/mol |
| q | Carga en el portador | C |
| Q | Carga | C |
| Q_+, Q_- | Carga de los aniones | C |
| Q_0 | Caudal de alimentación | L/s |

| | | |
|----------------|-----------------------------------------------------------|--------------------|
| R | Resistencia | $\Omega=V/A$ |
| R_c | Constante de los gases perf. (=8.31) | J/mol K |
| Re_{mf} | Reynolds mínimo de fluidización | - |
| Re_p | Reynolds de partícula | - |
| R_F | Rendimiento farádico | - |
| S_p | Superficie específica del electrodo | 1/m |
| S_g | Superficie de intercambio global de los gránulos | m ² |
| t | Tiempo | s |
| t_+, t_- | Fracción de carga que transporta cada ión | C |
| t_+^o, t_-^o | Fracción de carga que transp cada ión a dilución infinita | C |
| T | Periodo de pulsación | s |
| T_e | Temperatura | K |
| u | Movilidad de los iones | m ² /sV |
| u' | Movilidad catiónica absoluta | m ² /sV |
| U | Velocidad del flujo | m/s |
| U^+ | Velocidad de ascenso del fluido en la celda | m/s |
| U^- | Velocidad de descenso del fluido en la celda | m/s |
| U_c | Tensión de celda | V |
| U_{int} | Velocidad intersticial del líquido | m/s |
| U_{mf} | Velocidad mínima de fluidización | m/s |
| U_o | Tensión mínima de electrólisis | V |
| U_{ohm} | Caída óhmica de potencial | V |
| U_0 | Velocidad de alimentación del fluido | m/s |
| v | Velocidad | m/s |
| v_y | Componentes del vector \vec{v} | - |
| v^+ | Velocidad de los cationes | m/s |
| v^- | Velocidad de los aniones | m/s |

| | | |
|-------------|-------------------------------------------------|----------|
| v' | Movilidad aniónica absoluta | m^2/sV |
| V_f | Volumen de espacio vacío entre gránulos | m^3 |
| V_g | Volumen de los gránulos | m^3 |
| V_L | Volumen del líquido desplazado | m^3 |
| V_{lecho} | Volumen ocupado por el lecho | m^3 |
| V_t | Volumen de solución total a recuperar | L |
| V_{total} | Volumen del recipiente para prueba de porosidad | m^3 |
| V_u | Volumen útil | m^3 |
| V_V | Vector velocidad | - |
| Z | Valencia | - |
| Z_A | Valencia del ión A | - |
| x | Coordenada según 0x | - |
| y | Coordenada normal al electrodo, según 0y | - |
| z_L | Desplazamiento instantáneo | m |
| z_L^+ | Desplazamiento instantáneo en el ascenso | m |
| z_L^- | Desplazamiento instantáneo en el descenso | m |

LETRAS GRIEGAS

| | | |
|---------------|-----------------------------------------------------|---|
| α | Grado de disociación de una solución iónica | - |
| α_a | Numero adimensional de transferencia de masa óptima | - |
| χ | Potencial eléctrico de superficie | V |
| δ | Espesor de la película difusional ficticia | m |
| ε | Porosidad de lecho | - |
| ϕ | Potencial eléctrico | V |
| ϕ_m | Potencial constante de la matriz del electrodo | V |
| ϕ_s | Potencial de solución | V |

| | | |
|----------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------|
| $\phi_s(y)$ | Distribución unidireccional de ϕ_s , según 0y | - |
| η | Sobretensión | V |
| η_a | Sobretensión anódica | V |
| η_c | Sobretensión catódica | V |
| η_{conc} | Sobretensión de concentración en los electrodos | V |
| φ | Potencial eléctrico interior o de Galvani | V |
| λ | Desplazamiento medio de la membrana | m |
| λ_+, λ_- | Conductividades equivalentes iónicas | mho-m ² /eq |
| λ_+^o, λ_-^o | Conductividades equivalentes iónicas a dilución infinita | mho-m ² /eq |
| Λ | Conductividad equivalente | mho-m ² /eq |
| Λ^o | Conductividad equivalente a dilución infinita | mho-m ² /eq |
| μ | Viscosidad del fluido | Pa s |
| $\bar{\mu}$ | Potencial electroquímico | J/mol |
| Δc_A | Diferencia de concentración del ión A | g/L |
| Δt | Diferencia en tiempo de operación | s |
| $\Delta\phi$ | Diferencia de potencial eléctrico | V |
| $\Delta\mu^o$ | Variación del potencial químico estándar de la reacción | J/mol |
| ν_e | número de electrones en la reacción electroquímica | eq/mol |
| ρ | Resistividad | Ωm |
| ρ_f | Densidad del fluido | kg/m ³ |
| ρ_p | Densidad de las partículas | kg/m ³ |
| ξ | Equivalente electroquímico | mol/C |
| ξ_r | Velocidad de reacción | mol/s |
| Ψ | Potencial eléctrico exterior o de Volta | V |

NUMEROS ADIMENSIONALES.

| | |
|------------|------------------------------------------------------------------|
| Ga | Numero de Galileo, $Ga = d_p^3 \rho_f g / \mu$ |
| Sh | Numero de Sherwood, $Sh = k_d d_p / D_A$ |
| Sc | Número de Schmidt, $Sc = \mu / D_A \rho_f$ |
| α_a | Coefficiente de transferencia de carga $\alpha_a = 4a_p f / U_o$ |

ABREVIATURAS

| | |
|-----|------------------------------------|
| E3P | Electrodo Poroso Percolado Pulsado |
| EPP | Electrodo Poroso Percolado |



BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

Ashworth, G.A., Ayre, P.J. and Jansson, R.E.W.,
Chemistry and Industry,
1975, Vol. 3.

Bird, Robert Byron
Fenómenos de transporte : Un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia,
energía y cantidad de movimiento; vers. española por Fidel Mato Vázquez
Barcelona ; México : Reverte, 1995.

Brockris, J.O'M.
Electrochemical energy conversion and storage.
New York : Plenum, c1981

Bockris J. O'M., Reddy A.K.N.
Electroquímica Moderna Vol. I,II,
Edit. Reverte, 1980.

Coeuret, F., Storck, A.
Introducción a la ingeniería electroquímica / F. Coeuret;
Barcelona ; México : Reverte, c1992

Coeuret, F., and Paulin, M.,
Experiments on cooper recovery in a pulsed granular fixed bed electrode,
Journal Applied Electrochemistry, 1988, Vol. 18.

Costa J.M.
Fundamentos de electródica, cinética química y sus aplicaciones.
Barcelona; México: Alambra, 1981

Charlot, Gaston.
Electrochemical Reactions, The electrochemical methods of analysis.
Amsterdam – Elsevier, 1992.

Di Felice, R.
Hydrodynamics of liquid fluidizations.
Chemical Engineering Science, 1995, Vol. 50.

Enriquez-Granados, M.A., Hutin, D. And Storck, A.,
The behaviour of porous electrodes in a flow by regime II. Experimental study.
Electrochemistry Acta, 1982, Vol. 27.

Fahidy, Thomas Z.
Principles of electrochemical reactor analysis / Thomas Z. Fahidy
Amsterdam : Elsevier, 1985.

Garfias-Vásquez, Francisco Javier
Thèse doctorat: Modelisation de L'évolution de la matrice granulare d'une electrode poreuse
percolée pulsee radiale avec circulation de solides, application a la recuperation de l'argent.
L' Institut National Polytechnique, Toulouse, 1997.

Garfias-Vásquez, P. Duverneuil and G. Lacoste
Behavior, modeling and simulation of a pulsed three-dimensional radial electrode with continuous solid flow: Part I
Journal of applied Electrochemistry, 2004.

Genders, D., Norman L., Weinberg, N.
Electrochemistry for a cleaner environment
East Amherst, New York : Electrosynthesis, c1992.

Goodridge, F., K. Scott,
Electrochemical process engineering : A guide to the design of electrolytic plants
New York : Plenum, c1995.

Goudot-Perrot, Andree
La química electrónica y sus aplicaciones industriales; trad. de Xavier Berenguer
Barcelona : Vergara, c1967.

Grupo ROOE S.A. de C. V.
Especialidades en Carbón y Grafito
Juquilla 17., Cafetales Cp. 04930
Teléfono 5673-8361

Heitz Ewald, Kreysa, Gerhard.
Principios de Ingeniería Electroquímica.
Ed. VCH, 1987.

Holland, F.S.
Chemistry and Industry
1978, Vol. 7.

Ismail, M.I.
Electrochemical Reactors.
Elsevier Scientific, 1989.

King, Cary Judson
Procesos de separación, ver. española por José Costa López
Barcelona, México : Reverte, 1980.

Kreysa, G., and Reynvann, C.
Optimal design of packed bed cells for high conversion.
Journal Applied Electrochemistry, 1982, Vol. 12.

López-Cacicedo, C. L.,
The Institute of Chemistry Engineering,
Symposium Series, 1975, Vol.42.

López Rodríguez Jorge
Tesis de Licenciatura: "Diseño y construcción de un electrodo de volumen y su aplicación en la recuperación del Zinc"
UNAM, México, D.F., 2002

Mance, Geoffrey
Pollution threat of heavy metals in aquatic environments
London : Elsevier Applied Science, 1987.

- Mantell, Charles Letnam
Ingeniería electroquímica : Información exhaustiva de la teoría y practica de los procesos electroquímicos industriales, de sus aplicaciones y productos.
Barcelona : Reverte, 1962.
- Mantell, Charles Letnam
Industrial electrochemistry.
New York : McGraw-Hill, 1987.
- Mantell, Charles Letnam
Electrochemical engineering.
New York : McGraw-Hill, 1987
- Masuko, N., Osaka, T., and Fukunaka, Y.,
New trends and approaches in electrochemical technology
Tokyo, 1993.
- Newman, John S.
Electrochemical systems
Englewood cliffs, New Jersey : Prentice Hall, c1991
- Palin, G R
Electrochemistry for technologists.
Oxford : Pergamon, 1969
- Pickett, D.J.
Electrochemical reactor design.
Elsevier Scientific, 1979.
- Pletcher, D.
Industrial Electrochemistry.
Chapman and Hall. 1990.
- Pletcher, D.
Un primer curso de procesos electródicos, tr. José González y Vicente Montiel.
The Electrochemical consultancy, 1991.
- Prentice, Geoffrey
Electrochemical engineering principles / Geoffrey prentice
Englewood cliffs, New Jersey : Prentice Hall, c1991.
- Productos de Grafito y Carbón
Río Ebro 69 Cp 06500
Teléfonos 5208-0239 y 5280-9245
- Riba, J.P., Routie, R., et Couderc, J.P.
Coditions minimales de mise en fluidisation par un liquide.
Journal Chemical Engineering, 1978, Vol.56.
- Richardson, J.F. and Zaki, W.N.
Sedimentation and fluidization. Part I.
Trans. Inst. Chemical Engineering, 1954, Vol. 32.

Robertson, P.M. Schwager, F. and IBL, N.
New cell for electrochemical processes.
Journal Applied Electrochemistry, 1977, Vol. 7.

Rousar, I.
Electrochemical Engineering.
Elsevier Scientific, 1986.

Scott, K.
Electrochemical reaction Engineering.
Academic Press, 1991.

Thompson, Maurice De Kay 1877.
Theoretical and applied electrochemistry.
New York : Macmillan, 1939

Treybal, Robert E.
Operaciones de transferencia de masa; tr. Amelia García Rodríguez
México : McGraw-Hill, 1985.

Walsh, F. Traducción de José González García y Vicente Montiel Leguey
Un primer curso de ingeniería electroquímica. The electrochemical consultancy.
Editorial Club Universitario 2000, 1993.

Watty, M.
Química Analítica
Alhambra Universidad, 1982.

Wiley, J., & Sons.
Principles of electrochemistry.
1993.

Ximénez Caballero, Luis
Patente: ATA de México
México, 2002.