

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SEPARACIÓN ELECTROLÍTICA DE CATIONES NÍQUEL Y
CADMIO EN BATERÍAS DE DESECHO CON MONITOREO
ELECTROANALÍTICO, UTILIZANDO MICROPOLARÓGRAFO
DE MÍNIMA INSTRUMENTACIÓN (MIMP)

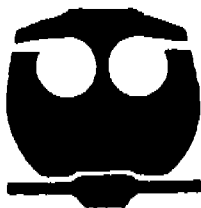
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

CARLOS REYNA TAPIA



MÉXICO, D.F.,

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2005



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Carlos Rojas Tapia

FECHA: 13/06/66

FIRMA: Rojas Tapia Carlos

PRESIDENTE **JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES.**

VOCAL **JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ.**

SECRETARIO **LUIS ANTONIO ORTIZ FRADE.**

1er SUPLENTE **GLORIA GARCÍA RAMÍREZ.**

2do SUPLENTE **FLORES HERNÁNDEZ RICARDO.**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA,
INVESTIGACIÓN Y ENSEÑANZA EXPERIMENTAL. 3E/F
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

ASESOR



Dr. JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES.

SUSTENTANTE

Reyna Tapia Carlos.
CARLOS REYNA TAPIA

A Dios:

Por la vida, guía y bendiciones otorgadas a través de su bondadosa mano cada día de mi vida.

A mi Esposa Diana:

Por formar parte integral de mi vida y conseguir llenarla de felicidad, por estar conmigo en los buenos momentos y más aún en los momentos difíciles. Gracias por tu amor.

A mis hijos:

Monse, Samy y Dany: Por ser mi más grande bendición. Por llenar mi vida de dicha y felicidad.

A mi Madre: Eunice Tapia:

Por ser siempre mi soporte, mi orgullo, mi consejera y mi amiga, por el valor con el cual afronta y me ha enseñado a afrontar la vida. Gracias por habérmelo dado todo.

A mis Hermanos:

A Daniel, por ser mi amigo, mi confidente, mi compañero, gracias por ser siempre un apoyo incondicional.

A Eunice, por ser mi amiga, por tu paciencia, por tu apoyo y por la alegría que transmites en cada momento.

A Claudia, por ser mi amiga, por tu paciencia, por tu apoyo y por la ternura que logras transmitir.

AGRADECIMIENTOS

A mi tío Samuel:

Gracias te doy, pese a tu ausencia, por moldear mi carácter, por haber sido mi padre, mi amigo, mi consejero, por esas muchas horas de estudio a mi lado, por los bellos momentos que regalaste, por la confianza que depositaste en mí, por el gran amor que me diste. Gracias por haber estado conmigo hasta el último suspiro.

A mis Abuelos:

A Julio Tapia, gracias te doy pese a tu ausencia, por el gran amor que me diste, por acogerme en tus brazos desde mi nacimiento, por inculcarme el gusto por la lectura, por tenerme en un lugar muy especial de tu corazón hasta el final.

A Elisa Portilla, gracias por tu amor, tan grande como tú disciplina, gracias por velar por mí, por siempre tenerme presente en tus oraciones.

A Marcelino Vázquez:

Por aceptarme como a un hijo, por los momentos incontables que juntos pasamos felices, por siempre ser un apoyo.

Al Señor Timoteo Muñoz y la Señora Lourdes Altamirano:

Por recibirme en el seno de su familia, por brindarme su confianza y su cariño, por estar conmigo en todo momento palmo a palmo y hombro con hombro.

A Jorge A. Muñoz:

Por tus consejos y por esas largas horas de debate en que nunca coincidimos, pero que siempre me enriquecen.

AGRADECIMIENTOS

A mis amigos:

Roberto Carlos Rodríguez Palomar, Manuel de la Rosa Baca, Edgar Vargas Malvaez, Paúl Olalde Velasco, Ricardo Hernández Lee, Francisco Rivera Ramírez

Por su valiosa amistad, su confianza y por los momentos que compartimos (buenos y malos), por las risas y por las lagrimas que más de una vez secamos mutuamente.

Una dedicatoria especial a Marco Antonio Vera Ramírez y a Miguel A. Martínez Suárez, Por su paciencia, tiempo y dedicación que en innumerables ocasiones me brindaron. Gracias por su gran amistad y su confianza.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de una forma muy especial al Dr. José Alejandro Baeza Reyes, el haberme brindado la oportunidad de trabajar con él, su infinita paciencia para repetirme millones de veces las cosas que no comprendía, por ampliar mi horizonte más allá de lo académico, a lo político, lo social, lo humano.

Todos en nuestro trayecto como estudiantes, recordamos con cariño a nuestros profesores, pero siempre existe uno que consigue ganar toda nuestra admiración y nos deja deslumbrados de por vida. Ese eres tú para mí Alejandro Baeza.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los profesores:

Dr. Jorge Morgado Moreno.

Dr. Federico del Río Portilla

Dr. José Manuel Méndez Stivalet

M. en C. Fernando León Cedeño

Q. Guillermina Salazar Vela

M. Alberto Rosas Pérez.

M. en C. Isabel Gracia Mora

Por guiarme en el camino de la disciplina y el trabajo, así como por cultivar en mí cada día el amor por la ciencia y el conocimiento.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera muy especial a los miembros del jurado, por su tiempo y su paciencia invertidos en la revisión de este trabajo. Sus comentarios fueron muy valiosos para el mejoramiento de esta tesis.

Agradezco a mi querida Universidad Nacional Autónoma de México y a mi amada Facultad de Química (mi otra casa) por todo lo que he obtenido de ellas y que nunca podré pagar, pero por cuyo progreso y renombre lucharé siempre sin descanso.

And in the end the love you take
Is equal to the love you make.

The Beatles

ÍNDICE

	Página
Resumen	
1.0 Introducción.	12
2.0 Antecedentes.	13
2.1 La batería recargable Ni-Cd.	13
2.2 Generalidades de electroquímica.	14
2.3 Electroquímica (relación entre química y electricidad).	15
2.4 Celdas electroquímicas.	16
2.5 Celdas galvanicas y electrolíticas.	17
2.6 Electroodos.	18
2.7 Transporte de masa.	19
2.8 Ecuación de Cottrell.	20
2.9 Ecuación de Anson.	21
2.10 La polarografía.	23
2.10.1 Porque se utiliza el electrodo de gota de mercurio.	24
2.10.2 Agentes supresores de máximos polarográficos.	24
2.11 Generalidades sobre electrodeposición.	25
2.12 El MIMP.	26
2.12.1 Historial técnico del MIMP.	27
2.12.2 Titulaciones ácido-base potenciométricas con microsensores de pH y de referencia de bajo costo.	27
3.0 Hipótesis.	40
4.0 Objetivos.	41
5.0 Parte experimental.	42
5.1 Separación en función del pH.	42

5.2	Separación electrolítica de cationes.	50
5.2.1	Electrodeposición y monitoreo de estándares utilizando el MIMP.	51
5.2.2	Electrodeposición de estándares utilizando una fuente de poder y monitoreo con el MIMP.	53
5.2.3	Electrodeposición de estándares utilizando una fuente de poder y monitoreo con un polarografo convencional.	55
5.2.4	Electrodeposición y monitoreo en baterías Ni-Cd, utilizando una fuente de poder y un polarografo convencional.	57
6.0	Resultados.	61
6.1	Electrodeposición y monitoreo de estándares utilizando el MIMP.	61
6.2	Electrodeposición de estándares utilizando una fuente de poder y monitoreo con el MIMP.	77
6.3	Electrodeposición de estándares utilizando una fuente de poder y monitoreo con un polarografo convencional.	81
6.4	Electrodeposición y monitoreo en baterías Ni-Cd, utilizando una fuente de poder y un polarografo convencional.	92
6.5	Resumen de resultados.	114
7.0	Análisis de resultados.	115
8.0	Expectativas.	116
9.0	Conclusiones.	117
10.0	Bibliografía.	118

RESUMEN:

Las técnicas a nivel microescala cada día adquieren mayor relevancia en la enseñanza experimental de la química y en el campo de la investigación, debido a que favorecen aspectos de seguridad e higiene, son económicos, ecológicos y sobre todo didácticas, se tiene conocimiento de que la investigación a nivel microescala se aplica en países como Estados Unidos, Alemania, Finlandia, Rusia, Egipto y por supuesto México.³³⁻³⁶

Este trabajo es una propuesta para la separación electrolítica de cationes Níquel y Cadmio en baterías de desecho, utilizando el Micropolarografo de Mínima Instrumentación (MIMP)*, este equipo minimiza el costo ya que es económico a comparación de los equipos de polarografía tradicionales y por otro lado emplea cantidades pequeñas de reactivo.

*Minimal Instrumentación Micropolarograph (MIMP).

1.0 Introducción.

En la actualidad, el uso de diversas baterías es común en la cotidianidad de la sociedad, sin embargo las cantidades que de éstas son desechadas superan las 75 mil toneladas anuales tan solo en los Estados Unidos de Norteamérica, de las cuales sólo el 30 % recibe un manejo adecuado, el resto se deposita en rellenos sanitarios o queda abandonado a la intemperie.

Este estudio de tesis está enfocado específicamente a las baterías hechas a base de Níquel y Cadmio (NI-Cd), las cuales al ser desechadas sin supervisión alguna como sucede en nuestro país contaminan el subsuelo y mantos acuíferos dañando al ser humano de la siguiente manera:

Los efectos de Cadmio^{1,2} en humanos son muy serios, la acumulación de éste en el cuerpo produce aumentos en la presión sanguínea, destrucción del tejido testicular, destrucción de los glóbulos rojos, así como disfunción en riñones al superarse la concentración de 200 mg/Kg. La FAO recomienda una concentración máxima de 500 µg/semana, sin embargo la gente que acostumbra fumar un promedio de 12 cigarrillos al día puede adicionar por este medio 210 µg semanales. Los efectos de Níquel³ en humanos por acumulación en el cuerpo en cantidades superiores a los 90 µg diarios generan problemas de hipertensión, así como promoción de cáncer en el tejido vascular y respiratorio.

En este trabajo de tesis se utilizaron técnicas electroanalíticas como la polarografía clásica y la electrodeposición selectiva en dos modalidades, haciendo uso de un micropolarógrafo económico desarrollado en el Laboratorio de electroquímica analítica investigación y enseñanza experimental. 3E/F de la Facultad de Química de la UNAM llamado MIMP por sus siglas en ingles (Minimal Instrumentación Micropolarograph). Y utilizando un polarógrafo convencional, así como una fuente de poder comercial, con la finalidad de separar los cationes de níquel y de cadmio que forman parte de las baterías recargables utilizados en teléfonos celulares, así como en baterías para uso domestico.

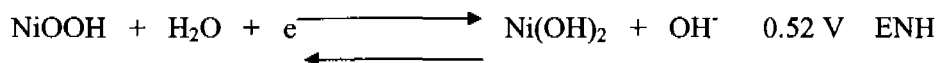
2.0 Antecedentes.¹

2.1 La batería recargable Ni-Cd.

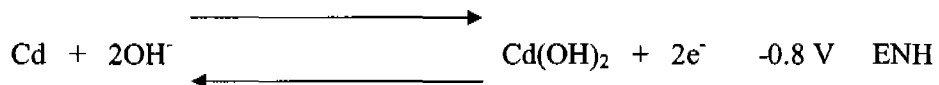
Las baterías de Níquel-Cadmio tienen un electrodo positivo hecho de hidróxido de níquel y un electrodo negativo en el cual el cadmio es el elemento usado.

El KOH es usado como electrolito durante la carga y descarga donde se llevan a cabo las siguientes reacciones:⁴

Reacción en el electrodo positivo:



Reacción en el electrodo negativo:



Reacción global:

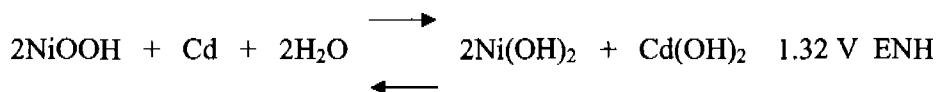
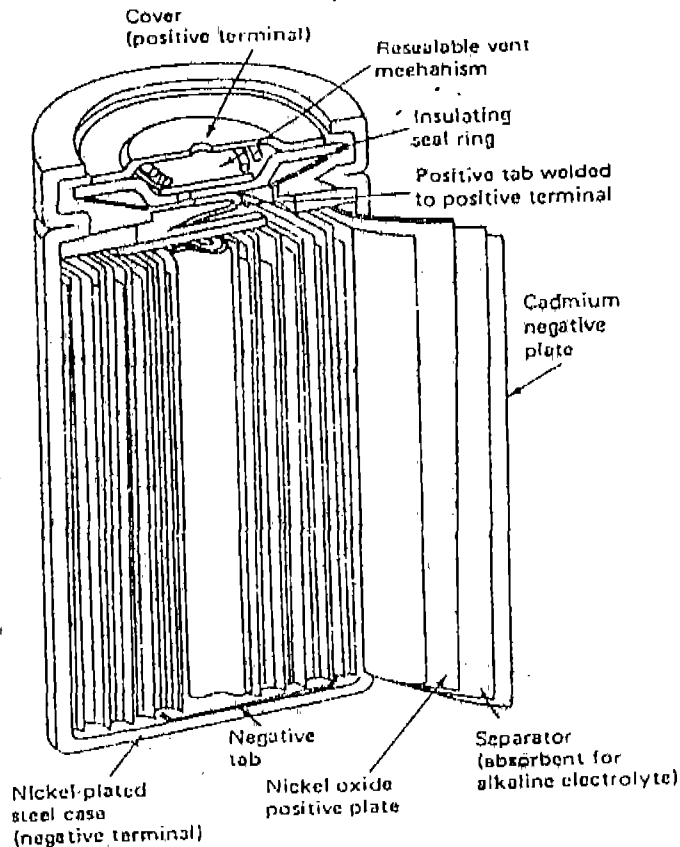


Figura 1. Esquema de una batería Níquel-Cadmio⁴.



2.2 Generalidades de electroquímica.¹¹

La química es la ciencia de la reactividad de la materia, reactividad que se presenta o bien, cuando la energía es favorable para llevar a cabo dicho evento químico o aún teniendo una cantidad de energía desfavorable pero que sin embargo utilizando un tercer agente (o catalizador) es posible llevar a culminación la reacción química. Todavía más, desde los griegos se observó que hay otro tipo de interacciones entre la materia¹⁴, las cuales dan origen a fenómenos eléctricos, que a través del tiempo se han ido estudiando, de ahí que científicos notables como Alejandro Volta y Michael Faraday, entre otros, se recuerden por ser los primeros en dar solidez a teorías fundamentales que explican las reacciones químicas inducidas por potenciales eléctricos.

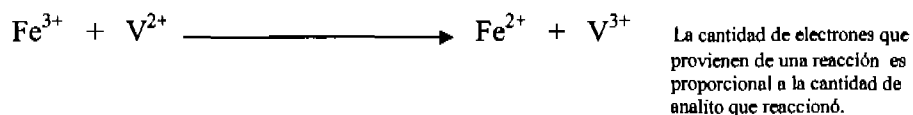
Lo anterior todavía se consolidó aún más, dando pie a que surgiera la electroquímica propiamente con trabajos que si bien desde Faraday ya son excelentes, las técnicas y teorías que se utilizan aun hoy se deben a científicos como Nerst, Heyrovsky, Cottrell, Kolthoff entre otros más.

Con los trabajos de los anteriores científicos y con otros más que han ido apareciendo, la química analítica se fortaleció en la rama de la electroquímica, de hecho constituyen las bases de la electroquímica moderna.

2.3 Electroquímica (relación entre química y electricidad) ¹⁵⁻¹⁹

La electroquímica analítica es la rama de la química analítica que aborda las interacciones de la electricidad y los efectos químicos. Las mediciones electroquímicas de sistemas químicos se hacen por varias razones, de ellas se pueden obtener datos termodinámicos interesantes acerca de la reacción, se pueden generar intermedios inestables tales como radicales iónicos y estudiar su decaimiento o sus propiedades espectroscópicas. Se pueden analizar muestras en cantidades de trazas, como iones metálicos o especies orgánicas. En estos ejemplos, los métodos electroquímicos son empleados como herramienta en el estudio de los sistemas químicos. Hay quienes también hacen investigación de las propiedades electroquímicas por ser en sí mismas de primordial interés, por ejemplo en el diseño de una nueva fuente de poder o de la electrosíntesis de un producto. Algunos métodos electroquímicos han sido desarrollados en tales investigaciones, para la cual se requiere de un entendimiento de los principios fundamentales de las reacciones al electrodo y de las propiedades eléctricas de las interfases electrodo-disolución.

Cuando los electrones que participan en una reacción redox pueden hacerse fluir por un circuito eléctrico, es posible obtener información acerca de la reacción estudiando el circuito. Por ejemplo, en la siguiente reacción debe transferirse un electrón para oxidar un Ion V^{2+} y reducir un Ion Fe^{3+} . Si se sabe cuantos moles se transfieren de V^{2+} a Fe^{3+} , entonces se sabe cuantos moles de producto se han formado.



En técnicas como la polarografía, la tensión eléctrica puede utilizarse para identificar las sustancias reaccionantes. La tensión también está relacionada con la cantidad de reactivos y productos presentes.

2.4 Celdas electroquímicas.²⁵⁻³²

La celda electrolítica consiste de dos o más electrodos que funcionan como transductores entre el sistema químico y un sistema eléctrico en el cual los parámetros eléctricos como el voltaje y la corriente pueden ser medidos o controlados. Existen dos tipos de celdas electroquímicas. La galvánica (o voltaica) y la electrolítica. Es utilizada como herramienta de la electroquímica en áreas que como ya se comentaron y abarcan. Análisis, termodinámica, síntesis, cinética, conversión de energía, transporte electrónico biológico y conducción de impulsos nerviosos por nombrar unos cuantos.

La química electroanalítica hace uso de la electroquímica para el propósito de análisis. En esta aplicación, la magnitud de una señal de voltaje o de una corriente originada de una celda electroquímica está relacionada con la actividad o concentración de una especie particular de la celda. Encontramos variedad en el diseño de las celdas, para análisis electroanalíticos. Algunas muy “versátiles”, como la propuesta de Feldman, que si bien es interesante el diseño, la cantidad de volumen que emplea (500 mL) la descarta para propósitos docentes y hasta para emplearse en investigación si no se cuenta con suficiente cantidad de muestra para preparar dicho volumen de disolución.

Por otro lado, algunas mediciones pueden generalmente realizarse en volúmenes tan pequeños de muestra, como por ejemplo, del orden de microlitros, como en el desarrollo experimental de este trabajo, toda vez que se ahorra reactivo y se reduce la cantidad de desechos. Tales celdas han sido objeto de varios estudios, debido a su misma naturaleza de microescala, para observar su comportamiento electroquímico.

2.5 Celdas galvánicas y electrolíticas.

Una celda galvánica consiste de dos electrodos y una o mas disoluciones (es decir dos medias celdas) y es capaz de convertir espontáneamente la energía química, más o menos completamente, en energía eléctrica y abastecer esta energía a una fuente externa. En estas celdas tiene lugar una reacción química involucrando una oxidación en un electrodo y una reducción en el otro. Los electrones desprendidos en el paso de la oxidación son transferidos a la superficie del electrodo, pasan a través del circuito externo, y regresan enseguida al otro electrodo, en donde se lleva a cabo la reducción. Cuando uno de los componentes químicos responsables de estas reacciones se agota, la celda ya no es capaz de abastecer de energía eléctrica hacia una fuente externa y entonces la celda esta “muerta”.

En la siguiente figura se muestra una celda galvánica típica.

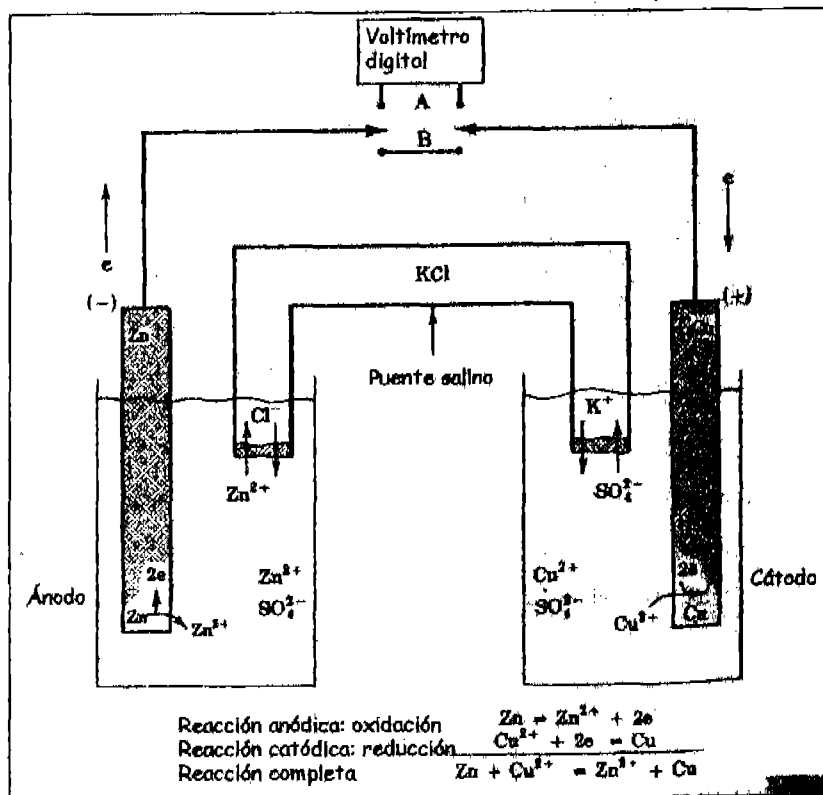


Figura 2. Celda electroquímica, celda galvánica. Consiste de un electrodo de zinc y $ZnSO_4$ 0.1 M y un electrodo de cobre y $CuSO_4$ 0.1 M, unidos por un puente salino.

Si la energía eléctrica se abastece de una fuente externa, la celda a través de la cual la corriente se fuerza a fluir, se llama celda electrolítica. Los cambios electroquímicos se producen en las interfaces metal disolución y los cambios de concentración se verifican en casi todo el sistema. En realidad una celda galvánica está construida a partir de los productos de la celda electrolítica que se acumulan en los electrodos. Si se apaga la fuente externa, los productos tienden a producir una corriente en dirección opuesta. En la siguiente figura se muestra una celda electrolítica

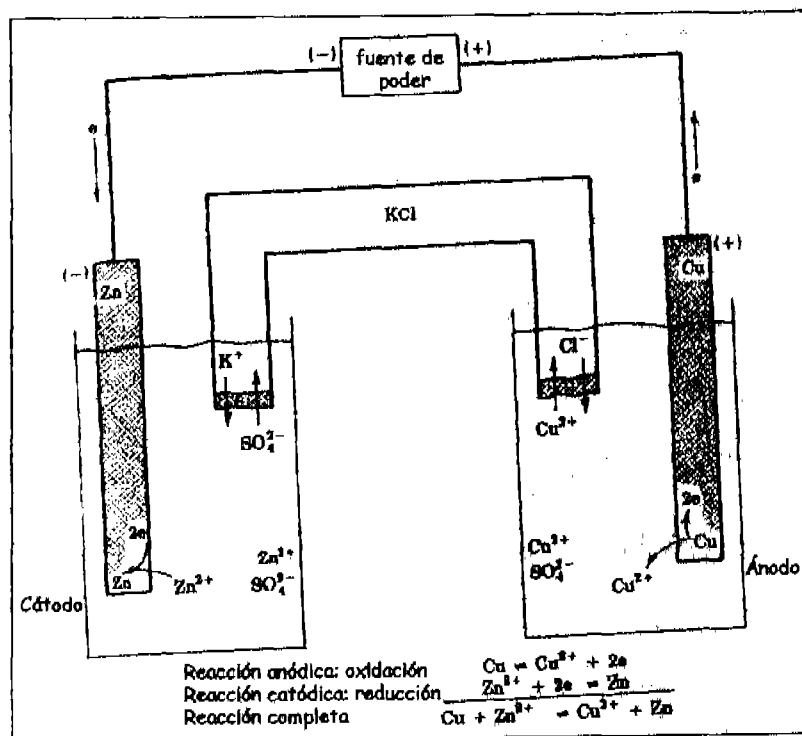


Figura 3. Celda electrolítica. Si un voltaje externo de una polaridad apropiada es impuesto sobre la celda electroquímica, la reacción química completamente puede ser forzada a ir en la dirección opuesta a como fue en la celda galvánica.

2.6 Electrodo.²⁰⁻²⁴

Un electrodo es una interfase que se establece entre el metal y la disolución. En general una diferencia en el potencial eléctrico puede ser medida entre los electrodos en una microcelda analítica.

Hay dos tipos de procesos que ocurren en los electrodos. En el primero, la transferencia de las cargas (electrones) se da a través de la interfase metal-disolución. Dicha transferencia de electrones causa oxidación o bien reducción de las especies. De esta manera, la transferencia está gobernada por la ley de Faraday (la cantidad de reacción química causada por el flujo de corriente es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través del sistema). Éste es llamado proceso Faradaico. Las interfases cargadas donde ocurren los procesos Faradaicos son llamados electrodos de transferencia de carga. Por otro lado, los procesos que implican adsorción y desorción de las especies y además donde la estructura de la interfase metal-disolución cambia con el cambio del potencial o de la composición de la disolución, son llamados procesos no faradaicos.

Aunque hay carga presente, ésta no cruza la interfase, además, puede haber un flujo externo de corriente cuando hay cambios en el potencial, el área del electrodo o la composición de la disolución. Cuando se lleva a cabo la electrólisis de las especies al electrodo, ambos procesos, faradaicos y no faradaicos se llevan a cabo.

Los electrodos que normalmente son empleados en las técnicas electroanalíticas son tres:

Electrodo de trabajo: También llamado electrodo indicador, justamente en el cual se lleva a cabo la electrólisis de las especies químicas de interés (analitos).

Electrodo de referencia: Se trata de una semicelda electroquímica que es usada como un referencial de potencial fijo para la medición de potenciales de celda. Este electrodo debe presentar estabilidad química en sus componentes.

Electrodo auxiliar: Necesario para sustentar o mantener la corriente que precisa el electrodo de trabajo para realizar la electrólisis. Ayuda a impedir que el electrodo de referencia sea sometido a la gran corriente que pudiera presentarse y así cambiar su potencial.

2.7 Transporte de masa^{12, 13}.

La transferencia de masa, es decir, el movimiento de las especies electroactivas del seno de la disolución hacia el electrodo está dado o bien, por una diferencia en el potencial eléctrico o por una diferencia en el potencial químico, o bien por la mera agitación de la disolución; éstos son resumidos así:

Migración. Movimiento de un cuerpo cargado bajo la influencia de un campo eléctrico (un gradiente de un potencial eléctrico).

Difusión: Movimiento de las especies bajo la influencia de un potencial químico (gradiente de concentración).

Convección: Agitación o transporte hidrodinámico. Generalmente el flujo del fluido ocurre por convección natural, es decir, por un gradiente de densidad o por convección forzada, el cual es caracterizado por regiones de estancamiento, flujo laminar y flujo turbulento.

La transferencia de masa en un electrodo está gobernada por la ecuación de Nernst-Planck, escrita para el transporte de masa de la siguiente manera:

$$J_i(x,t) = -D_i \frac{\delta C_i(x,t)}{\Delta x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\delta \Phi(x,t)}{\delta x} + C_i v(x,t)$$

Donde j_i es el flujo de la especie i , D_i es el coeficiente de difusión, $\frac{\delta C_i(x,t)}{\Delta x}$

es el gradiente de concentración, $\frac{\delta \Phi(x,t)}{\delta x}$ es el gradiente de potencia, z_i y C_i son la

carga y la concentración de la especie i , respectivamente, v es la velocidad con la cual una especie se mueve en disolución.

2.8. Ecuación de Cottrell.

El análisis de los datos obtenidos de la cronoamperometría (CA) está basado en la ecuación de Cottrell, la cual define la dependencia de la corriente con el tiempo a un potencial dado, para un control de difusión lineal:

$$I(t) = \frac{\mathcal{N} \mathcal{F} \mathcal{A} \mathcal{D}^{1/2} C}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

Donde:

\mathcal{N} = mol de electrones transferidos por molécula.

\mathcal{F} = Constante de Faraday (96500 C mol⁻¹)

\mathcal{A} = Área del electrodo (cm²)

\mathcal{D} = Coeficiente de difusión (cm² s⁻¹)

C = Concentración (mol cm⁻³)

Esta ecuación nos indica que hay una relación lineal entre la corriente y el inverso de la raíz cuadrada del tiempo.

La gráfica mostrada en la siguiente figura es conocida como gráfica de Cottrell.

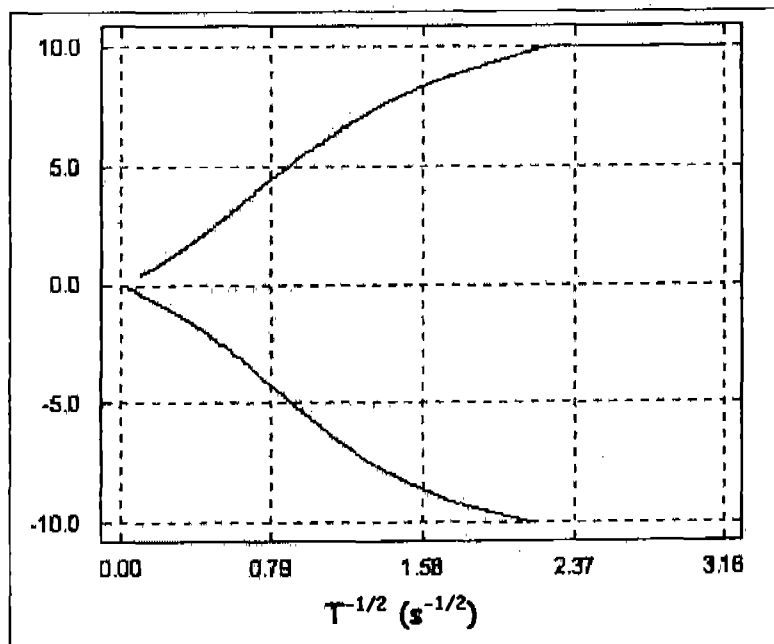


Figura 4. Gráfica de Cottrell para una cronoamperometría.

2.9. Ecuación de Anson.

Por otro lado, el análisis de los datos de cronocoulombimetría (CC) está basado en la ecuación de Anson, la cual define la dependencia de la carga con el tiempo a un potencial dado, igualmente para un control de difusión lineal:

$$Q = \frac{2nA F D^{1/2} C}{\pi^{1/2}} t^{1/2}$$

En este caso la relación lineal es entre la carga y el cuadrado del tiempo. La gráfica de Q vs. $t^{1/2}$ es conocida como gráfica de Anson.

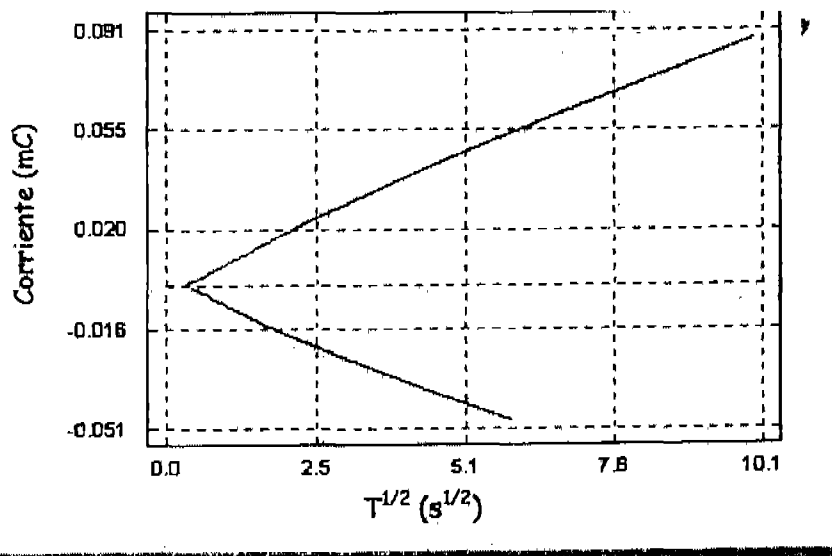


Figura 5. Gráfica típica de Anson para cronocoulombimetría.

Las pendientes de las ecuaciones de Cottrell y Anson son obtenidas para determinar alguno de los parámetros n (mol de electrones), A (área del electrodo), D (coeficiente de difusión) y C (concentración del analito), y así calcular el resto de los parámetros. Normalmente la aplicación que se obtiene de la cronoamperometría y de la cronocoulombimetría es para determinar el parámetro D o el parámetro A .

Una de las mayores aplicaciones de la cronocoulombimetría es el estudio de las especies adsorbidas en la superficie del electrodo de trabajo. Esto presenta una ventaja sobre la cronoamperometría, debido a que en la cronocoulombimetría es posible separar la carga que involucra la electrólisis de las moléculas adsorbidas de la carga debida a la electrólisis de las moléculas que están en disolución y de la carga de la doble capa. Esto es posible si usamos la gráfica de Anson.

Como ya se comentó, la electrólisis de las especies en disolución está controlada por difusión y depende de $t^{1/2}$. En contraste, la electrólisis de las especies adsorbidas es esencialmente instantánea, tal como la doble capa también se carga de esta forma. La ecuación para la carga total Q es:

$$Q = Q_{df} + Q_{ads} + Q_{dc} \quad 0$$

$$Q = \frac{2n F A D^{1/2} C}{\pi^{1/2}} t^{1/2} + n F A T_0 + Q_{dc}$$

Donde:

Q_{dif} = Carga debida a la electrólisis de las especies en disolución.

Q_{ads} = Carga debida a la electrólisis de las especies adsorbidas.

Q_{dc} = Carga de la doble capa.

T_0 = Concentración de las especies adsorbidas en la superficie del electrodo.

Así, de la ordenada al origen de la gráfica de Anson obtenemos la suma de Q_{dif} y Q_{ads} . Un método para eliminar el término de Q_{dc} de la ecuación, es correr el mismo experimento, sólo que únicamente con electrolito soporte, de esta manera al final se le restan los valores de carga obtenidos únicamente con electrolito soporte a los valores de los cronocoulombigramas con analito, asegurando de esta manera que los valores de carga obtenidos al final corresponden a Q_{dif} .

2.10. La polarografía.⁶

La voltamperometría abarca un gran número de técnicas analíticas refinadas, en las que se determinan las relaciones entre la corriente y el potencial durante los procesos electroquímicos. La principal subdivisión de la voltamperometría es la polarografía la cual es una técnica electroanalítica particularmente útil en el análisis de trazas o vestigios.

En la Polarografía, la corriente que circula en la celda se mide en función del potencial del electrodo de trabajo. Esta corriente suele ser proporcional a la concentración del analito. Las técnicas polarográficas más sensibles tienen un límite de detección próximo a 10^{-9} M y precisión cercana a 5%. Los métodos polarográficos menos sensibles, que se aplican cuando la concentración del analito es del orden de 10^{-3} M, pueden tener precisión de algunos décimos de unidad porcentual, aunque lo común es que sea de 2 a 3%.

El electrodo de trabajo es una gota de mercurio suspendida del extremo de un tubo capilar de vidrio. El analito puede ser oxidado o reducido en la superficie de la gota de mercurio. La corriente circula en un electrodo auxiliar constituido por un alambre de platino, grafito o acero inoxidable, y como referencia se utiliza un electrodo de calomel saturado o de plata. El potencial de la gota de mercurio se mide con respecto al electrodo de referencia.

La polarografía tiene varias aplicaciones en química analítica. Una de las más directas es la identificación cualitativa de una sustancia problema. Para un proceso redox reversible, el potencial de media onda es una característica de la especie electroactiva (el analito) y del medio en que se determina. Factores como la concentración del analito y la constante capilar del electrodo no influyen en el potencial de media onda. Existen tablas extensas de potenciales de media onda, por lo que el valor de potencial de media onda de una sustancia problema puede compararse con valores conocidos para tratar de identificar las especies por polarografía.

La principal aplicación de la polarografía se encuentra en el análisis cuantitativo, puesto que la magnitud de la corriente de difusión es proporcional a la concentración del analito, la altura de una onda polarográfica informa sobre la cantidad de analito presente.

2.10.1. Por que se utiliza el electrodo de gota de mercurio.

El electrodo de gota de mercurio consiste en un tubo capilar con diámetro extremadamente pequeño a través del cual sale el mercurio gota a gota, procedente de un depósito cuya altura puede ajustarse. En un capilar con longitud de 10 a 20 cm y diámetro de 0.05 mm se forman gotas de mercurio con 0.5 mm de diámetro a una frecuencia de 10 a 20 por minuto. De este modo, el intervalo de tiempo entre dos gotas es de 3 a 6 segundos. La frecuencia de caída de las gotas se controla subiendo o bajando el depósito de altura ajustable.

El electrodo de gota de mercurio permite obtener corrientes reproducibles en función del potencial. Esta reproducibilidad puede atribuirse a la renovación continua de la superficie de la gota durante su crecimiento. Con cualquier otro electrodo (como el de Pt en sus diferentes formas), el potencial depende del estado de la superficie y, por lo tanto, del tratamiento que haya sufrido previamente.

2.10.2. Agentes supresores de los máximos polarográficos.⁸

En un experimento polarográfico típico se necesita frecuentemente una pequeña cantidad de un agente tensoactivo. Esto se hace con el fin de impedir la formación de distorsiones conocidas como máximos. Se ha observado que una gran variedad de compuestos orgánicos son efectivos como supresores de los máximos; con mucho el que tiene mayor uso es un detergente no iónico conocido como Triton x-100, también se utiliza la gelatina y el rojo de metilo. Es importante no utilizar demasiada cantidad de supresor.

El rojo de metilo es un indicador colorido el cual en su forma ácida presenta coloración roja y en su forma básica presenta coloración amarilla, su pKa es de 6.0, tiene un peso molecular de 269 g/mol y su nombre según la I.U.P.A.C. es O-Carboxibencenazodimetilamina, su estructura es la siguiente:

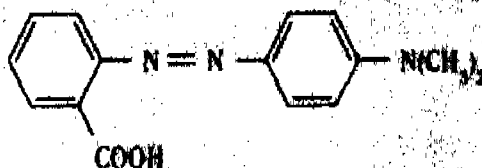
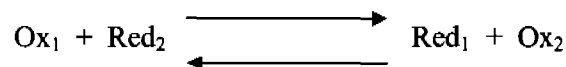


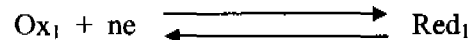
Figura 6. Estructura correspondiente al rojo de metilo

2.11 Generalidades sobre electrodeposición.^{6,7}

Un proceso de electrodeposición se basa en una reacción electroquímica. Cuando a una disolución de una especie oxidante se le adiciona un reductor, se produce una reacción química redox:



Si en lugar de adicionar un reductor, en la disolución se introduce un conductor y éste cede electrones a la disolución, tiene lugar una reacción electroquímica:



Al conductor se le denomina electrodo y al recipiente con la disolución celda electroquímica.

El potencial de la celda viene dado por:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} - IR \quad \text{donde } I = \text{intensidad óhmica y } R = \text{resistencia.}$$

La separación de especies químicas generalmente iones metálicos, puede conseguirse mediante electrodeposición catódica o anódica. Existen dos procedimientos generales para realizar estas separaciones. Según sea la intensidad o el potencial, el parámetro que se mantenga constante durante el proceso.

- a) **Electrólisis a intensidad constante:** Se eleva la f.e.m. hasta conseguir el depósito total de la muestra.
- b) **Electrólisis a potencial controlado:** Es una técnica más selectiva ya que permite separar elementos que se reducen a distintos potenciales (con diferencias de 0.2V - 0.4 V). Consiste en mantener constante el potencial del cátodo durante todo el proceso electrolítico.

2.12 El MIMP

El circuito del MIMP se conforma de la siguiente manera:

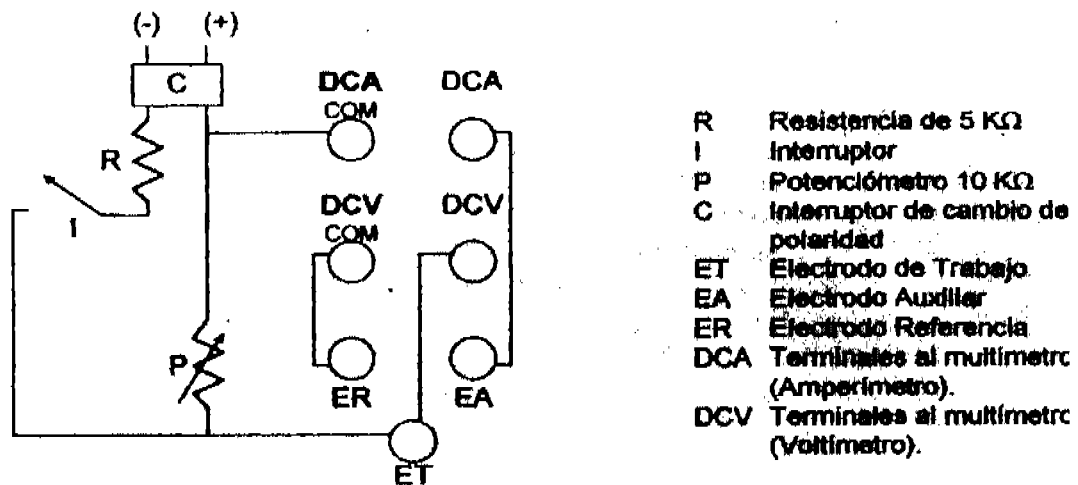


Figura 7. El circuito eléctrico del MIMP

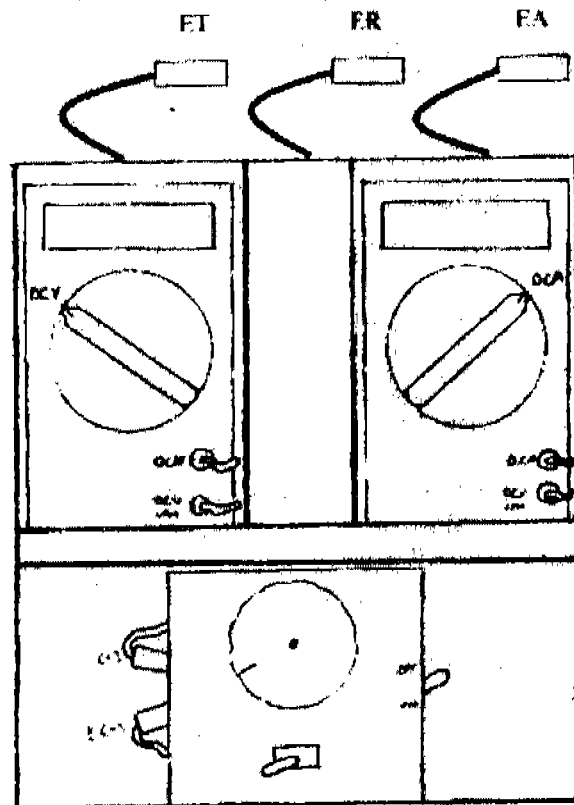


Figura 8. Esquema del equipo en conjunto

2.12.1. Historial técnico del MIMP.

2.12.2 Titulaciones ácido-base potenciométricas a microescala con microsensors de pH y de referencia de bajo costo³⁷.

La concentración efectiva de los iones hidronio, es de gran importancia en los procesos químicos naturales y de laboratorio y su medición es fundamental en química analítica y sintética.

En efecto las variaciones de la concentración de los iones hidronio, durante las reacciones ácido-base en agua, abarcan un intervalo muy grande en potencias de diez, desde 1 mol/L hasta 10^{-14} mol/L por ello el químico danés Sven S.L.P. Sørensen definió en 1909 el concepto de pH, $-\text{Log} [\text{H}^+]$, (el criterio actual es $\text{pH} = -\text{lóg.} (\text{C}_\text{H}^+/\text{C}_\text{o} = 1 \text{ mol / L})$ y así poder manejar los datos del nivel de acidez en escala decimal (Rubinsón 2000). Por otro lado Cremer en 1906 propone el electrodo de vidrio para determinar la actividad de H^+ , y posteriormente Haber y Klemensiwics en 1909 (Ruzicka 1997) lo perfeccionan para mediciones practicas hasta que I.M. Kolthoff demuestra por primera vez su utilidad en titulaciones potenciométricas (Beck 1994).

Si bien el electrodo de vidrio es muy eficiente en soluciones acuosas diluidas no es posible miniaturizar membranas de vidrio y los ultramicroelectrodos de pH a base de intercambiadores líquidos tienen un costo muy elevado. Desde la década de los años 50 se han desarrollado nuevos sensores de pH utilizando los óxidos metálicos de Fe, Sb, W (Ricketts, 1960) y películas de óxidos metálicos sobre acero inoxidable (POSAI) (Nomura 1988). Estos materiales son de fácil adquisición en forma de alambres de diámetro pequeño.

Las titulaciones ácido-base con monitoreo potenciométrico para análisis químico o estudio de procesos en solución se ve limitada por el alto costo de los sensores de pH a base de membranas de vidrio combinados con electrodos de calomel saturado. Además el tamaño de estos electrodos exige la utilización de celdas de reacción y buretas de volúmenes iguales o mayores a 30 mL.

Se propuso la construcción y caracterización de un sistema micropotenciométrico a base de W y Cu para determinar el pH como una alternativa de enseñanza experimental de reacciones ácido-base por medio de curvas de titulación en condiciones de microescala total, con instrumentación de bajo costo.

Metodología:

Construcción de los electrodos y la microcelda Microsensor de pH. Existen en el mercado barras de W (pureza > 99%) utilizados como electrodos para soldar, manómetros en tanques de gases comerciales (AGA, INFRA, etc.) de 1/16 X 7" (17.5 cm. de largo y 0.1 cm. de diámetro). Se corta un segmento de 4 cm. de largo y se introduce en una punta de plástico (utilizadas en las micro pipetas automáticas) cortada y usada como soporte. Se sujeta con resina epoxica o silicón.

Electrodo de referencia del microsensor de pH. Se fija un alambre de cobre de (4.5 cm. X 0.1 cm.) en un pedazo de punta de plástico y se fija con resina o silicón. Dicho montaje es tal que embona en otra punta de plástico completa, la cual tiene en su parte final un pedazo de algodón compacto que sirve para aislar la solución interna del microelectrodo de referencia.

El alambre de Cu de manera natural está recubierto de una microcapa de óxido de cobre (II) de tal manera que basta rellenar con agua destilada la punta plástica para obtener un potencial suficientemente estable. Dichos electrodos metal-solución de quasireferencia han sido reportados por J. Heyrovsky desde los años 60 (Heyrovsky 1968).

Ambos electrodos se insertan en sendos orificios hechos en la parte baja de un vasito de plástico de los usados para dosificar jarabes medicinales o de cualquier otro similar.

Se utiliza un milivoltímetro de bajo costo para medir la diferencia de potencial entre el microelectrodo de W y el microelectrodo de referencia de Cu/Cu(II). El micro electrodo de referencia (ER) se conecta a la entrada de "tierra" del voltímetro.



Figura 9. Microcelda potenciométrica para determinación de pH

Para demostrar el funcionamiento del microsensar de pH se determina el potencial de disoluciones amortiguadoras 0.1 mol/L de glicina, acetatos, fosfatos, trishidroximetilaminometano y boratos de valores de pH 2, 4, 6, 8 y 10 respectivamente.

Resultados:

La figura siguiente muestra la respuesta $E = f(\text{pH})$ del sensor de W. con respecto al micro electrodo de referencia de Cu. (ER). Se obtiene una relación lineal que está de acuerdo con la ecuación de Nikolsky, $E = 54.89 \text{ mV} - 49.79 \text{ pH}$; $r^2 = 0.9889$, típica de los electrodos selectivos.

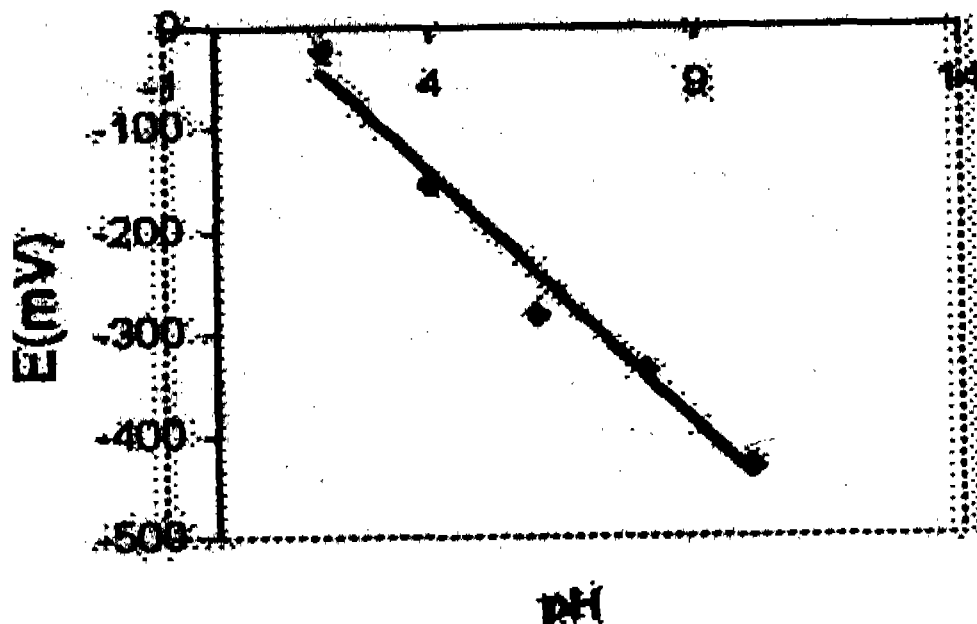


Figura 10. Ecuación de Nikolsky para micro sensor de pH de W con respecto al electrodo de referencia de Cu.

La siguiente figura muestra tres curvas de titulación de 0.5 mL de biftalato de potasio 0.1 mol/L con NaOH aprox. 0.1 mol/L adicionado con la microbureta de microescala total (Baeza 2003). Se observa que los valores de potencial no coinciden ya que en cada titulación el electrodo de referencia fue diferente. Los datos fueron seleccionados al azar de tres trabajos experimentales de diferentes estudiantes, en épocas distintas.

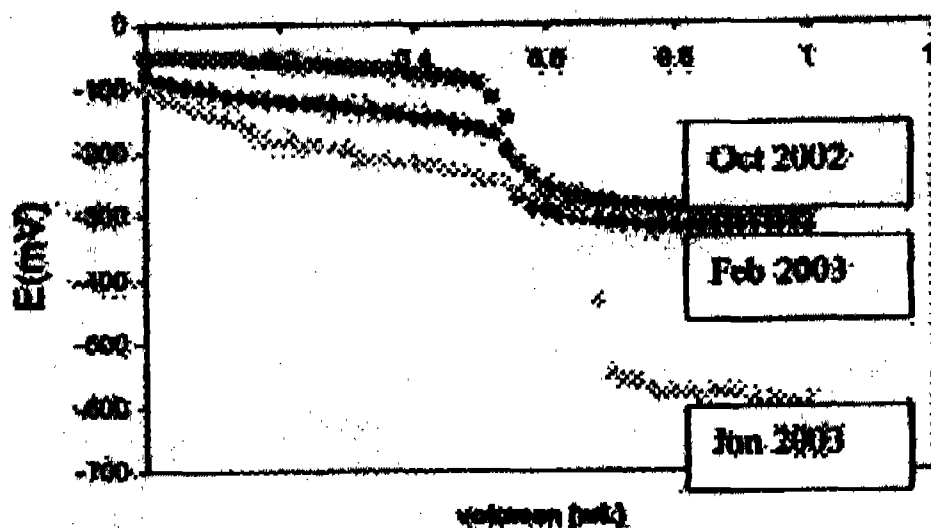


Figura 11. Curvas de titulación micropotenciométricas de alícuotas de biftalato de potasio 0.1 mol/L por NaOH aprox. 0.1 mol/L obtenidas en tres sesiones de laboratorio.

Para cada electrodo utilizado se determina el valor de pH con los valores de E para el volumen inicial que corresponde a $\text{pH} = 4.0$ y para el volumen al final de la titulación calculado con la concentración de NaOH en exceso, $\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$, aproximadamente de 12 en cada caso. La siguiente figura muestra las curvas $\text{pH} = f(\text{volumen})$ obtenidas.

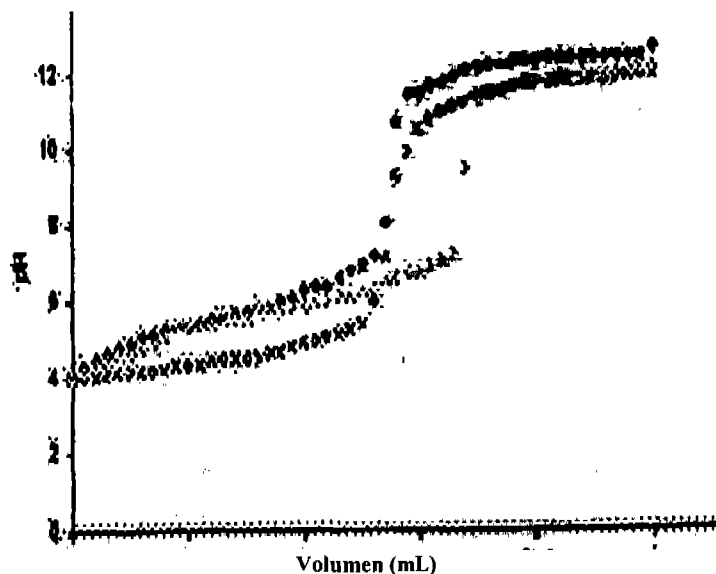


Figura 12. Curvas de titulación micropotenciométrica $\text{pH} = f(\text{volumen})$ de tres ensayos independientes de 0.5 mL de biftalato de potasio 0.1 mol/L por NaOH aprox. 0.1 mol/L.

Se realizaron titulaciones de 0.5 mL de la disolución de biftalato de potasio NaOH 0.1 mol/L con un electrodo combinado de vidrio y un pHmetro comercial, ambos marca Orión y con el microsistema propuesto. La siguiente grafica muestra las curvas de titulación obtenidas $\text{pH} = f(f)$ donde f representa la relación entre volumen agregado y el volumen correspondiente a la equivalencia.

Se observa que se obtienen las mismas curvas de titulación con el sistema convencional y el sistema potenciométrico a micro escala total.

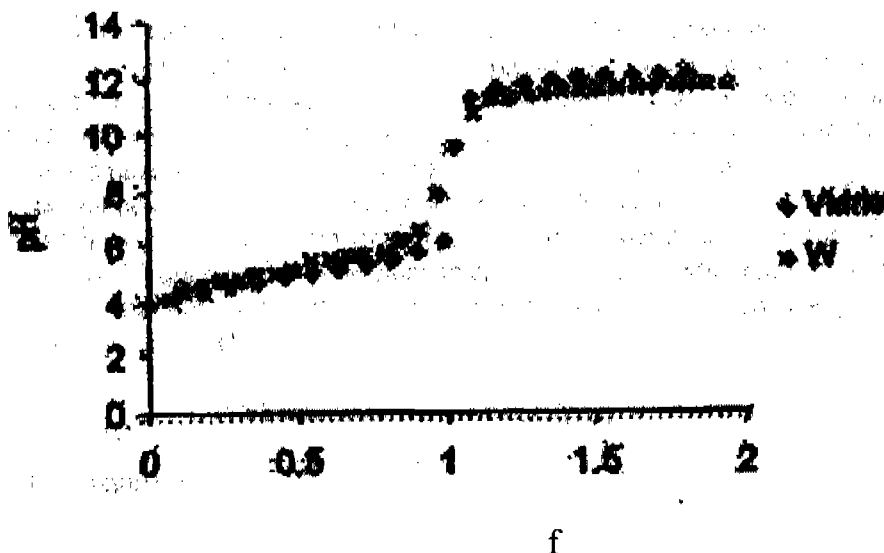


Figura 13. Curvas de titulación obtenidas $\text{pH} = f(f)$ donde f representa la relación entre el volumen agregado y el volumen correspondiente a la equivalencia para la titulación de biftalato de potasio 0.1 mol/L con el NaOH 0.1 mol/L-

Conclusiones:

Se demuestra que es posible realizar titulaciones potenciométricas con instrumentación de bajo costo en condiciones de microescala total. Se refuerza el conocimiento de medición física, E , y la calibración química, pH . La instrumentación presentada representa una alternativa de bajo costo para la enseñanza experimental y el trabajo en el aula o el campo.

En la segunda etapa se hizo uso de cronoamperometría como técnica analítica en la cual igualmente se imponía un potencial y se medía la corriente después de un determinado tiempo de muestreo (1 minuto), así mismo otra variante en esta técnica fue el empleo de un electrodo de estado sólido (grafito) como electrodo de trabajo y de igual forma electrodos de referencia ($\text{Cu}^0/\text{H}_2\text{O}$) y auxiliar (alambre de acero inoxidable). Todas las determinaciones hechas con el MIMP fueron corroboradas con un aparato convencional.

Entonces en la primera etapa y una vez teniendo todo el equipo armado, se realizó un análisis con el MIMP, el cual consistió en observar el dominio de electroactividad a diferente pH impuesto, es decir, se hicieron determinaciones polarográficas a diferente pH para observar las posibles variaciones.

Posteriormente se realizó una serie de análisis a un pH fijo en presencia de un analito, que en este caso fue Pb(II), a diferentes concentraciones. Así mismo se realizaron determinaciones con diferentes analitos (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+}), lo cual permitió la caracterización de cada uno de ellos en una mezcla a partir de sus correspondientes ondas de reducción generadas por este tipo de análisis.

Una vez concluida esta primera etapa, se realizaron análisis cronoamperométricos, los cuales operaron bajo el mismo principio, pero con las variantes antes mencionadas. De esta forma se pudo monitorear la oxidación de ácido ascórbico y la reducción de ferri y de ferro cianuro de potasio. Estas determinaciones fueron realizadas en forma cíclica e igualmente comparadas con un equipo convencional.

Cabe mencionar que en todos los análisis efectuados se burbujeó nitrógeno a las soluciones empleadas, para permitir el desplazamiento del oxígeno contenido en cualquier analito y así los resultados obtenidos no se vieron afectados por la presencia de las ondas de reducción de este elemento.

Después de realizado el procedimiento necesario para determinar el dominio de electroactividad a diferente pH, se pudo observar, para el caso del micropolarógrafo de mínima instrumentación. (MIMP). Que conforme el valor del pH aumenta las barreras anódicas y catódicas iban teniendo un cierto desplazamiento quedando cada vez más alejadas del origen. Con base en los documentos gráficos obtenidos con el aparato convencional se notó que conforme el pH va en aumento las barreras anódica y catódica, tomando como referencia el origen se van desplazando hacia la derecha e izquierda, respectivamente, pero esto sólo se ve hasta un valor de pH cercano a 7, pasado este valor ahora se puede observar lo contrario, es decir las barreras se van desplazando hacia el centro. Aquí se tuvo el empleo del aparato PGP201 POTENTIOSTAT / GALVANOSTAT; Marca TACUSSEL – RADIOMETER, con interfase a un graficador.

Estas diferencias observadas en cada uno de los sistemas fueron atribuibles a la velocidad de barrido empleada en cada equipo, ya que el aparato convencional por tener mayor precisión permitió generar mayores velocidades y por tanto un monitoreo igualmente más rápido. Figuras 14 y 15.

Para las pruebas con diferentes concentraciones de una solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, fue posible observar en ambos casos (MIMP y aparato convencional) que la onda de reducción del $\text{Pb}(\text{II})$ va en aumento conforme la concentración también lo hace. Este comportamiento es el esperado ya que al tener una mayor cantidad de analito, en este caso $\text{Pb}(\text{II})$, la onda de reducción tendrá que ampliarse ya que se requerirá mayor corriente para reducir en su totalidad al analito presente. Con base en las concentraciones empleadas fue posible determinar que el equipo propuesto tiene una sensibilidad del orden de 10^{-4} M a 10^{-3} M. Figuras 16 y 17.

Así mismo al monitorear muestras con distintos analitos (Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) para poder observar los valores correspondientes de potencial a los que ocurren las respectivas ondas de reducción dependientes del analito en cuestión, los resultados obtenidos también fueron positivos como se puede observar en los correspondientes polarogramas mostrados. Figuras 18 y 19.

Cabe mencionar que para el caso del $\text{Al}(\text{III})$ no fue posible identificar su onda de reducción por ambos sistemas, así mismo para el $\text{Ni}(\text{II})$ fue necesaria la identificación en un medio conteniendo citrato de amonio, debido a la cinética lenta que posee dicho metal. Con base en estas ondas de reducción encontradas para los diferentes metales fue posible asignar cada onda observada en una mezcla de estos analitos. Para estas últimas determinaciones se empleó el equipo convencional Voltammograph CV-27 Bas, con interfase a un graficador.

Así mismo en las determinaciones por cronoamperometría se observaron resultados positivos ya que con ambos sistemas los resultados mostrados muestran una tendencia similar, se puede hacer notar, de igual forma, que al realizar el análisis en forma cíclica, es posible observar los fenómenos involucrados en una reacción electroquímica tanto en la fase de oxidación como de reducción. Estas observaciones fueron hechas tanto en el análisis del ácido ascórbico como en la mezcla de ferro y ferricianuro de potasio, para este último caso el estudio de la función de Cottrell no se efectuó en su totalidad. Para comparar los resultados obtenidos por el MIMP se utilizó el equipo convencional PGP201 POTENTIOSTAT / GALVANOSTAT; Marca RADIOMETER COPENHAGEN, con la paquetería Voltamaster 1.

Con base en lo anterior se demuestra que el MIMP es eficiente bajo las condiciones propuestas; Así mismo se ha podido observar que es selectivo ya que permite monitorear diferentes analitos. Con base en lo expuesto se puede ver que se cumplió con cada uno de los puntos planteados, ya que así mismo se pudieron generar los parámetros que permiten establecer eficiencia, selectividad, sensibilidad, precisión y exactitud, que son los principios de todo análisis.

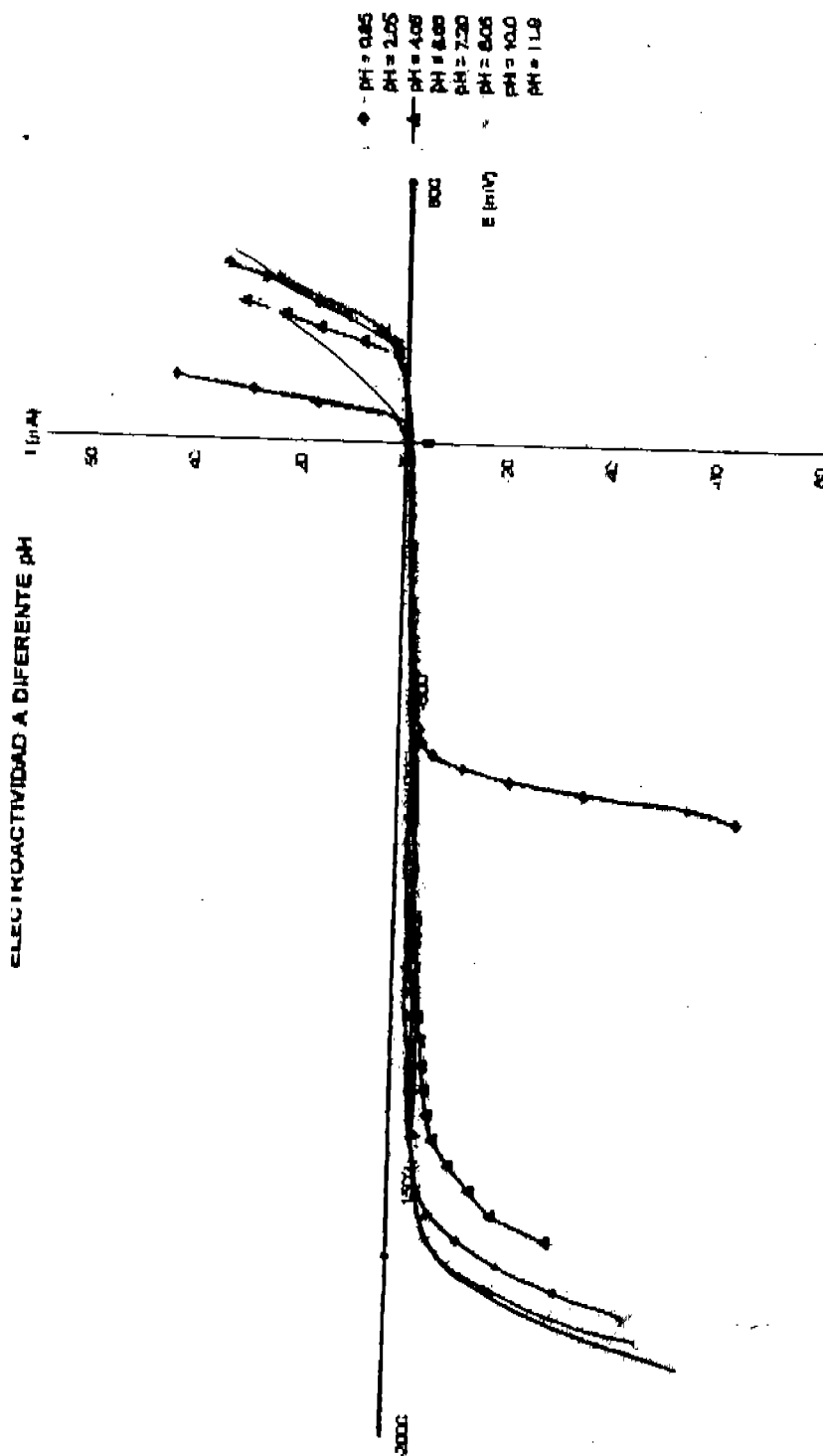


Figura 14.- Polarogramas a diferente pH realizados con MIMP Con burbujeo de nitrógeno. ET. Electrodo goteante de mercurio, EA. Alambre de acero, ER. Electrodo de $\text{Cu}^0/\text{H}_2\text{O}$

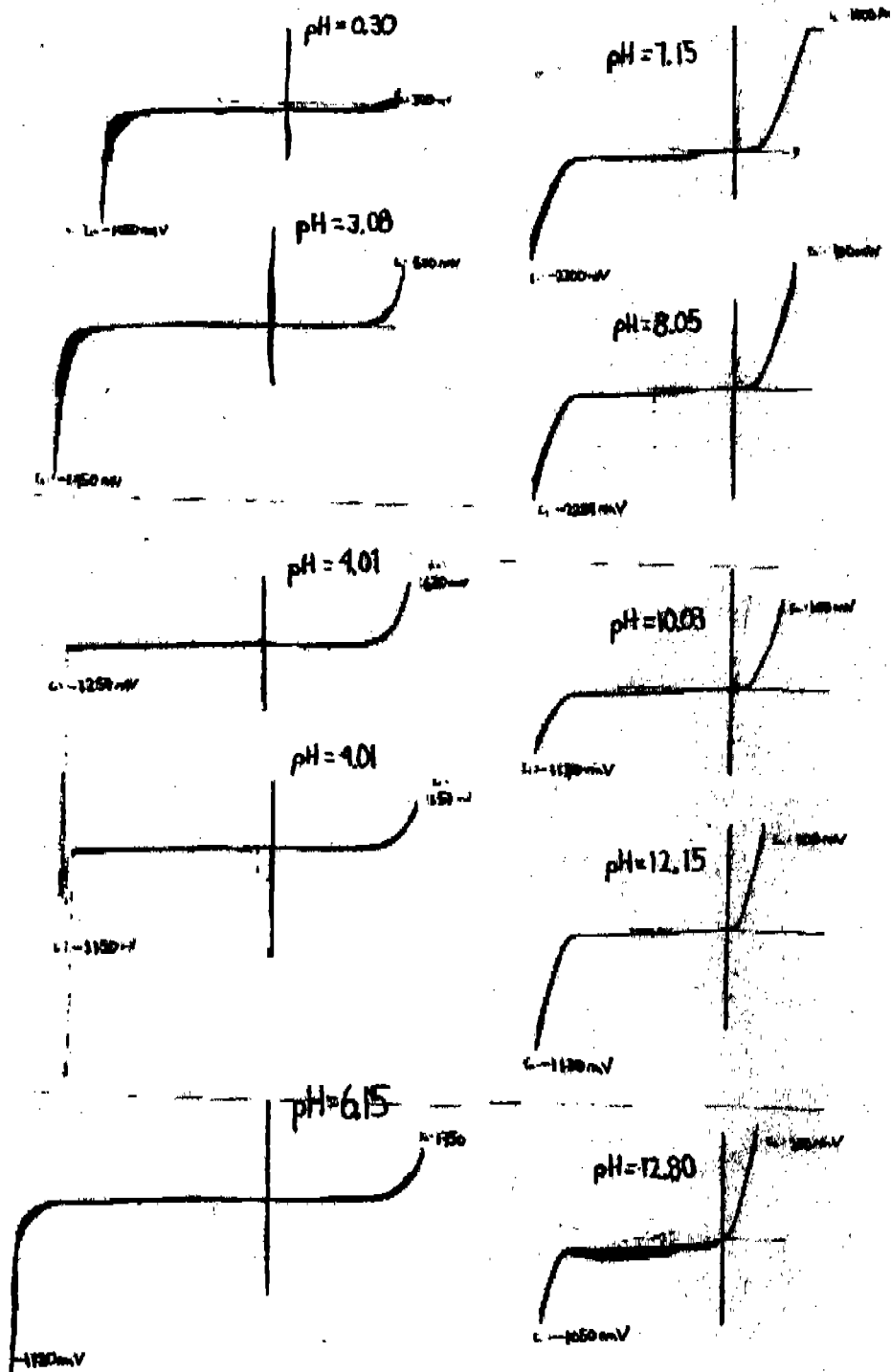


Figura 15. Polarogramas a diferentes pH realizados con aparato convencional. Con burbujeo de nitrógeno. ET. Electrodo goteante de mercurio, EA. Alambre de acero, ER. Electrodo $\text{Cu}^0/\text{H}_2\text{O}$

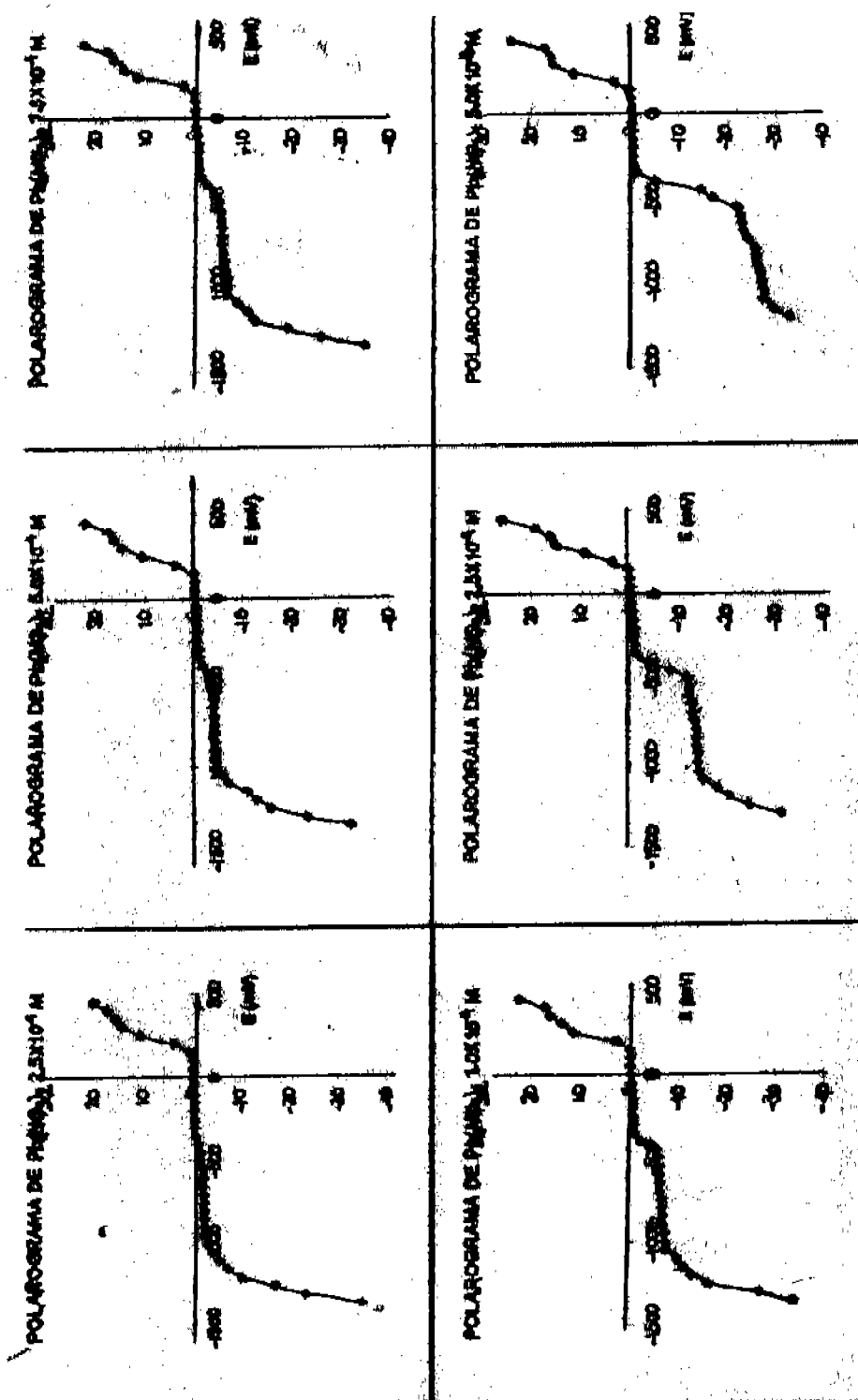


Figura 16. Polarogramas de diferentes concentraciones de Pb (II) en solución realizados con el MIMP. Las determinaciones fueron hechas con burbujeo de nitrógeno para eliminar el oxígeno presente. ET. Electrodo goteante de mercurio, EA. Alambre de acero, ER. Electrodo $\text{Cu}^0/\text{H}_2\text{O}$.

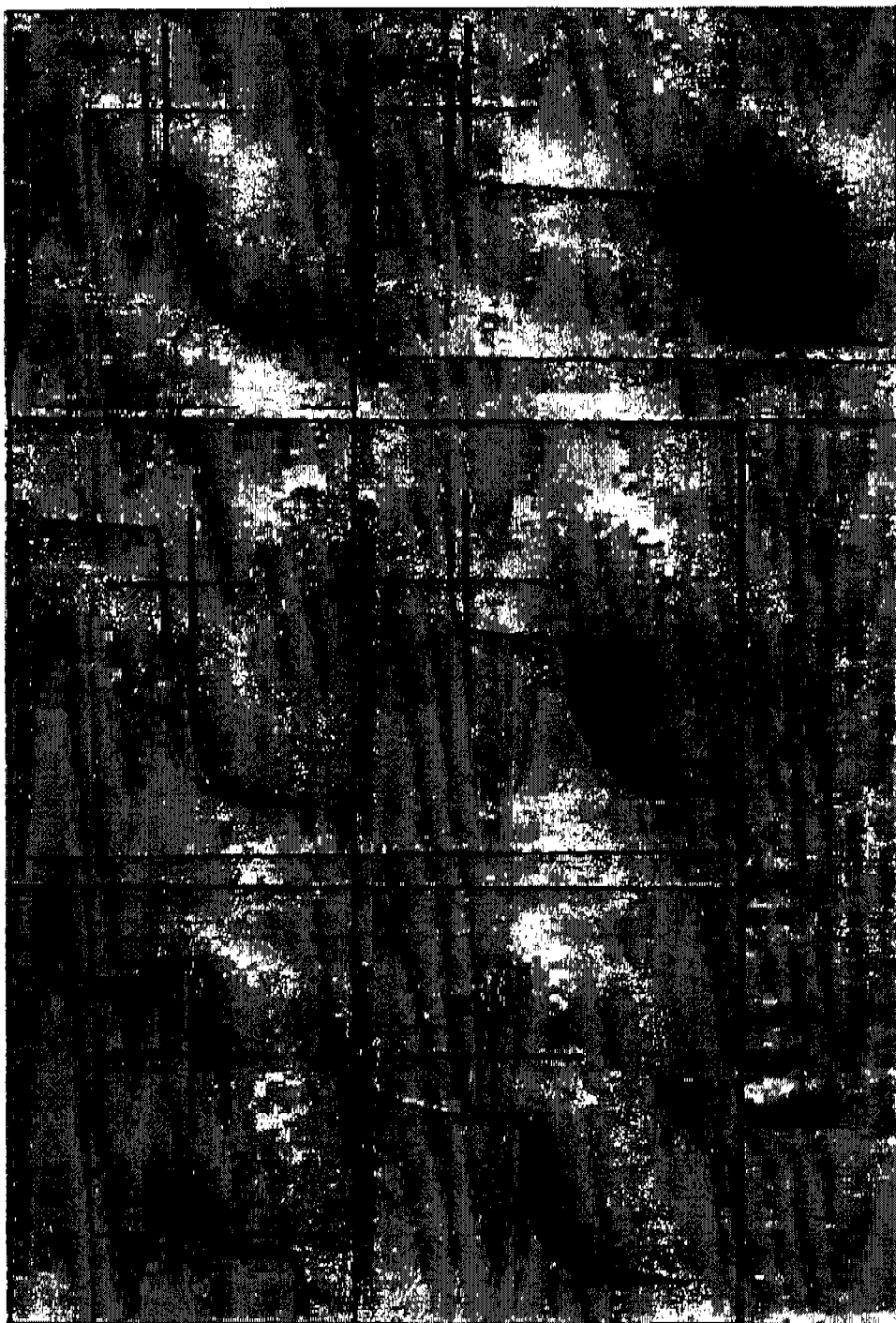


Figura 17. Polarogramas de diferentes concentraciones de Pb(II) en solución realizados con el aparato convencional. Las determinaciones fueron hechas con burbujeo de nitrógeno para eliminar el oxígeno presente. ET. Electrodo goteante de mercurio; EA. Alambre de acero; ER. Electrodo de $\text{Cu}^0/\text{H}_2\text{O}$.

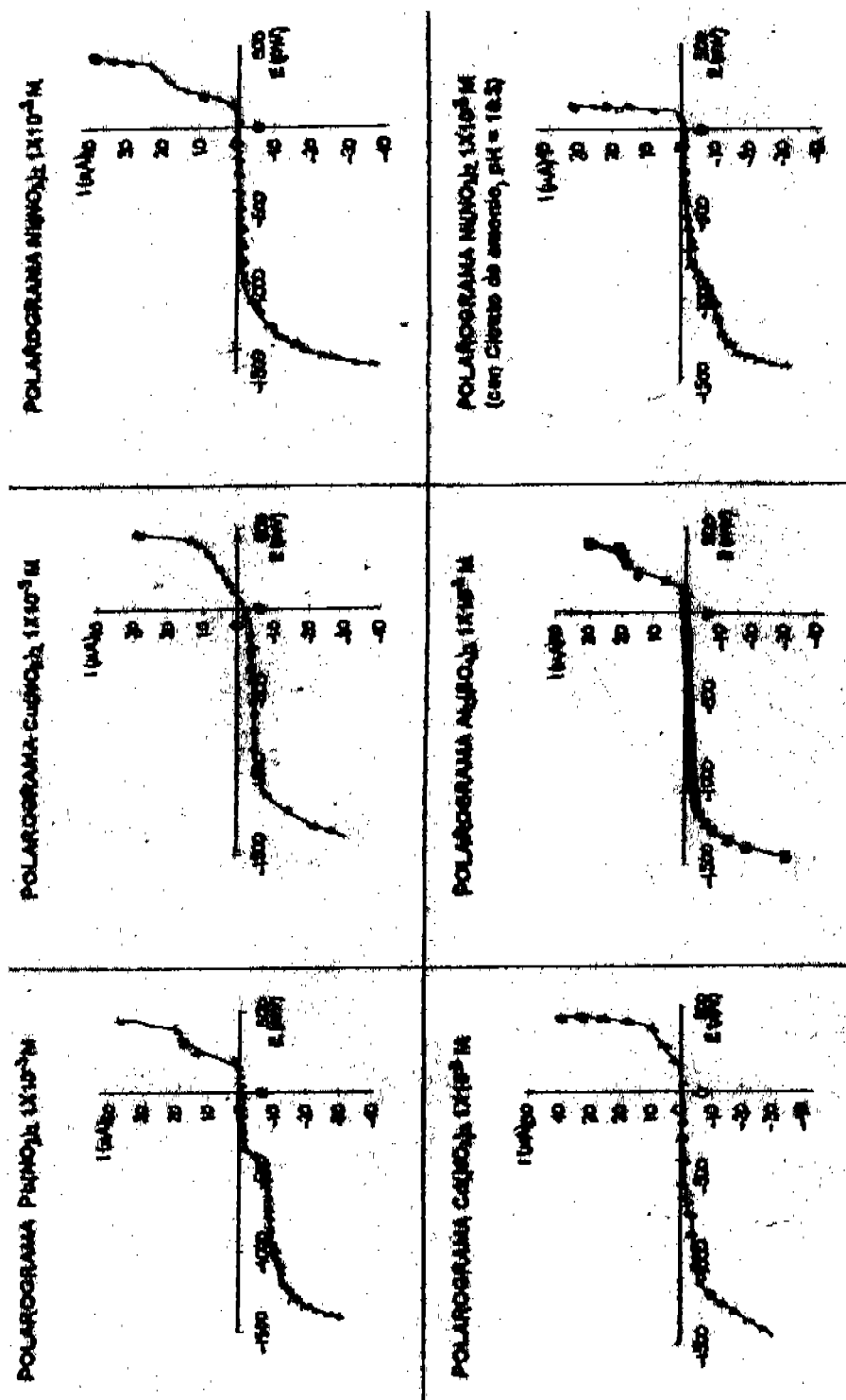


Figura 18. Polarograma de diferentes cationes metálicos en solución realizados con el MIMP. Las determinaciones fueron hechas con burbujeo de nitrógeno para eliminar el oxígeno presente. ET. Electrodo goteante de mercurio, EA. Alambre de acero, ER. Electrodo Cu^0/H_2O

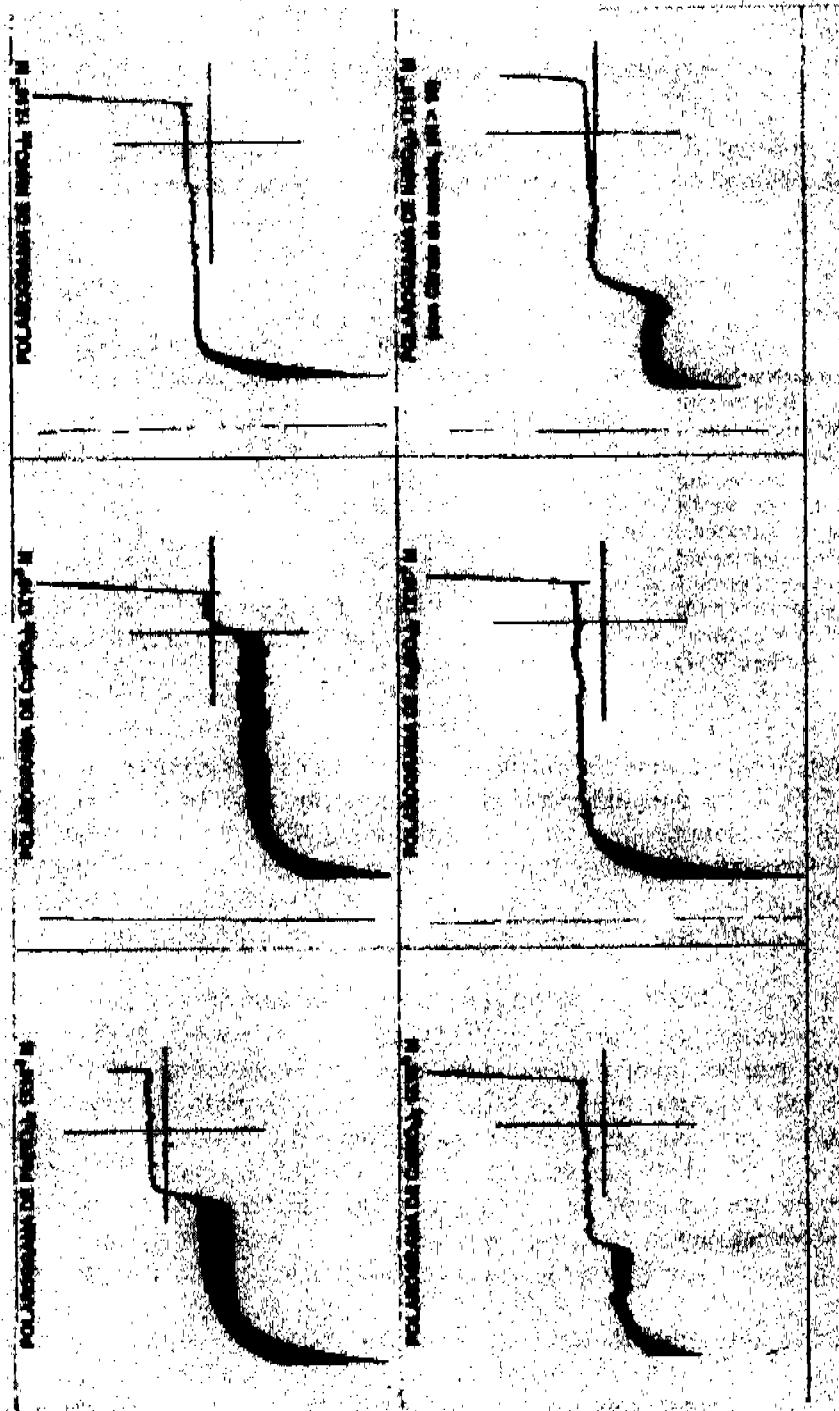


Figura 19. Polarogramas de diferentes cationes metálicos en solución realizadas con el aparato convencional. Las determinaciones fueron hechas con burbujeo de nitrógeno para eliminar el oxígeno presente. ET. Electrodo goteante de mercurio, EA. Alambre de acero, ER. Electrodo $\text{Cu}^0/\text{H}_2\text{O}$

3.0. Hipótesis.

Se obtendrán polarogramas propios de un comportamiento electroquímico, en las modalidades de polarografía clásica. Con base en éstos se establecerán dominios aniónicos y catiónicos en milivolts que permitirán posteriormente imponer el potencial adecuado para lograr la separación electrolítica de los cationes Níquel y Cadmio, provenientes de las baterías de desecho.

4.0. Objetivos.

- a) Poner a punto la determinación y monitoreo medio analítico de mezclas de Cd^{II} y Ni^{II} .
- b) Poner a punto la separación electroquímica de Ni y Cd.

Mediante el empleo del Micropolarógrafo de Mínima Instrumentación (MIMP) se busca:

- 1.- Probar y corroborar la eficiencia de un Micropolarógrafo construido.
- 2.- Obtener parámetros que permitan reportar precisión, exactitud, sensibilidad, selectividad y eficiencia del equipo propuesto.

5.0. Parte experimental.

5.1. Separación en función del pH.

Al inicio de la investigación se planteo separar los cationes, mediante precipitación en medio alcalino, para alcanzar la separación de los cationes se realizó previamente un estudio teórico mediante el cual fue posible conocer las zonas de predominio en medio alcalino para cadmio II y níquel II, se utilizaron los siguientes datos teóricos ⁵ donde $\log. \beta$ es logaritmo de formación global y pK_s el $-\log.$ de la constante de solubilidad de Ni II y Cd II en medio alcalino.

Níquel II	$\log. \beta_1 = 4.97$	$\log. \beta_2 = 8.55$	$\log. \beta_3 = 11.33$	
	$pK_s = 14.7$			
Cadmio II	$\log. \beta_1 = 4.17$	$\log. \beta_2 = 8.33$	$\log. \beta_3 = 9.02$	$\log. \beta_4 = 8.62$
	$pK_s = 13.6$			

Cálculos para obtener zonas de predominio de níquel II en medio alcalino.

$$S' = \frac{10^{-14.7} \cdot 10^{-2pH}}{(10^{-14})^2} \left[1 + \left[10^{4.97} \cdot 10^{-14 + pH} + 10^{8.55} \cdot 10^{-28 + 2pH} + 10^{11.33} \cdot 10^{-42 + 3pH} \right] \right]$$

Obteniendo:

$$\text{Log } S'_1 = 13.3 - 2pH$$

$$\text{Log } S'_2 = 4.27 - 2pH$$

$$\text{Log } S'_3 = -6.15 = \text{Log } S_0$$

$$\text{Log } S'_4 = -17.37 + pH$$

Cálculos para obtener zonas de predominio de cadmio II en medio alcalino.

$$S' = \frac{10^{-13.6} \cdot 10^{-2\text{pH}}}{(10^{-14})^2} \left[1 + \left[10^{4.17} \cdot 10^{-14+\text{pH}} + 10^{8.33} \cdot 10^{-28+2\text{pH}} + 10^{9.02} \cdot 10^{-42+3\text{pH}} + 10^{8.62} \cdot 10^{-56+4\text{pH}} \right] \right]$$

$$\text{Log } S'_1 = 14.4 - 2\text{pH}$$

$$\text{Log } S'_2 = 4.57 - \text{pH}$$

$$\text{Log } S'_3 = -5.27 = S_0$$

$$\text{Log } S'_4 = -18.58 + \text{pH}$$

$$\text{Log } S'_5 = -32.98 + 2 \text{pH}$$

Diagrama de zonas de predominio para Ni (II) y Cd (II).

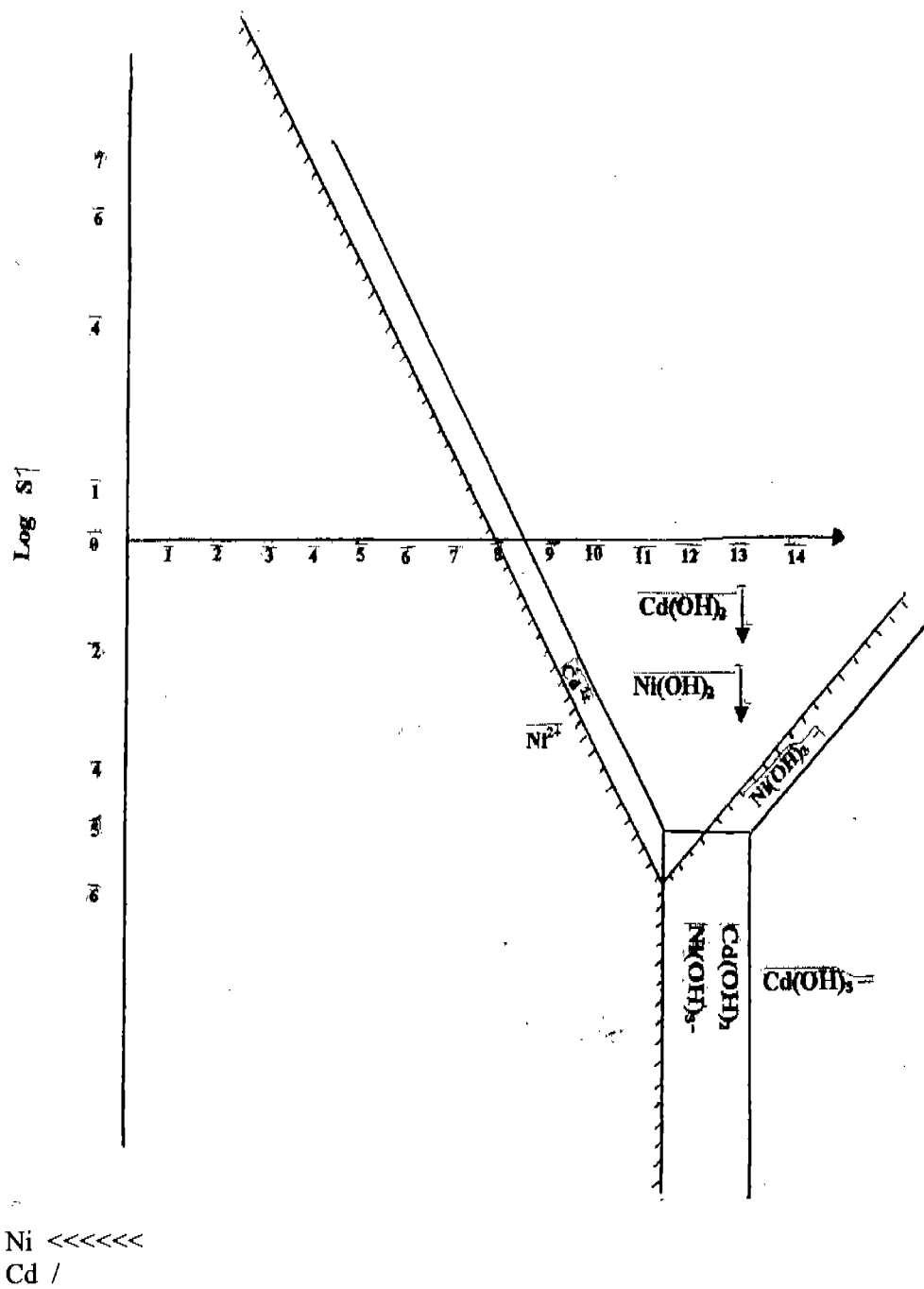


Figura 20

PARTE EXPERIMENTAL

Al revisar los diagramas es posible percatarse que los valores de pH de precipitación y de existencia de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ así como de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se encuentran localizados a partir de 8.3 y de 7.8 respectivamente, por consiguiente es posible darse cuenta que la separación utilizando únicamente variación en el pH es muy complicada arrojando además una separación con alto grado de impureza, debido a esto se considero realizar la separación complejando los cationes y posteriormente precipitándolos mediante un cambio en el pH, a continuación se muestran los cálculos y datos teóricos obtenidos del comportamiento del $\text{Cd}(\text{OH})_2$ así como para el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y sus equilibrios condicionados en presencia de acetato.

Mediante la siguiente ecuación es posible conocer el pH de inicio de precipitación:

$$\log K_s = \log C_o - 2(14 - \text{pH})$$

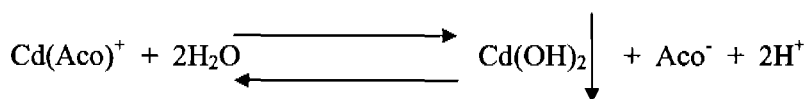
Despejando pH, se obtiene:

$$\text{pH} = (\log K_s - \log C_o + 28) / 2$$

Considerando un $C_o = 0.01$ molar.

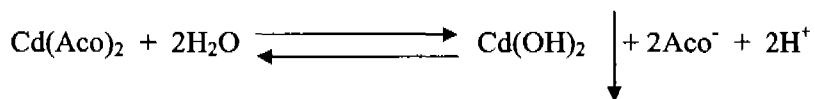
$$\text{pH} = (-13.6 + 2 + 28) / 2 = 8.2 \quad \text{pH de inicio de precipitación}$$

$$\text{pK}_a = (\log K_s + 28) / 2 = (-13.6 + 28) / 2 = 7.2$$



$$K = \frac{|\text{Aco}^-| |\text{H}^+|^2}{|\text{Cd}(\text{Aco})^+|}, \quad |\text{Aco}^-| = \frac{K}{|\text{H}^+|^2}, \quad \text{pAco}^- = \text{pK} - 2\text{pH}$$

La ecuación tiene una pendiente $m = -2$



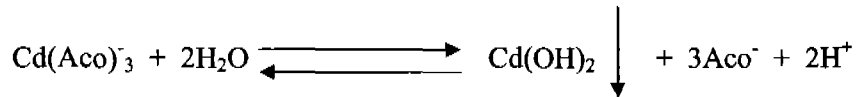
$$K = \frac{|\text{Aco}^-|^2 |\text{H}^+|^2}{|\text{Cd}(\text{Aco})_2|}, \quad |\text{Aco}^-|^2 = \frac{K |\text{Cd}(\text{Aco})_2|}{|\text{H}^+|^2}$$

PARTE EXPERIMENTAL

$$2\text{pAco}^- = \text{pK} - 2 \text{pH}$$

$$\text{pAco}^- = \text{pK}/2 - \text{pH}$$

La ecuación tiene una pendiente $m = -1$

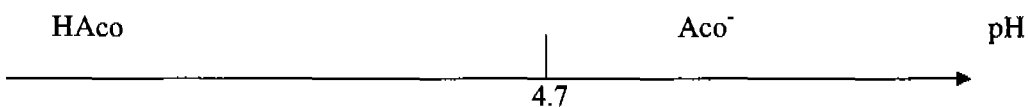
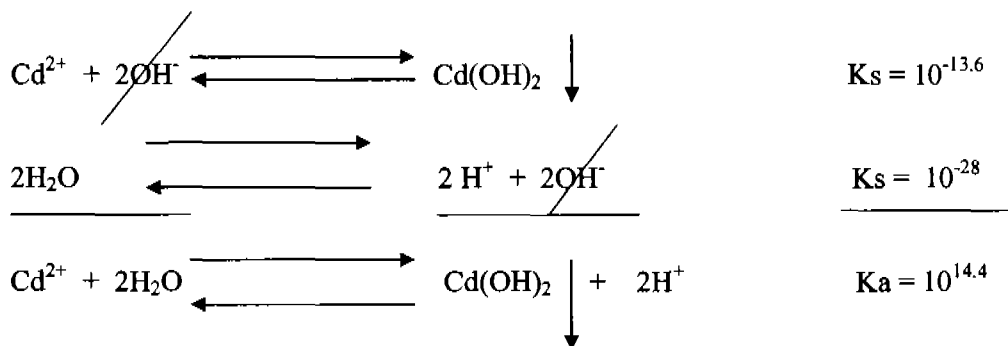


$$K = \frac{|\text{Aco}^-|^3 |\text{H}^+|^2}{|\text{Cd(Aco)}_3^-|}, \quad |\text{Aco}^-|^3 = \frac{K |\text{Cd(Aco)}_3^-|}{|\text{H}^+|^2}$$

$$3\text{pAco}^- = \text{pK} - 2 \text{pH}$$

$$\text{pAco}^- = \text{pK}/3 - 2/3 \text{pH}$$

La ecuación tiene una pendiente $m = -2/3$



PARTE EXPERIMENTAL

Ecuaciones para el diagrama pAco vs. pH: (Ni²⁺)

Constantes de formación acumulativas para complejos de Ni y Aco⁻:

log K ₁	1.12
log K ₂	1.81

Constantes de formación sucesivas para complejos Cd-Aco⁻

log K ₁	1.12
log K ₂	0.69

Una vez más se utiliza la ecuación anterior para encontrar el pH de inicio de precipitación:

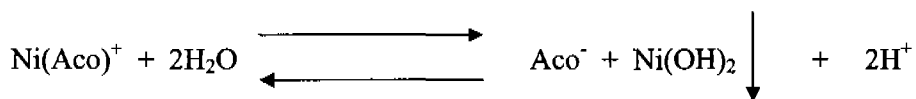
$$\text{pH} = (\log K_s - \log C_o + 28) / 2$$

Donde:

$$\text{pH} = (-14.7 + 2 + 28) / 2 = 7.65 \quad \text{pH de inicio de precipitación de Ni(OH)}_2$$

$$K_s = |\text{Ni}^{2+}| |\text{OH}^-|^2 = 2 \times 10^{-15}$$

Ecuaciones para el diagrama pAco⁻ vs. pH

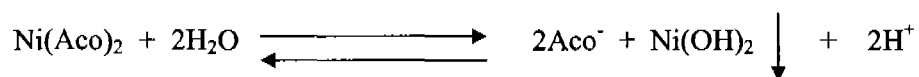


$$K = \frac{|\text{Aco}^-| |\text{H}^+|^2}{|\text{Ni(Aco)}^+|}, \quad |\text{Aco}^-| = \frac{K |\text{Ni(Aco)}^+|}{|\text{H}^+|}$$

$$\text{pAco}^- = \text{pK} - 2 \text{pH}$$

PARTE EXPERIMENTAL

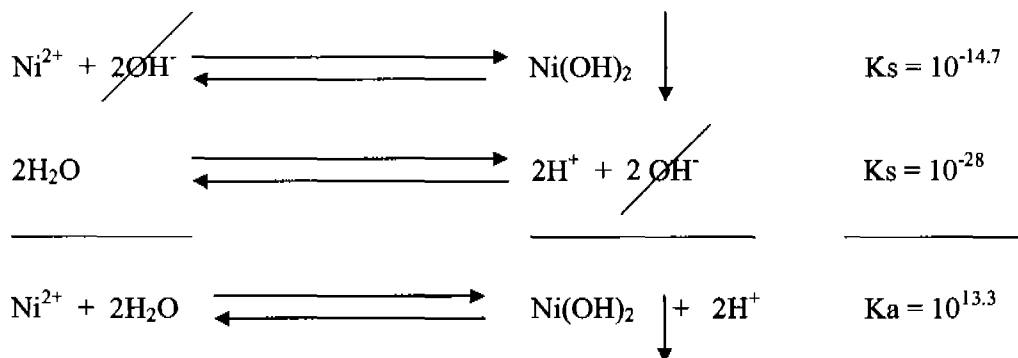
La ecuación tiene una pendiente $m = -2$



$$K = \frac{|\text{Aco}^-|^2 |\text{H}^+|^2}{|\text{Ni}(\text{Aco})_2|} \quad |\text{Aco}^-|^2 = \frac{K |\text{Ni}(\text{Aco})_2|}{|\text{H}^+|^2}$$

$$2\text{pAco}^- = \text{pK} - 2 \text{pH} \longrightarrow \text{pAco} = (\text{pK}/2) - \text{pH}$$

La ecuación tiene una pendiente $m = -1$



$$\text{pKa}' = -13.3$$

Diagrama generalizado $pAco^- = f(pH)$ para Cd (II) y Ni (II).
considerando las fases condensadas respectivas.

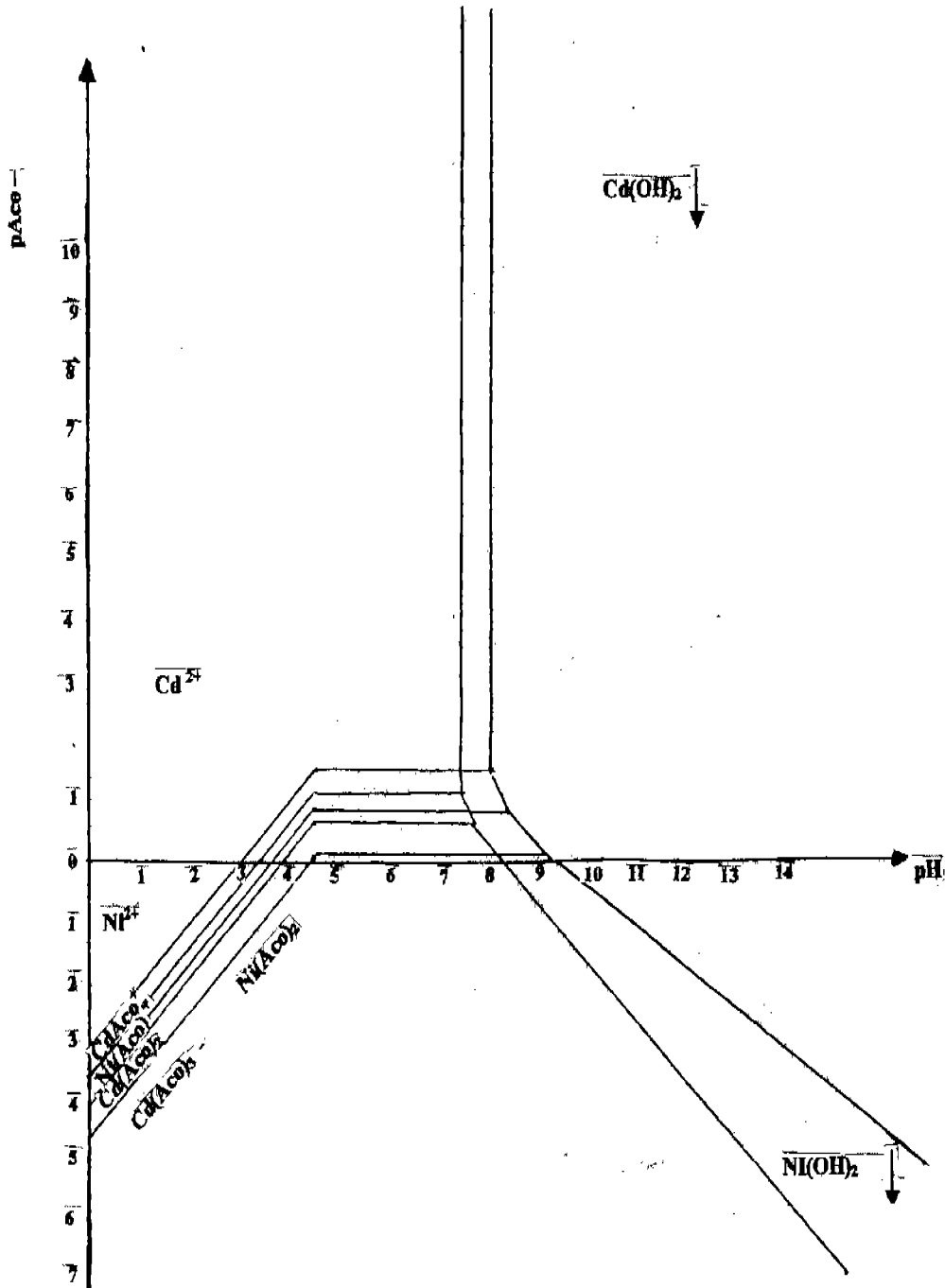


Figura 21

5.2. Separación electrolítica de cationes.

Tras efectuar cálculos y revisar diagramas es posible darse cuenta que la precipitación de los cationes por este medio es de sólo una unidad de pH de diferencia por lo que no se puede asegurar una separación óptima.

Debido a esto, se cambia la estrategia para separar los cationes Ni-Cd, optando por continuar con la investigación mediante las técnicas electroquímicas siguientes:

- a) Polarografía. Para monitoreo electroanalítico de cationes en disolución.
- b) Electrodeposición. Para efectuar una separación electroselectiva de los cationes en disolución, utilizando una poza de mercurio.

La investigación se compone de 4 fases experimentales que son:

- a) Electrodeposición y monitoreo de estándares utilizando el MIMP.
- b) Electrodeposición de estándares utilizando una fuente de poder y monitoreo con el MIMP.
- c) Electrodeposición de estándares utilizando una fuente de poder y monitoreo con un polarógrafo convencional.
- d) Electrodeposición y monitoreo en baterías Ni-Cd, utilizando una fuente de poder y un polarógrafo convencional.

En las 4 fases se utilizó como electrolito soporte citrato de amonio (polarograma 1) con una concentración igual a 1 Molar y con pH de 10, esto debido a la cinética lenta que posee el níquel, un volumen de 2.5 mL contenido en una celda de 3cm de diámetro, las condiciones bajo las cuales se efectuó el polarograma son las siguientes:

Electrodo de trabajo: Electrodo goteante de mercurio.

Electrodo de referencia: Alambre de plata.

Electrodo auxiliar: Barra de grafito.

El O₂ disuelto se eliminó exponiendo media hora la solución a ultrasonido.

Equipo utilizado: MIMP

5.2.1. Electrodeposición y monitoreo de estándares utilizando el MIMP.

Se realizaron 3 polarogramas para conocer los potenciales de oxido-reducción correspondientes a estándares de Cd^{2+} (polarograma 2), Ni^{2+} (polarograma 3) y mezcla de cationes Ni-Cd (polarograma 4) a una concentración de 0.006 M. Para todos estos las condiciones bajo las cuales se efectuaron los polarogramas son las siguientes:

Electrodo de trabajo: Electrodo goteante de mercurio.

Electrodo de referencia: Alambre de plata.

Electrodo auxiliar: Alambre de acero inoxidable.

El O_2 disuelto se elimino exponiendo media hora la solución a ultrasonido.

Electrolito soporte: Citrato de amonio, concentración 1 molar y pH 10

un volumen de 2.5 mL de disolución contenido en una celda de 3cm de diámetro

Equipo utilizado MIMP.

Al conocer los potenciales de oxido reducción para ambos cationes, es posible continuar con el tratamiento electroquímico posterior, la electrodeposición. Sin embargo, en este punto, al efectuar la electrodeposición será necesario conocer si la concentración de los cationes en solución ha disminuido, para tal fin se construyen tres curvas de calibración, una para cada catión y una más para la mezcla de los mismos, estas curvas se hacen a partir de polarogramas a concentraciones de 1.5 mM, 3.0mM, 6.0 mM, 12.0 mM y 24.0 mM.

Polarogramas: 5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19

Graficas: 1,2,3

. Para cada uno de ellos las condiciones bajo las cuales se efectuaron los polarogramas son las siguientes:

Electrodo de trabajo: Electrodo goteante de mercurio.

Electrodo de referencia: Alambre de plata.

Electrodo auxiliar: Barra de grafito.

El O_2 disuelto se elimino exponiendo media hora la solución a ultrasonido.

Electrolito soporte: Citrato de amonio, concentración 1 molar y pH 10

Un volumen de 2.5 mL de disolución contenido en una celda de 3cm de diámetro

Equipo utilizado MIMP.

Electrodeposición en estándares.

Para el tratamiento por electrodeposición se utilizó el mismo equipo que se venía utilizando para la polarografía, solo se añadió en esta ocasión un pozo de mercurio puenteado con una espiral de acero inoxidable de 1.5 cm. de diámetro para que éste fuese el electrodo de trabajo y no el electrodo goteante de mercurio como en la polarografía, se cambió el electrodo auxiliar de acero inoxidable por uno de grafito para estabilizar la corriente y se mantuvo el electrodo de referencia de plata, se dejó de aplicar ultrasonido para eliminar el oxígeno disuelto, este último se eliminó burbujeando nitrógeno y la solución es agitada mecánicamente. Las pruebas de electrodeposición fueron monitoreadas mediante polarografía, y comparando la intensidad de la corriente límite.

ELECTRODEPOSICIÓN POR MEDIO DE MIMP

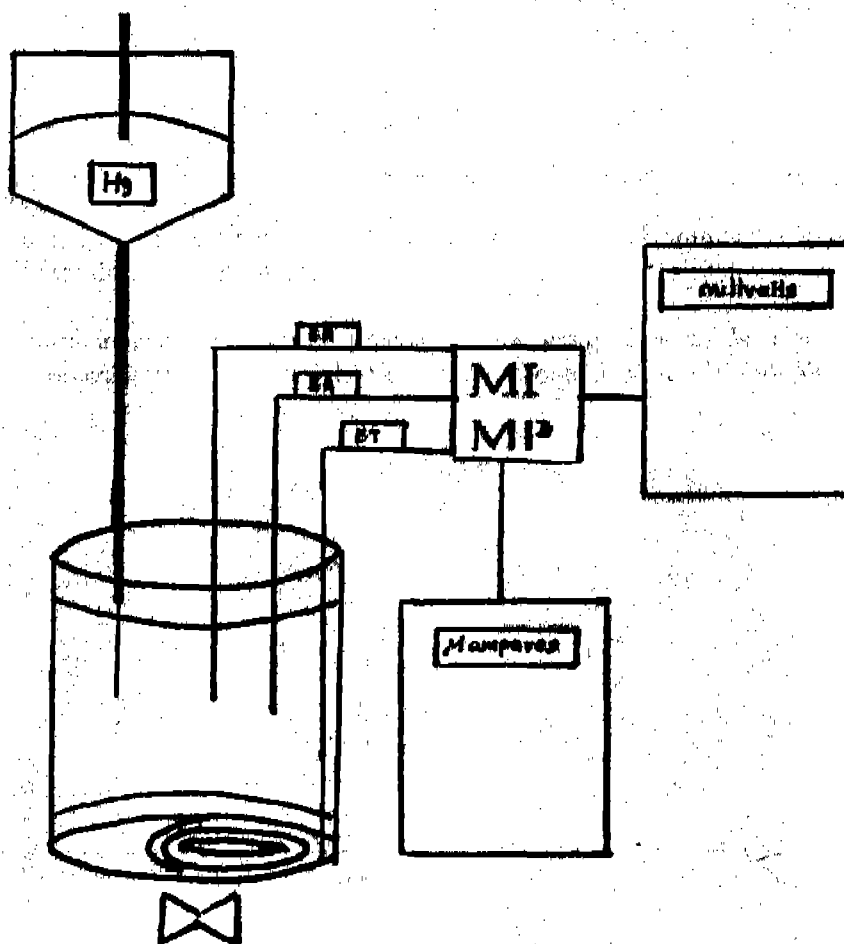


Figura 22. Conjunto utilizado en la electrodeposición mediante uso del MIMP

La electrodeposición a potencial controlado se ensayo primero con un estándar de concentración conocida, una mezcla Ni-Cd 6 mMolar, se realizaron polarogramas a distintos tiempos con la finalidad de monitorear el avance de la electrodeposición., y conocer la intensidad de la corriente límite. Los tiempos a los cuales se monitoreo la electrodeposición y sus respectivos polarogramas son los siguientes:

Tiempo = 0 Horas (Polarograma 20)

Tiempo = 2 Horas (Polarograma 21) Potencial impuesto. -700 mvolts

Tiempo = 5 Horas (Polarograma 22) Potencial impuesto. -700 mvolts.

Tiempo = 10 Horas (Polarograma 23) Potencial impuesto. -700 mvolts

Tiempo = 30 Horas (Polarograma 24) Potencial impuesto. -630 mvolts.

. Para cada uno de ellos las condiciones bajo las cuales se efectuaron los polarogramas son las siguientes:

Electrodo de trabajo: Electrodo goteante de mercurio.

Electrodo de referencia: Alambre de plata.

Electrodo auxiliar: Barra de grafito.

El O₂ disuelto se elimino exponiendo media hora la solución a ultrasonido.

Electrolito soporte: Citrato de amonio, concentración 1 molar y pH 10

Un volumen de 2.5 mL de disolución contenido en una celda de 3cm de diámetro

Equipo utilizado MIMP.

5.2.2. Electrodeposición de estándares utilizando una fuente de poder y monitoreo con el MIMP.

Al analizar los resultados obtenidos, se concluye que la técnica por electrodeposición es viable, sin embargo es necesario utilizar un equipo con mayor potencia, para eficientar el tiempo de separación, por lo que se procede a utilizar una fuente de poder IMAC FP-LAB2. Por lo tanto se repite el experimento anterior utilizando como estándar una mezcla de cationes Ni-Cd 6 mMolar, la única variante será el reemplazo del MIMP por la fuente de poder el dispositivo es montado según el siguiente diagrama.

ELECTRODEPOSICIÓN CON FUENTE DE PODER

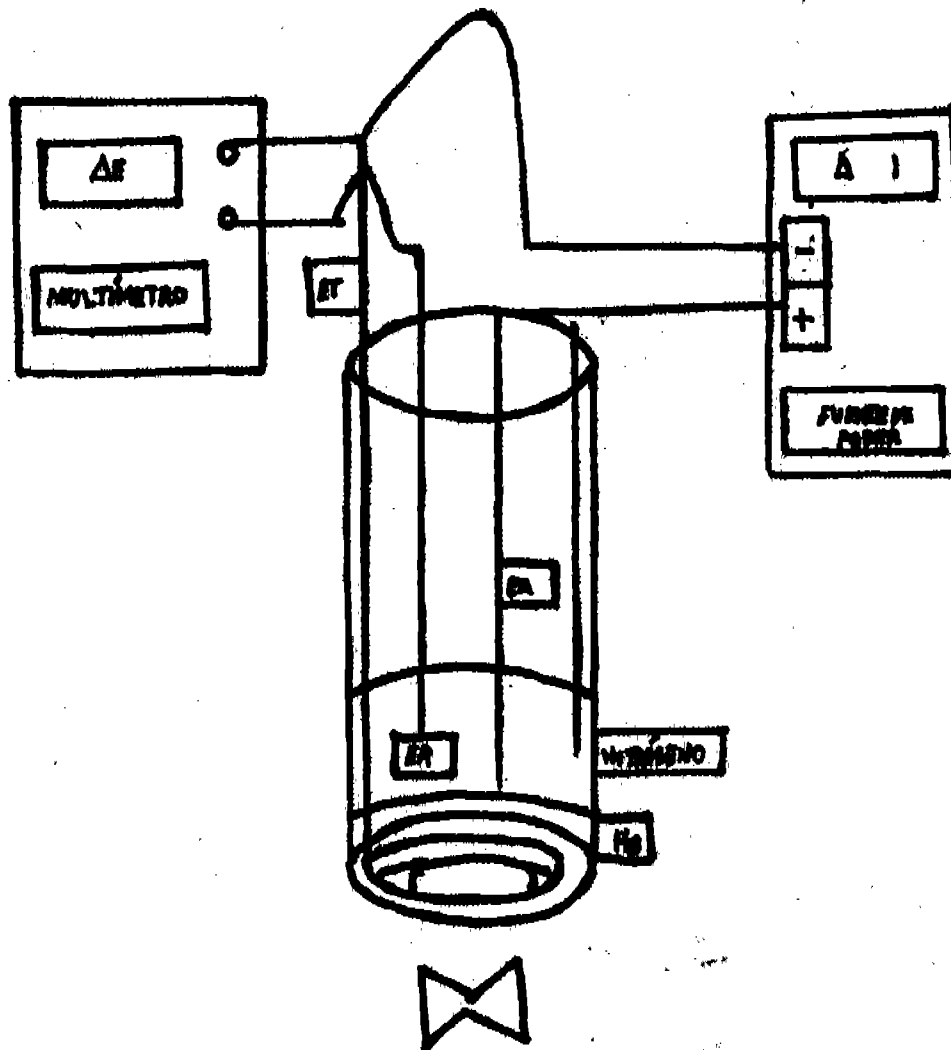


Figura 23. Dispositivo utilizado en la electrodeposición mediante uso de una fuente de poder.

En la electrodeposición a potencial controlado se realizaron polarogramas a distintos tiempos con la finalidad de monitorear el avance de la electrodeposición., y conocer la intensidad de la corriente límite. Los tiempos a los cuales se monitoreo la electrodeposición y sus respectivos polarogramas son los siguientes:

- Tiempo = 0 Minutos (Polarograma 25)
- Tiempo = 0.5 Minutos (Polarograma 26) Potencial impuesto. -900 mvolts
- Tiempo = 1.0 Minutos (Polarograma 27) Potencial impuesto. -1500 mvolts.
- Tiempo = 11.5 Minutos (Polarograma 28) Potencial impuesto. -1500 mvolts
- Tiempo = 31.5 Minutos (Polarograma 29) Potencial impuesto. -1500 mvolts.
- Tiempo = 47.5 Minutos (polarograma 30) Potencial impuesto. -1500 mvolts.

. Para cada uno de ellos las condiciones bajo las cuales se efectuaron los polarogramas son las siguientes:

Electrodo de trabajo: Electrodo goteante de mercurio.

Electrodo de referencia: Alambre de plata.

Electrodo auxiliar: Barra de grafito.

El O₂ disuelto se eliminó mediante burbujeo de nitrógeno.

Electrolito soporte: Citrato de amonio, concentración 1 molar y pH 10

Un volumen de 2.5 mL de disolución contenido en una celda de 3cm de diámetro

Equipo utilizado MIMP.

5.2.3. Electrodeposición de estándares utilizando una fuente de poder y monitoreo con un polarógrafo convencional.

Para eficientar aún más la separación catiónica y el monitoreo de la misma a estas alturas de la investigación fue posible contar con un polarógrafo automático y un graficador OmniScribe Houston Instrument Series D 500 Recorder. Se mantienen las mismas condiciones operativas, con la excepción del electrodo de referencia que ahora es de Ag/AgCl, el cual permite mayor nitidez con este equipo, electrodo de trabajo gota de mercurio, electrodo auxiliar grafito. En todos los casos se utilizó un volumen de 2.5 mL de solución y se eliminó el oxígeno disuelto burbujeando nitrógeno, el diámetro de la celda es de 2.5 cm. El electrolito soporte es de citrato de amonio 1 molar a pH = 10.

Para verificar el buen desempeño del equipo se utiliza un dispositivo conocido como celda ficticia, el cual nos ayuda a verificar el buen funcionamiento de los electrodos, si es así la gráfica deberá mostrarnos una recta con pendiente 1, es decir 45 grados, esto comprueba la ley de Ohm. (Polarograma 31).

Con el propósito de asentar bien las bases con el nuevo equipo, se realizó una prueba de polarografía (polarograma 32) al electrolito soporte las condiciones bajo las cuales se efectuó son las siguientes:

Electrodo de trabajo: Electrodo goteante de mercurio.

Electrodo de referencia: Alambre de Ag/AgCl.

Electrodo auxiliar: Barra de grafito.

El O₂ disuelto se eliminó mediante burbujeo de nitrógeno.

Electrolito soporte: Citrato de amonio, concentración 1 molar y pH 10

Un volumen de 2.5 mL de disolución contenido en una celda de 3cm de diámetro

Equipo utilizado: Polarógrafo automático y un graficador OmniScribe Houston Instrument Series D 500 Recorder. El cual opera bajo las condiciones siguientes:

mvs = 4, Velocidad de la impresora = 2.5 cm/min. μ ampere/volts = 20 A.

PARTE EXPERIMENTAL

Para eficientar la electrodeposición y su monitoreo se realizó una nueva curva de calibración apoyada en estándares preparados en el laboratorio y monitoreados con el polarógrafo automático, sus concentraciones y polarogramas respectivos son los siguientes:

Para Cd^{2+} 1.5mM, 3mM, 6mM, 12mM (Polarogramas 33, 34, 35, 36). Se obtiene la grafica 8.

Las condiciones bajo las cuales se efectuaron son las siguientes:

Electrodo de trabajo: Electrodo goteante de mercurio.

Electrodo de referencia: Alambre de Ag/AgCl.

Electrodo auxiliar: Barra de grafito.

El O_2 disuelto se elimino mediante burbujeo de nitrógeno.

Electrolito soporte: Citrato de amonio, concentración 1 molar y pH 10

Un volumen de 2.5 mL de disolución contenido en una celda de 3cm de diámetro

Equipo utilizado: Polarógrafo automático y un graficador OmniScribe Houston Instrument Series D 500 Recorder. El cual opera bajo las condiciones siguientes:

mvs = 4, Velocidad de la impresora = 2.5 cm/min. μ amperes/volts = 20 A.

Para Ni^{2+} 1.5mM, 2.9032 mM, 5.2941 mM, 10.2857 mM (Polarogramas 37, 38, 39, 40). Se obtiene la grafica 9. La cinética propia del níquel, conjugado con la potencia del equipo y su definición automática favorecen la formación de distorsiones, debidas a máximos polarográficos, por lo que fue necesario adicionar algunas gotas de rojo de metilo.* Las cantidades de rojo de metilo adicionados a los polarogramas son. 0 al 37, 1 al 38, 4 al 39 y 5 al 40.

Las condiciones bajo las cuales se efectuaron son las siguientes:

Electrodo de trabajo: Electrodo goteante de mercurio.

Electrodo de referencia: Alambre de Ag/AgCl.

Electrodo auxiliar: Barra de grafito.

El O_2 disuelto se elimino mediante burbujeo de nitrógeno.

Electrolito soporte: Citrato de amonio, concentración 1 molar y pH 10

Un volumen de 2.5 mL de disolución contenido en una celda de 3cm de diámetro

Equipo utilizado: Polarógrafo automático y un graficador OmniScribe Houston Instrument Series D 500 Recorder. El cual opera bajo las condiciones siguientes:

mvs = 4, Velocidad de la impresora = 2.5 cm/min. μ amperes/volts = 20 A.

Se agregaron distintas cantidades de rojo de metilo según la concentración del estándar.

***La solución de rojo de metilo se prepara en el laboratorio de la siguiente manera se disuelven 0.02 g en 60 mL de etanol, después se le adicionan 40 mL de agua destilada. Esto quiere decir que la solución utilizada se encuentra a una concentración de 7.34×10^{-4} molar^{9, 6}. Se realizaron varias mediciones para determinar el número de gotas equivalentes a un mililitro y el resultado promedio obtenido fue de 12 gotas por mililitro. Siempre se utilizó el mismo gotero.**

Para el estándar de mezcla Ni-Cd las concentraciones son las siguientes: 1.4062mM, 2.7272mM, 5.1429mM, 8.3721mM, 12.6315 mM (Polarogramas 41, 42, 43, 44, 45). Se obtiene la grafica 10. Las cantidades de rojo de metilo adicionados a los polarogramas son: 2 gotas al 41, 3 gotas al 42, 5 gotas al 43, 13 gotas al 44, 27 gotas al 45.

Las condiciones bajo las cuales se efectuaron son las siguientes:

Electrodo de trabajo: Electrodo goteante de mercurio.

Electrodo de referencia: Alambre de Ag/AgCl.

Electrodo auxiliar: Barra de grafito.

El O₂ disuelto se elimino mediante burbujeo de nitrógeno.

Electrolito soporte: Citrato de amonio, concentración 1 molar y pH 10

Un volumen de 2.5 mL de disolución contenido en una celda de 3cm de diámetro

Equipo utilizado: Polarógrafo automático y un graficador OmniScribe Houston Instrument Series D 500 Recorder. El cual opera bajo las condiciones siguientes:

mvs = 4, Velocidad de la impresora = 2.5 cm/min. μ amperes/volts = 20 A.

Se agregaron distintas cantidades de rojo de metilo según la concentración del estándar.

5.2.4. Electrodeposición y monitoreo en baterías Ni-Cd, utilizando una fuente de poder y un polarografo convencional.

Una vez que se cuenta con las curvas de calibración necesarias y sus respectivas ecuaciones se procede al trabajo experimental en la batería, y a su disección, a continuación se presenta la ficha técnica de la misma:

Marca: Panasonic.

Modelo: KX-A36A

Rango operacional: 3.6V 300mAh

Uso: Telefónico.

País de origen: Indonesia.

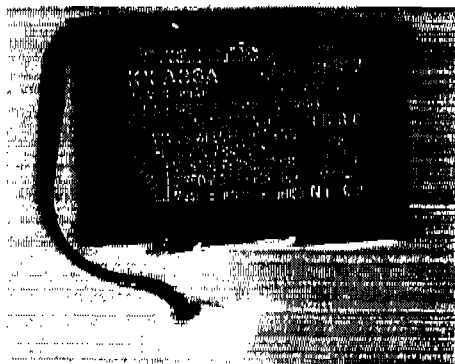


Figura 24. Batería utilizada en el experimento.

Este tipo de batería cuenta con tres celdas y cada una se divide en su interior en tres partes físicas fácilmente reconocibles, la primera es una lámina horadada de acero inoxidable, la segunda es una pasta de color gris claro y la tercera en una pasta de color gris oscuro.

El primer análisis se practica en la pasta gris claro de una celda, ésta tiene en su totalidad un masa de 3.6716 g de los cuales se tomaron 0.1661 g y se disolvieron en 5 mL de HNO_3 concentrado, de éstos fueron tomados 100 μl de esta solución y aforados con electrolito soporte citrato de amonio $\text{pH} = 10$, concentración 1 molar y le fueron añadidas 0, 4 y 5 gotas de rojo de metilo, equivalentes en el último caso a 0.4166 mL del mismo, y un volumen total de 2.9166 mL. Las condiciones bajo las cuales se efectuaron los polarogramas 46, 47 y 48 son las siguientes:

Electrodo de trabajo: Electrodo goteante de mercurio.

Electrodo de referencia: Alambre de Ag/AgCl .

Electrodo auxiliar: Barra de grafito.

El O_2 disuelto se elimino mediante burbujeo de nitrógeno.

Electrolito soporte: Citrato de amonio, concentración 1 molar y $\text{pH} 10$

Un volumen de 2.5 mL de disolución contenido en una celda de 3cm de diámetro

Equipo utilizado: Polarógrafo automático y un graficador OmniScribe Houston Instrument Series D 500 Recorder. El cual opera bajo las condiciones siguientes:

$mvs = 4$, Velocidad de la impresora = 2.5 cm/min. $\mu\text{amperes/volts} = 20 \text{ A}$.

El segundo análisis se practica en la pasta gris oscuro de una celda, ésta tiene en su totalidad una masa de 3.0999 g de los cuales se tomaron 0.02899 g y se disolvieron en 5 mL de HNO_3 concentrado, de éstos fueron tomados 100 μl y aforados con electrolito soporte citrato de amonio $\text{pH} = 10$, y uno molar y le fueron adicionadas 0, 4, 5 y 7 gotas de rojo de metilo equivalentes en el último caso a 0.5833 mL del mismo y un volumen total de 3.0833 mL. Las condiciones bajo las cuales se efectuaron los polarogramas 49, 50, 51 y 52 son las siguientes:

Electrodo de trabajo: Electrodo goteante de mercurio.

Electrodo de referencia: Alambre de Ag/AgCl .

Electrodo auxiliar: Barra de grafito.

El O_2 disuelto se elimino mediante burbujeo de nitrógeno.

Electrolito soporte: Citrato de amonio, concentración 1 molar y $\text{pH} 10$

Un volumen de 2.5 mL de disolución contenido en una celda de 3cm de diámetro

Equipo utilizado: Polarógrafo automático y un graficador OmniScribe Houston Instrument Series D 500 Recorder. El cual opera bajo las condiciones siguientes:

$mvs = 4$, Velocidad de la impresora = 2.5 cm/min. $\mu\text{amperes/volts} = 20 \text{ A}$.

Contando con estos polarogramas, ahora es posible efectuar los cálculos para conocer la concentración de ambos cationes en ambas pastas, esto se lleva a cabo utilizando las curvas de calibración que con tal fin fueron realizadas, así como sus respectivas ecuaciones.

Al conocer las concentraciones respectivas para cadmio y para níquel, es posible proceder a efectuar la electrodeposición de las soluciones anteriormente definidas, utilizando la fuente de poder IMAC FPLAB2, durante esta fase de la investigación, juegan un papel importante el potencial impuesto, así como el tiempo de imposición del mismo.

Separación de cationes Ni-Cd en pasta gris claro.

En la electrodeposición a potencial controlado se realizaron polarogramas a distintos tiempos con la finalidad de monitorear el avance de la electrodeposición., y conocer la intensidad de la corriente límite. Los tiempos a los cuales se monitoreo la electrodeposición y sus respectivos polarogramas son los siguientes:

Tiempo = 0	Horas	(Polarograma 53)	
Tiempo = 1.0	Horas	(Polarograma 54)	Potencial impuesto. 1100 mvolts
Tiempo = 1.5	Horas	(Polarograma 55)	Potencial impuesto. 1050 mvolts.
Tiempo = 1.5	Horas	(Polarograma 56)	Potencial impuesto. 1850 mvolts

La grafica 11 muestra con claridad lo acontecido durante la electrodeposición selectiva.

Las condiciones bajo las cuales se efectuaron los polarogramas 53, 54, 55, y 56 son las siguientes:

Electrodo de trabajo: Electrodo goteante de mercurio.

Electrodo de referencia: Alambre de Ag/AgCl.

Electrodo auxiliar: Barra de grafito.

El O₂ disuelto se elimino mediante burbujeo de nitrógeno.

Electrolito soporte: Citrato de amonio, concentración 1 molar y pH 10

Un volumen de 2.5 mL de disolución contenido en una celda de 3cm de diámetro

Equipo utilizado: Polarógrafo automático y un graficador OmniScribe Houston Instrument Series D 500 Recorder. El cual opera bajo las condiciones siguientes:

mvs = 4, Velocidad de la impresora = 2.5 cm/min. μ amperes/volts = 20 A.

Separación de cationes Ni-Cd en pasta gris oscuro.

En la electrodeposición a potencial controlado se realizaron polarogramas a distintos tiempos con la finalidad de monitorear el avance de la electrodeposición, y conocer la intensidad de la corriente límite. Los tiempos a los cuales se monitoreo la electrodeposición y sus respectivos polarogramas son los siguientes:

Tiempo = 0	Minutos (Polarograma 57)		
Tiempo = 1.0	Minutos (Polarograma 58)	Potencial impuesto.	950-1000 mvolts
Tiempo = 5.0	Minutos (Polarograma 59)	Potencial impuesto.	1000-1100 mvolts
Tiempo = 10.0	Minutos (Polarograma 60)	Potencial impuesto.	1000-1100 mvolts
Tiempo = 60.0	Minutos (Polarograma 61)	Potencial impuesto.	1650 mvolts
Tiempo = 120	Minutos (Polarograma 62)	Potencial impuesto.	1750 mvolts
Tiempo = 180	Minutos (Polarograma 63)	Potencial impuesto.	1850 mvolts

La grafica 12 muestra con claridad lo acontecido durante la electrodeposición selectiva.

Las condiciones bajo las cuales se efectuaron los polarogramas 57, 58, 59, 60, 61, 62, y 63 son las siguientes:

Electrodo de trabajo: Electrodo goteante de mercurio.

Electrodo de referencia: Alambre de Ag/AgCl.

Electrodo auxiliar: Barra de grafito.

El O₂ disuelto se elimino mediante burbujeo de nitrógeno.

Electrolito soporte: Citrato de amonio, concentración 1 molar y pH 10

Un volumen de 2.5 mL de disolución contenido en una celda de 3cm de diámetro

Equipo utilizado: Polarógrafo automático y un graficador OmniScribe Houston Instrument Series D 500 Recorder. El cual opera bajo las condiciones siguientes:

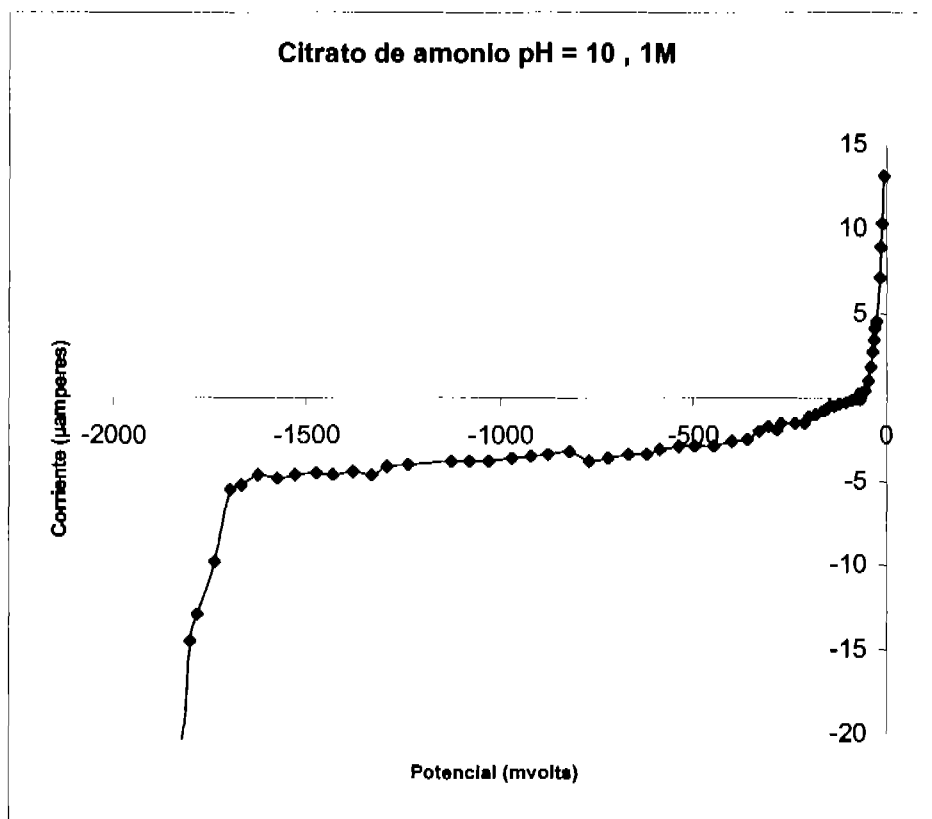
mvs = 4, Velocidad de la impresora = 2.5 cm/min. μ amperes/volts = 20 A.

La parte experimental esta concluida, a continuación se presentan los resultados obtenidos.

6.0. Resultados.

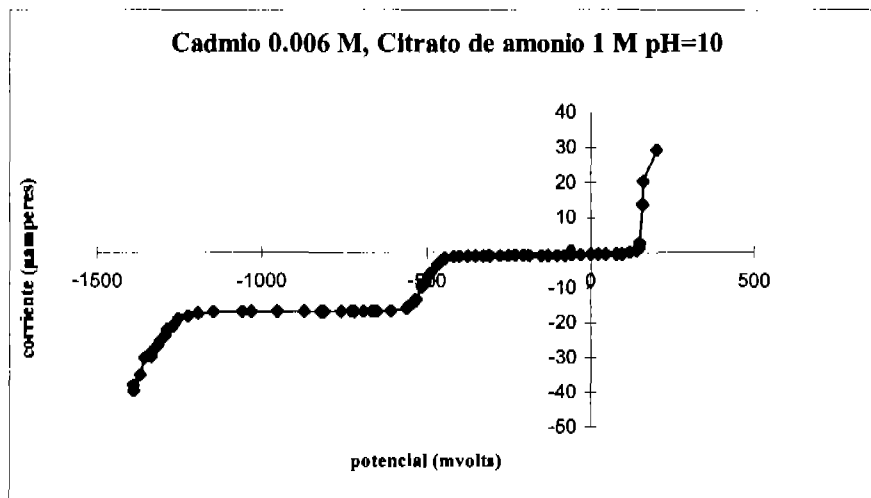
A continuación se presentan los polarogramas graficas y tablas que muestran los resultados obtenidos en la parte experimental.

6.1. Electrodeposición y monitoreo de estándares utilizando el MIMP.



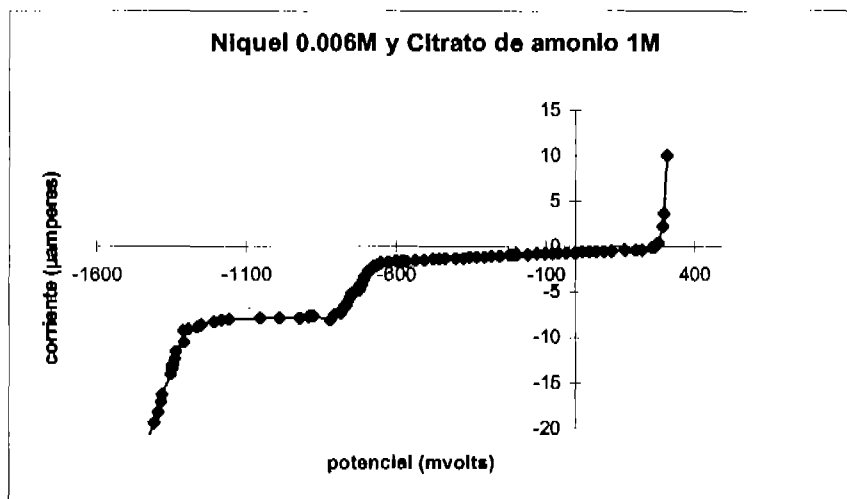
Polarograma 1. Muestra perfectamente los dominios redox del electrolito soporte, ubicados de -1.61 mvolts y -5.625 µamperes en adelante.

Se aprecia en el polarograma el rango de reducción del Cd^{2+} y éste se ubica de -453 mV a -551 mV y de -1.31 $\mu\text{amperes}$ a -15.78 $\mu\text{amperes}$.



Polarograma 2. Muestra los dominios de reducción del Cd^{2+}

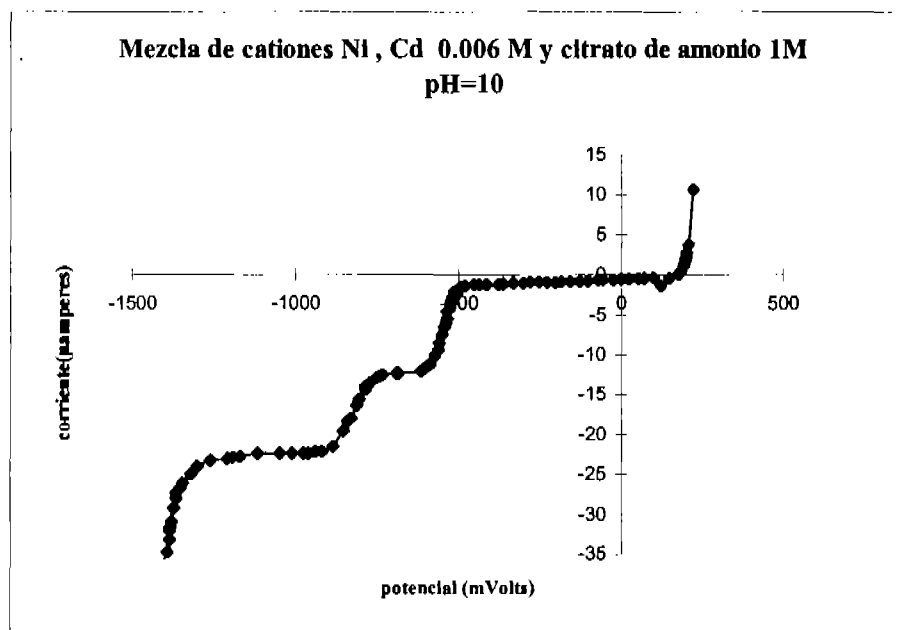
Se aprecia en el polarograma el rango de reducción del Ni^{2+} y éste se ubica de -671.11 mV a -817.77 mV y de -1.66 $\mu\text{amperes}$ a -7.91 $\mu\text{amperes}$.



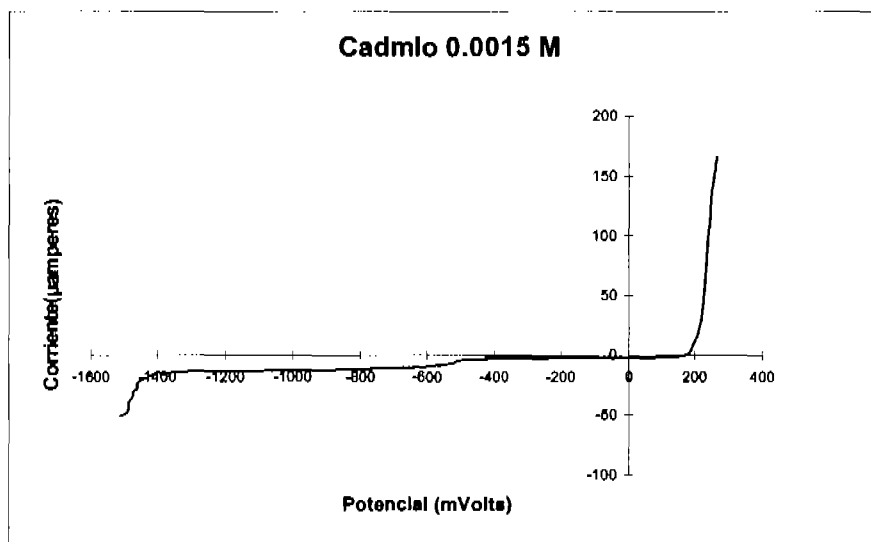
Polarograma 3. Muestra los dominios de reducción del Ni^{2+}

Se aprecia los rangos de reducción para la mezcla de cationes, para Cd^{2+} de -506.666 mV a -620.22 mV y de -1.428 $\mu\text{amperes}$ a -11.428 $\mu\text{amperes}$.

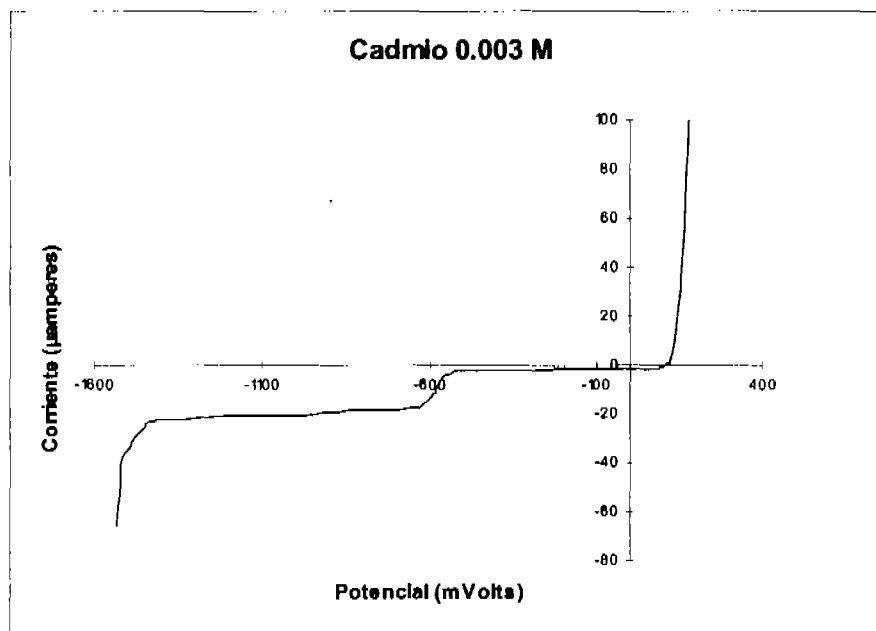
Para Ni^{2+} de -604 mV a -880 mV y de -12.857 $\mu\text{amperes}$ a -21.904 $\mu\text{amperes}$.



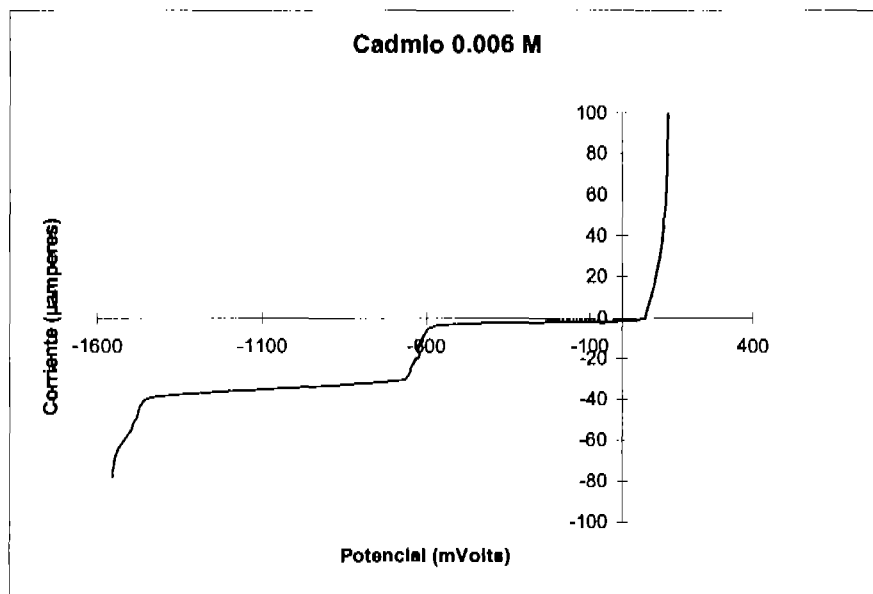
Polarograma 4. Muestra los dominios de reducción de la mezcla con cationes Ni^{2+} y Cd^{2+}



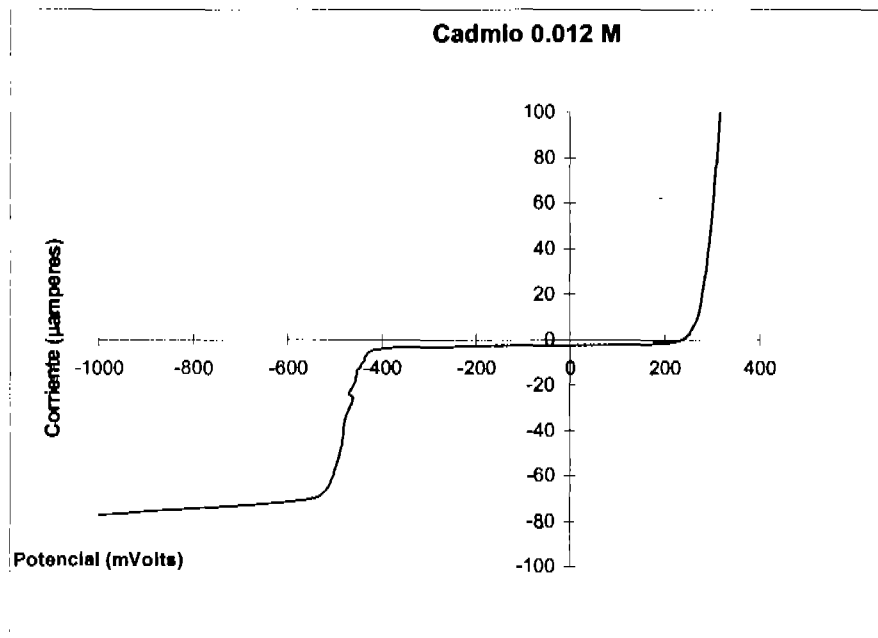
Polarograma 5. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Cd^{2+}



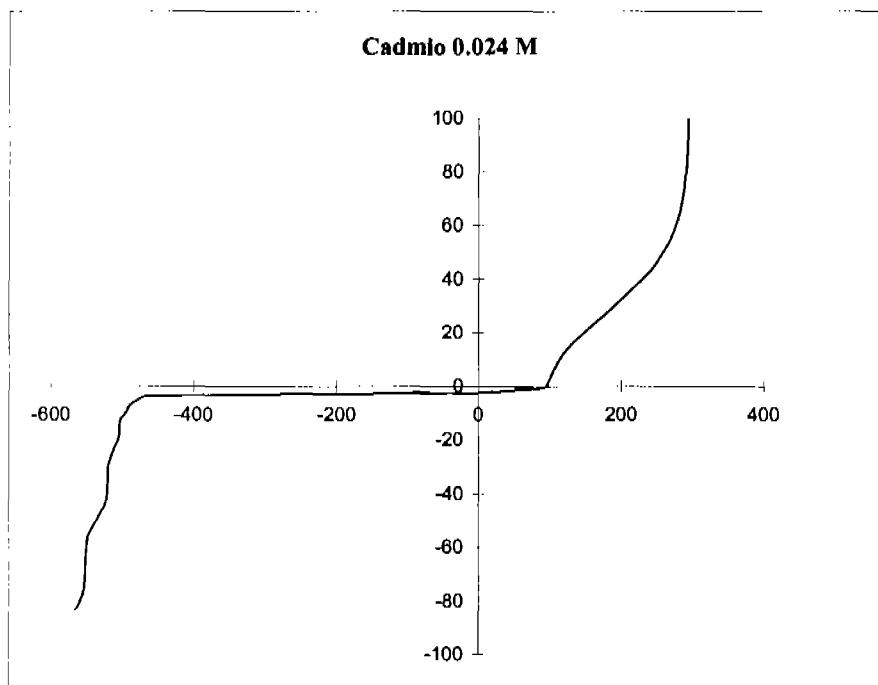
Polarograma 6. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Cd^{2+}



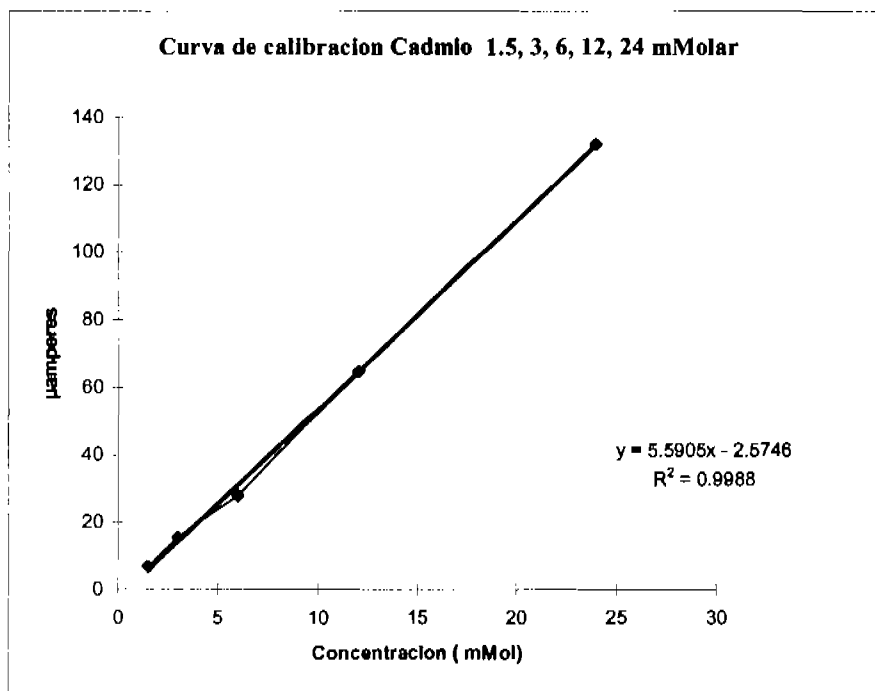
Polarograma 7. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Cd^{2+}



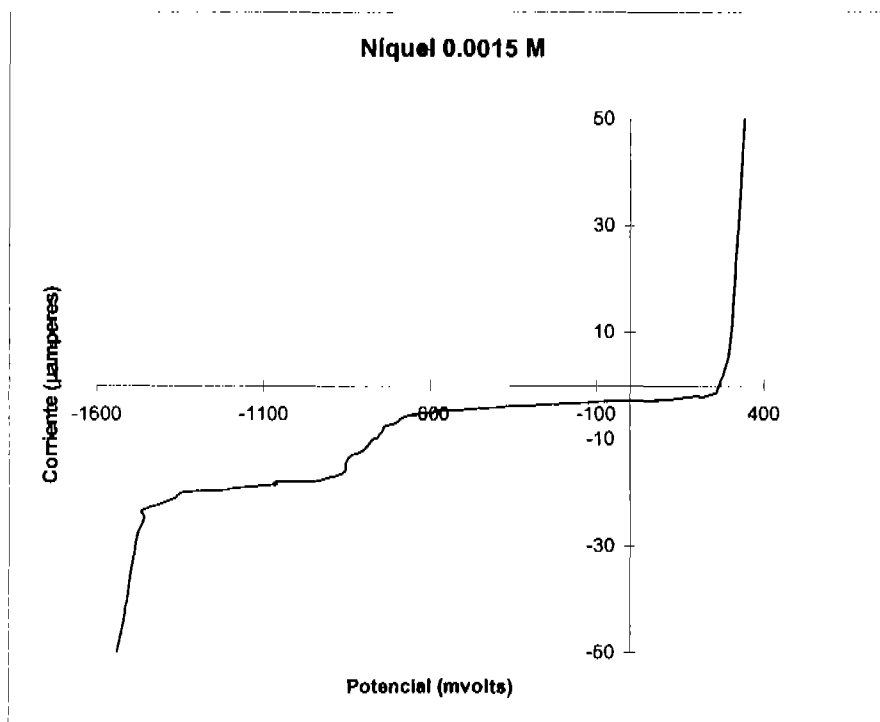
Polarograma 8. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Cd^{2+}



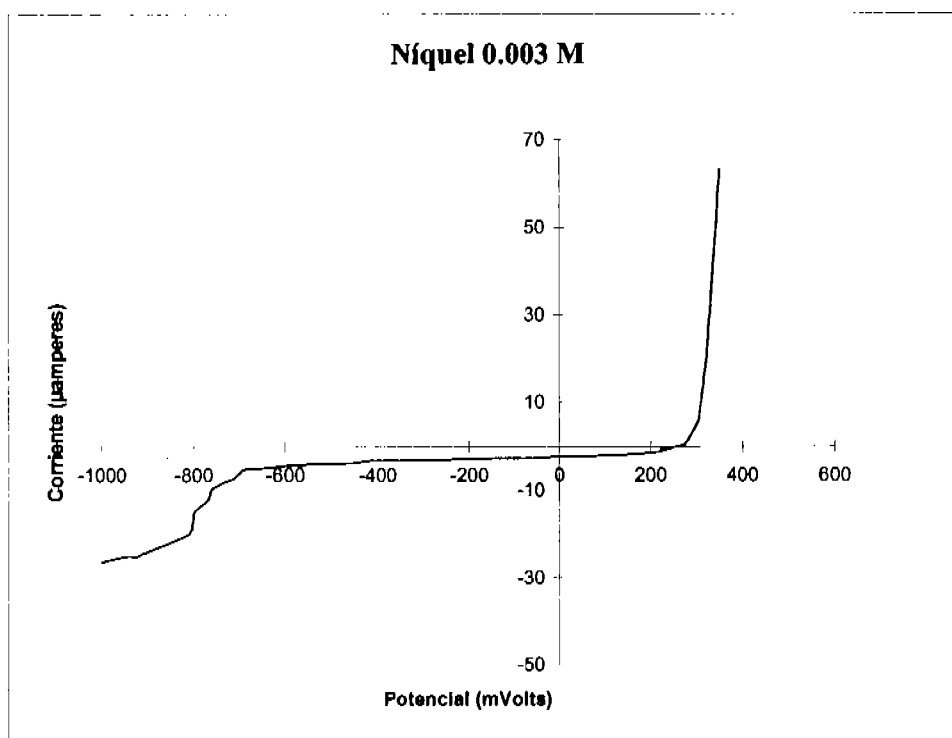
Polarograma 9. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Cd^{2+}



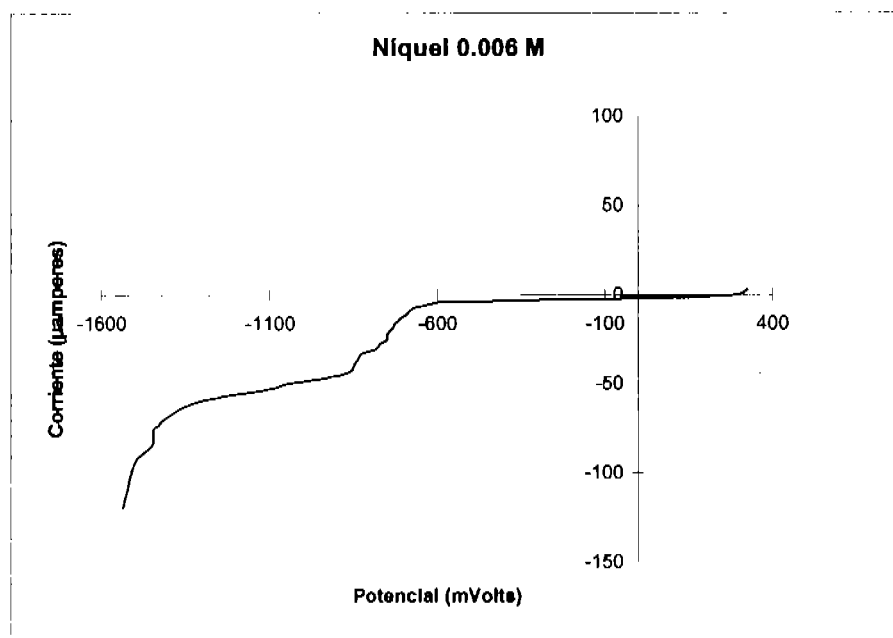
Grafica 1. Curva obtenida a partir de los polarogramas de estándares de Cd^{2+}



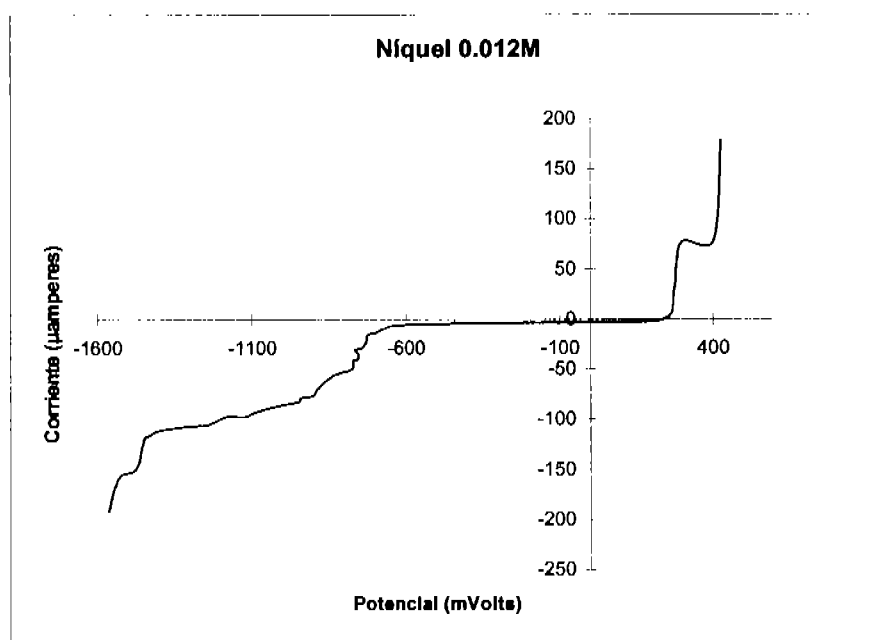
Polarograma 10. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Ni^{2+}



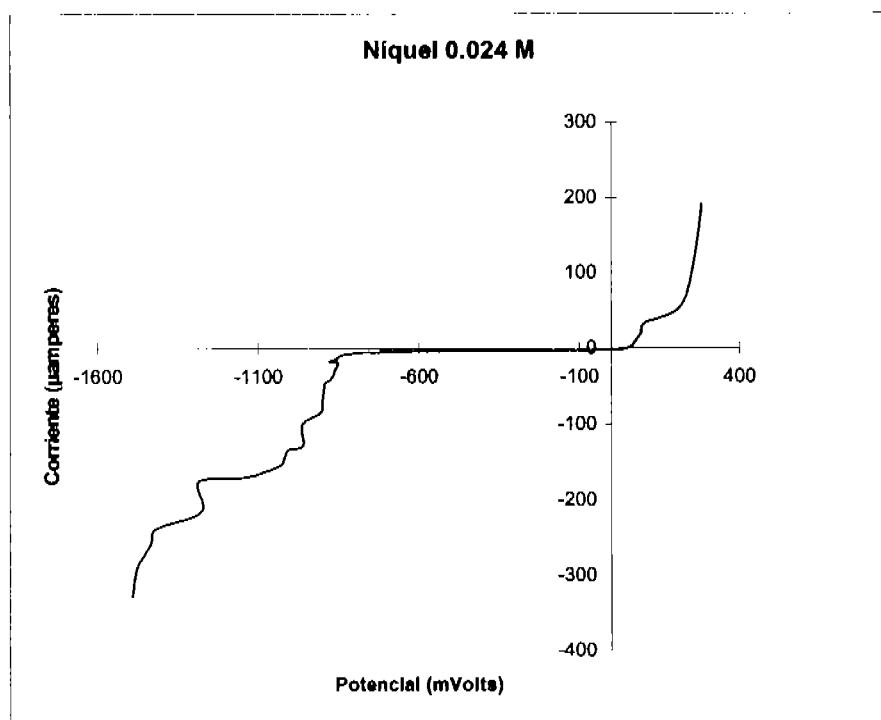
Polarograma 11. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Ni²⁺



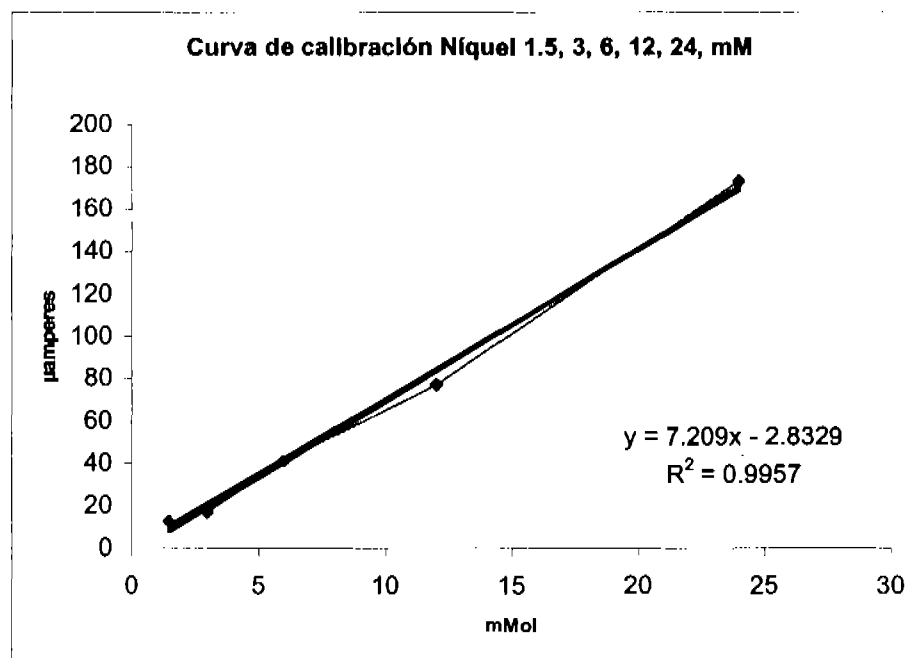
Polarograma 12. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Ni²⁺



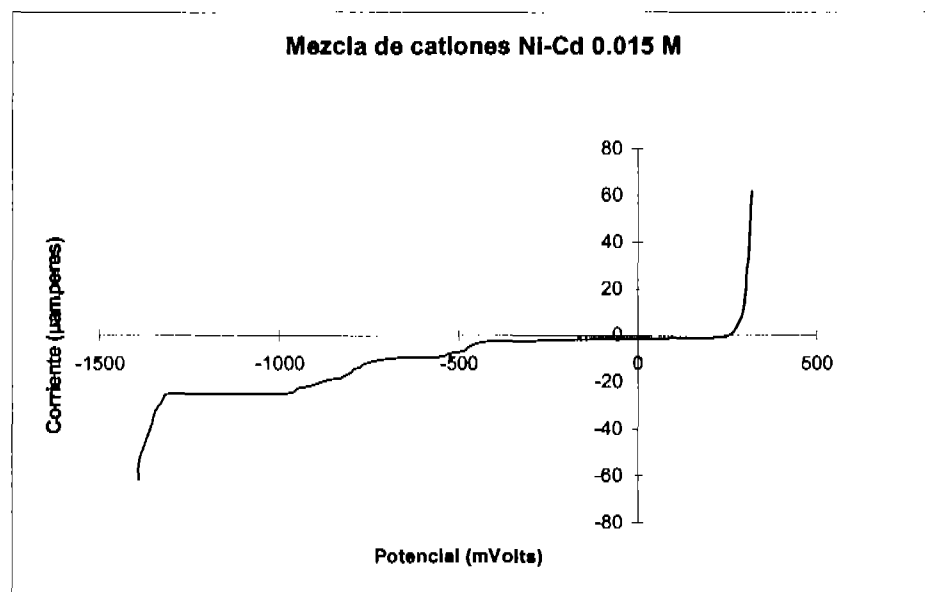
Polarograma 13. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Ni^{2+}



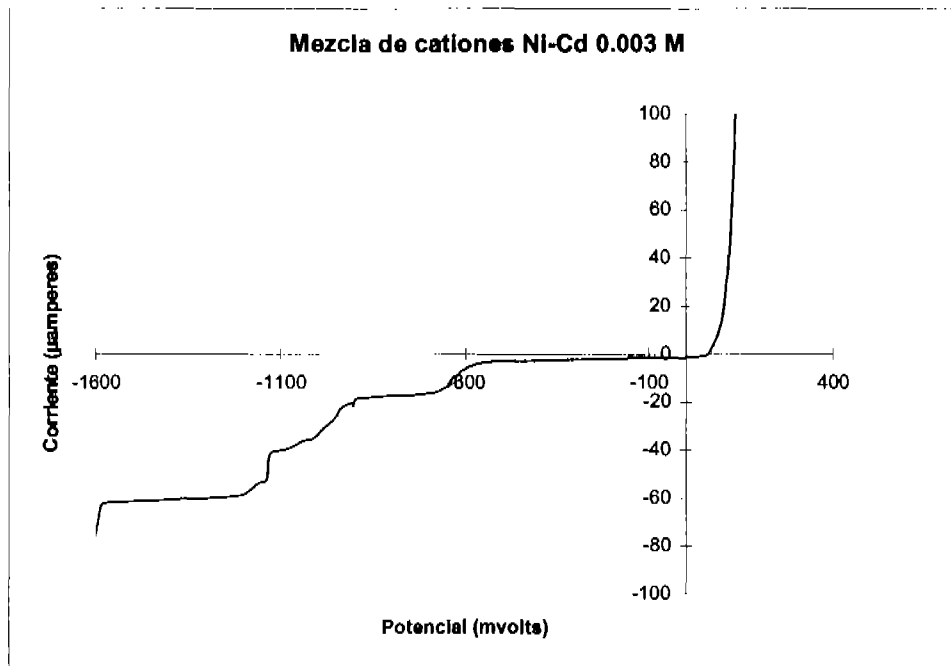
Polarograma 14. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Ni^{2+}



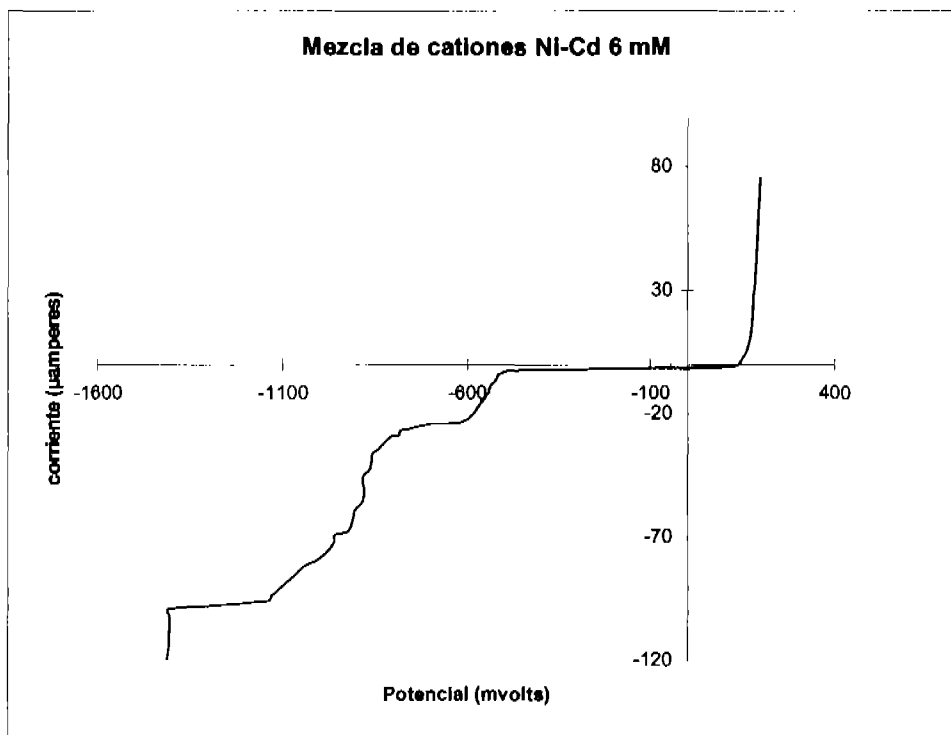
Gráfica 2. Curva obtenida a partir de los polarogramas de estándares de Ni²⁺



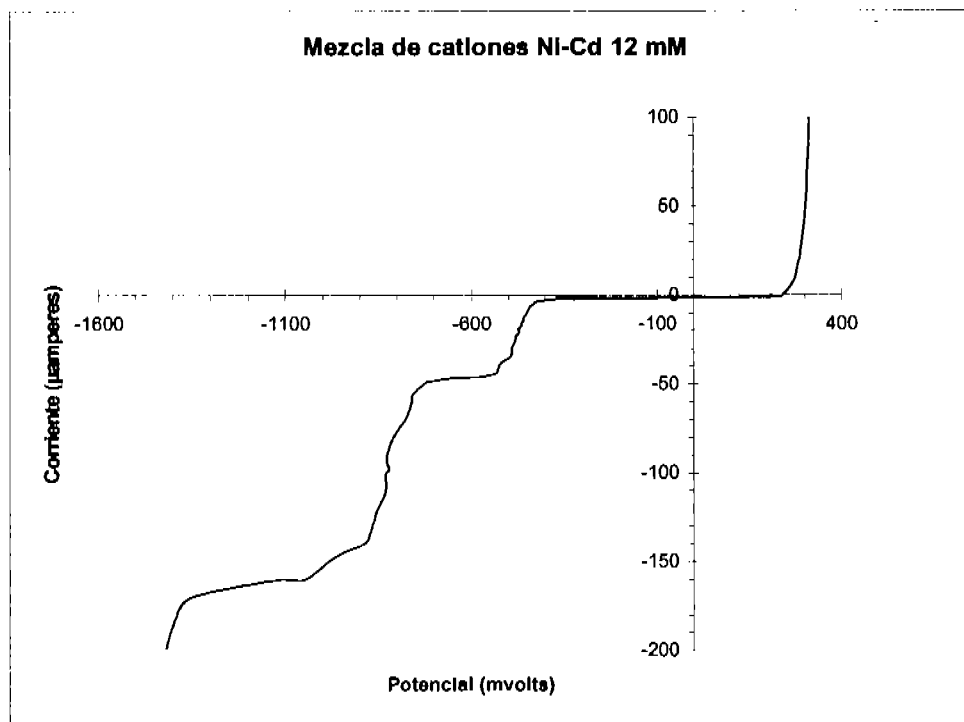
Polarograma 15. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Ni-Cd.



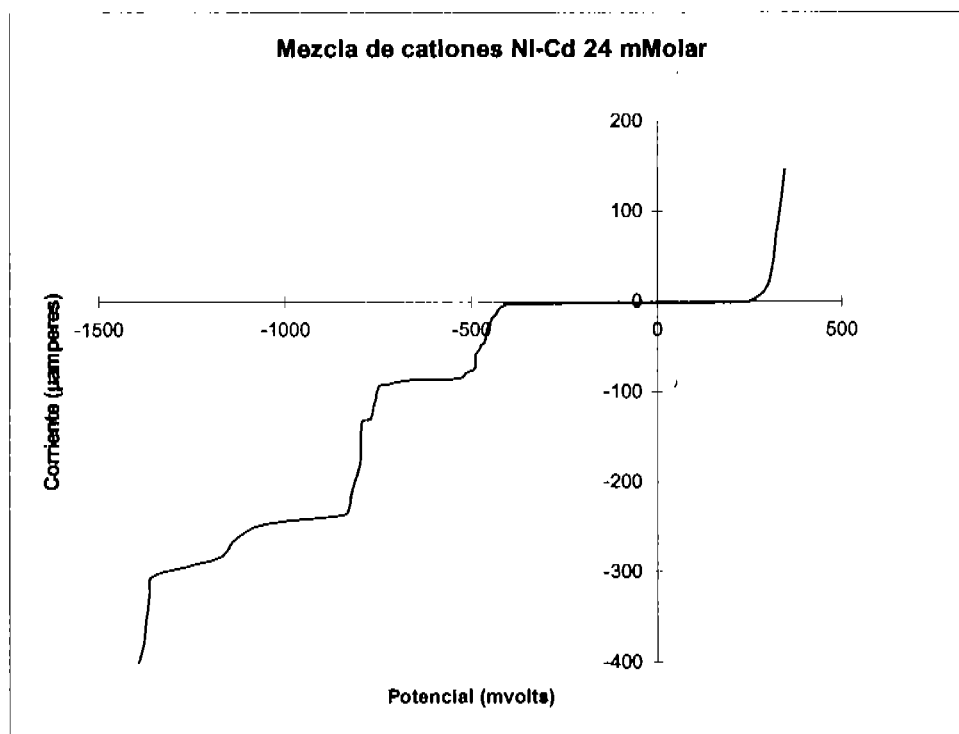
Polarograma 16. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Ni-Cd.



Polarograma 17. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Ni-Cd.

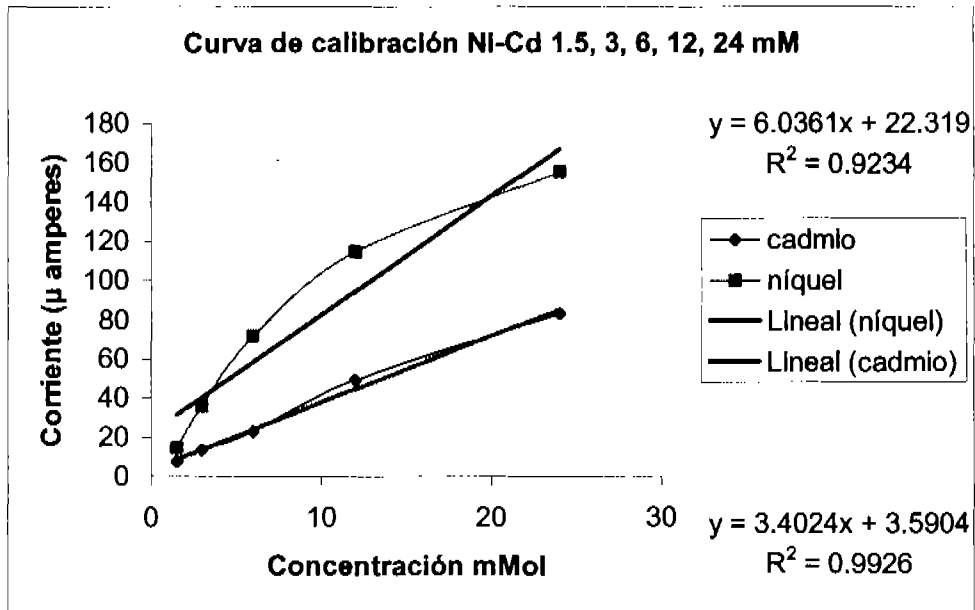


Polarograma 18. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Ni-Cd.



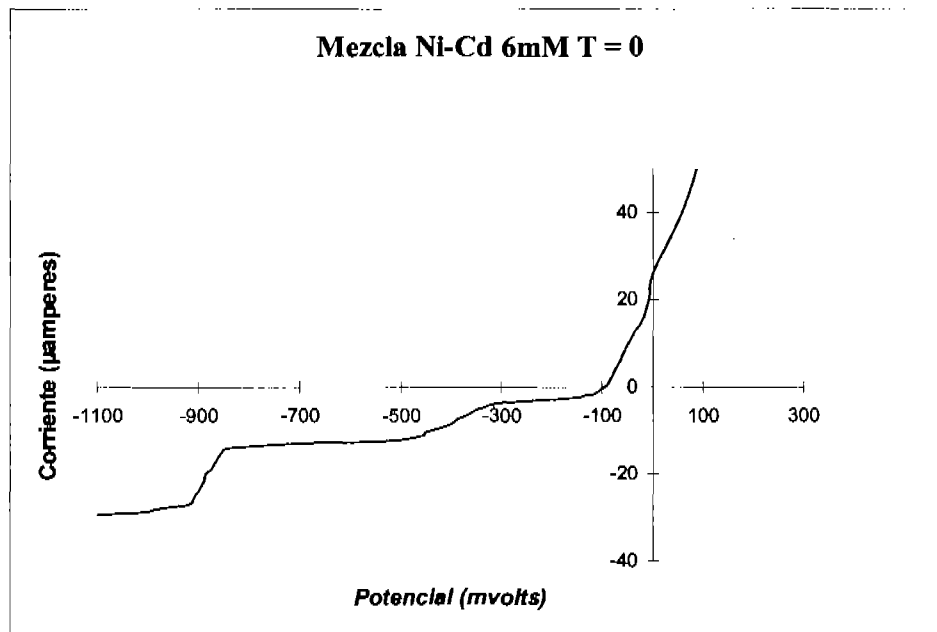
Polarograma 19. Correspondiente a la curva de calibración para estándares de Ni-Cd.

Curva de calibración para mezcla Ni-Cd



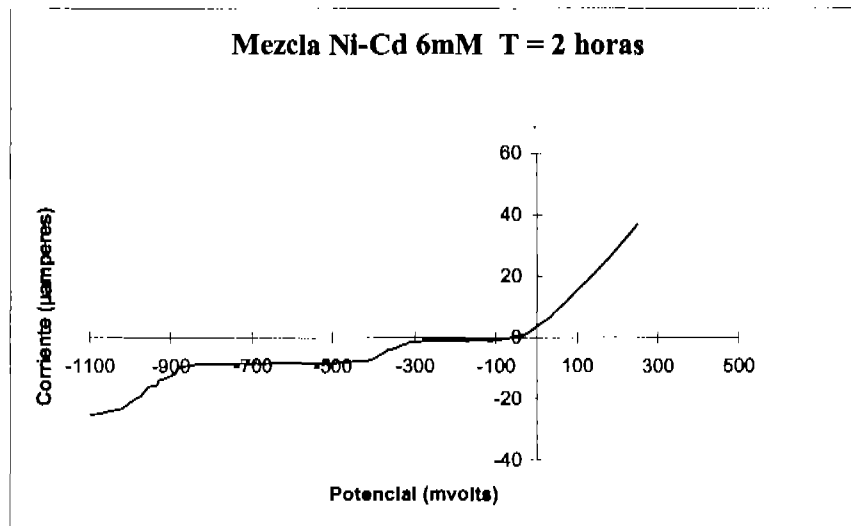
Grafica 3. Curva obtenida a partir de los polarogramas de estándares Ni-Cd

Registra para cadmio una corriente límite de -18μ amperes y para níquel una corriente límite de -20μ amperes.



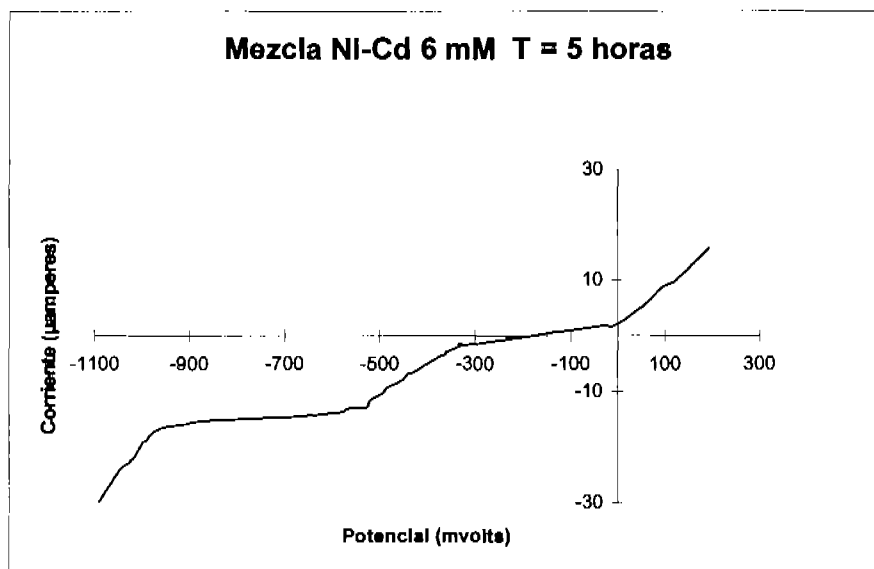
Polarograma 20. Correspondiente a la mezcla de cationes Ni-Cd 6mM.T = 0

Registra para cadmio una corriente límite de $-14.54 \mu\text{amperes}$ y para níquel una corriente límite de $-19.8 \mu\text{amperes}$. Se impuso un potencial de -700 mvolts .



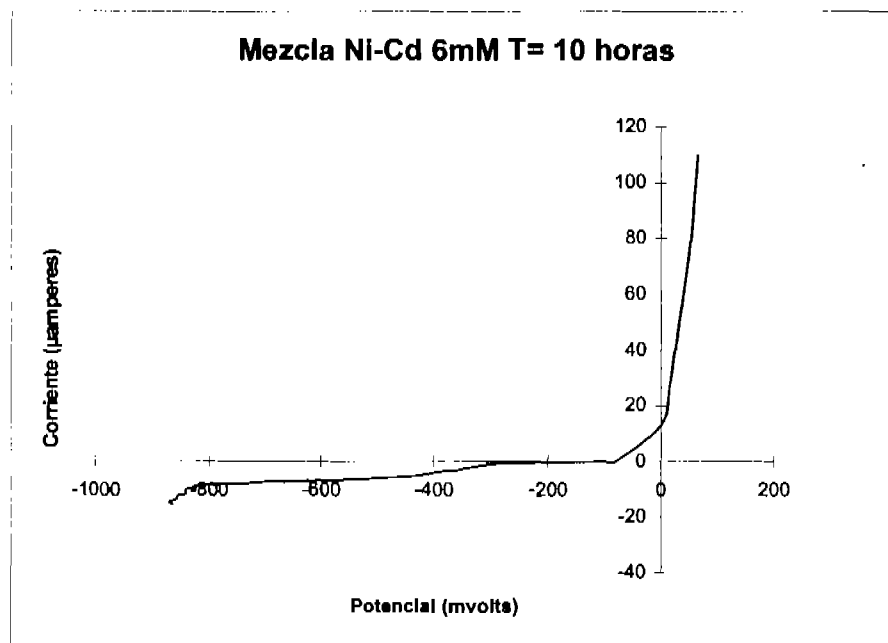
Polarograma 21. Correspondiente a la mezcla de cationes Ni-Cd 6mM.T = 2 hrs.

Registra para cadmio una corriente límite de $-12.45 \mu\text{amperes}$ y para níquel una corriente límite de $-19.7 \mu\text{amperes}$. Se impuso un potencial de -700 mvolts .



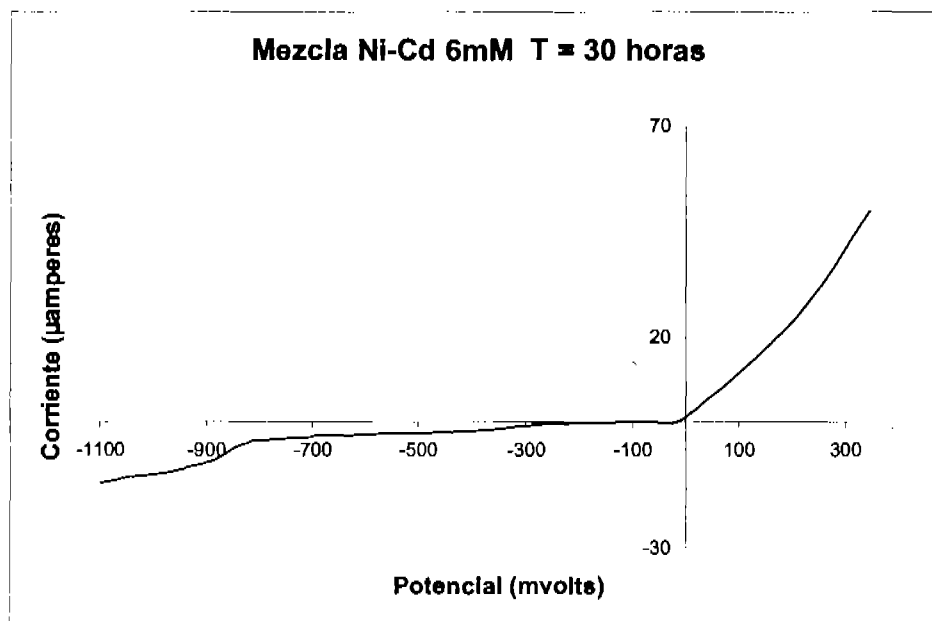
Polarograma 22. Correspondiente a la mezcla de cationes Ni-Cd 6mM.T = 5 hrs.

Registra para cadmio una corriente límite de $-5.33 \mu\text{amperes}$ y para níquel una corriente límite de $-19.7 \mu\text{amperes}$. Se impuso un potencial de -700 mvolts .



Polarograma 23. Correspondiente a la mezcla de cationes Ni-Cd 6mM.T = 10 hrs.

Registra para cadmio una corriente límite de $-2.66 \mu\text{amperes}$ y para níquel una corriente límite de $-19.66 \mu\text{amperes}$. Se impuso un potencial de -630 mvolts .

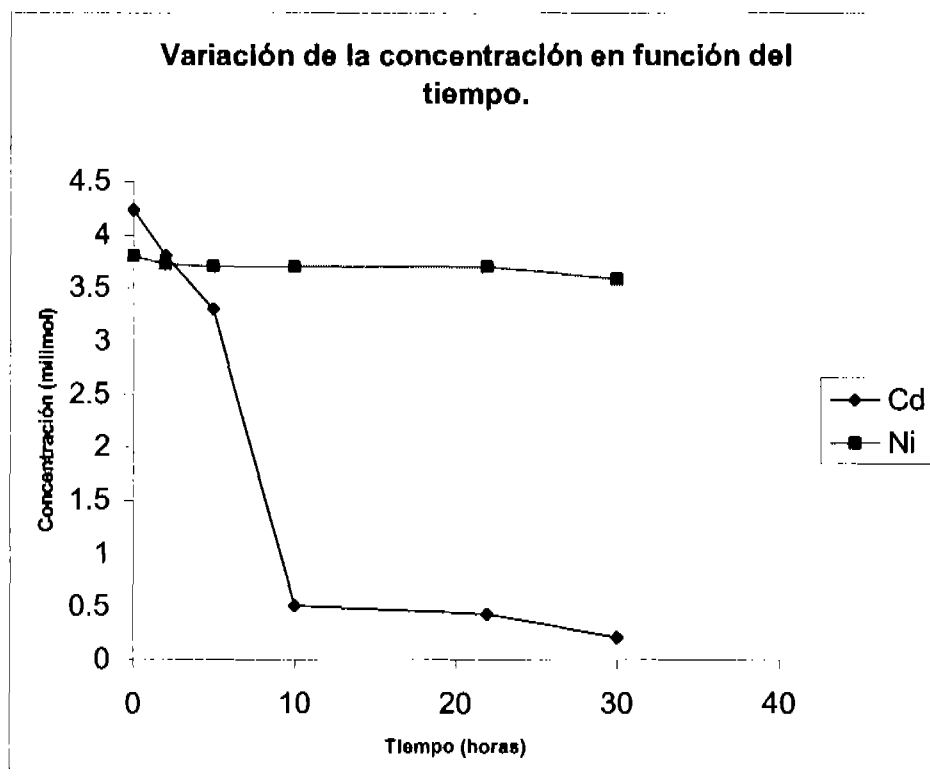


Polarograma 24. Correspondiente a la mezcla de cationes Ni-Cd 6mM.T = 30 hrs.

A continuación se presenta una relación entre el tiempo y la concentración de cada catión. Estas concentraciones se obtuvieron de la curva de calibración y su respectiva ecuación.

Tiempo (horas)	Cadmio (mMol/L)	Níquel (mMol/L9)
0	4.235	3.8
2	3.8	3.72
5	3.3	3.7
10	0.51	3.7
22	0.43	3.7
30	0.21	3.58

Tabla 1. Muestra la variación de la concentración de los cationes en función del tiempo.

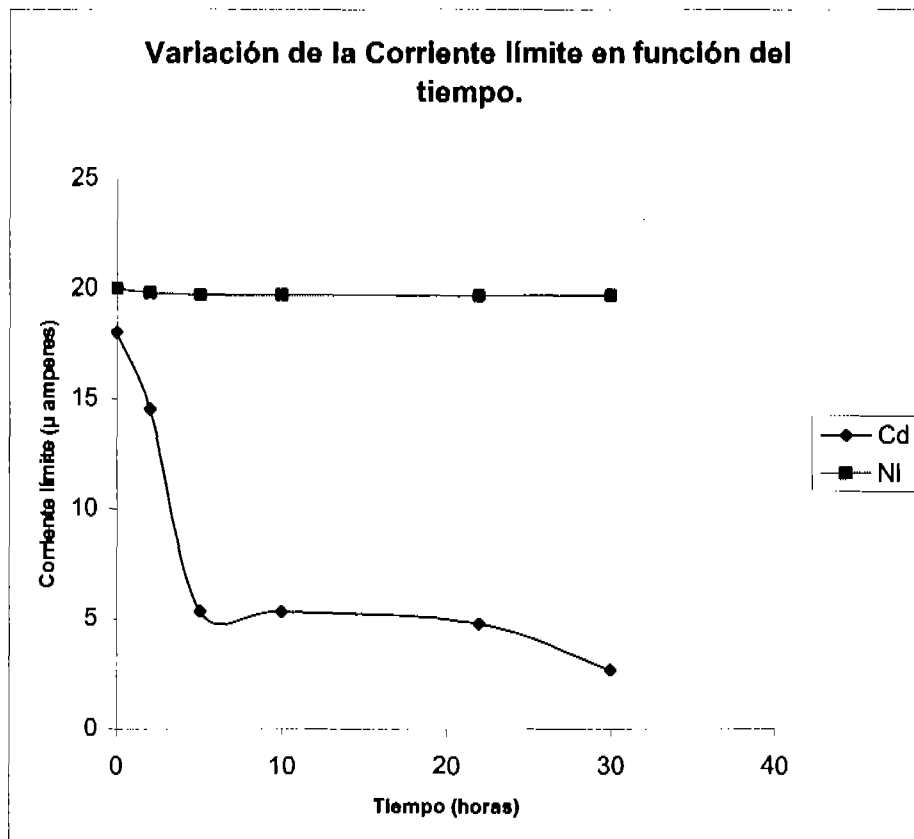


Grafica 4. Se aprecia cómo la concentración de cadmio disminuye mientras que la concentración de níquel se mantiene constante.

Se muestra una relación de la corriente límite en función del tiempo, en ésta se aprecia cómo la corriente límite es directamente proporcional a la concentración, así mientras la corriente límite (Cl) del cadmio disminuye (en magnitud) la del níquel se mantiene prácticamente constante.

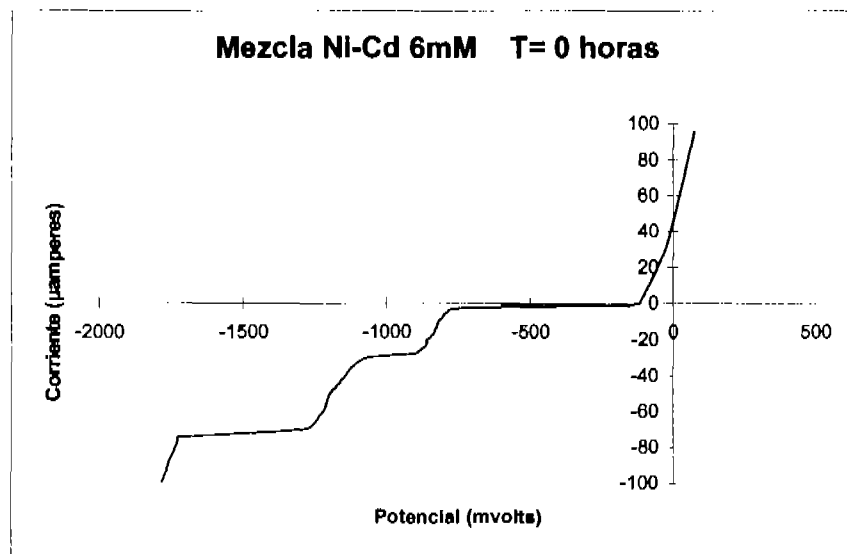
Tiempo (horas)	Cl de cadmio (μ amperes)	Cl de níquel (μ amperes)
0	-18	-20
2	-14.54	-19.8
5	-12.45	-19.7
10	-5.33	-19.7
22	-4.8	-19.66
30	-2.66	-19.66

Tabla 2. Muestra la variación de la corriente límite de ambos cationes en función del tiempo.



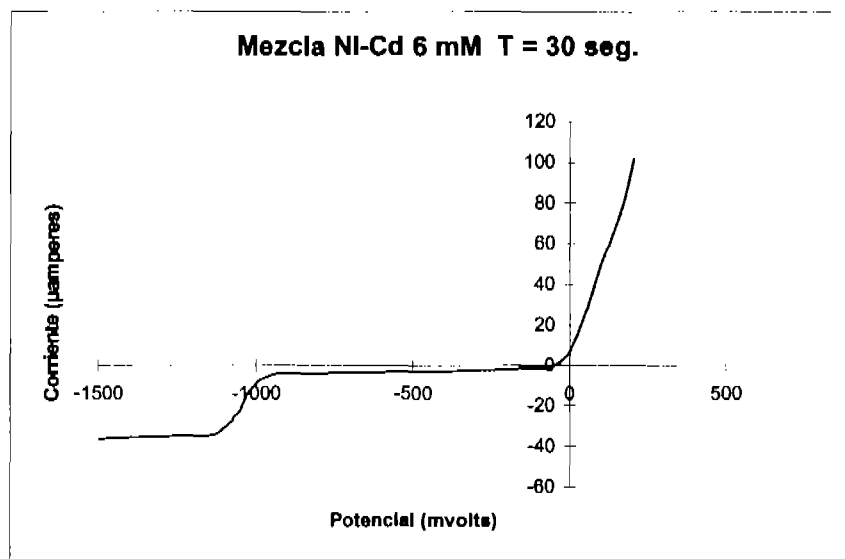
Gráfica 5. Muestra la variación de la corriente límite de ambos cationes en función del tiempo.

6.2. Electrodeposición de estándares utilizando una fuente de poder y monitoreo con el MIMP.



Polarograma 25. Correspondiente a la mezcla de cationes NI-Cd 6mM.T = 30 hrs.

Puede apreciarse como el cadmio fue separado del níquel al haber sido electrodepositado.

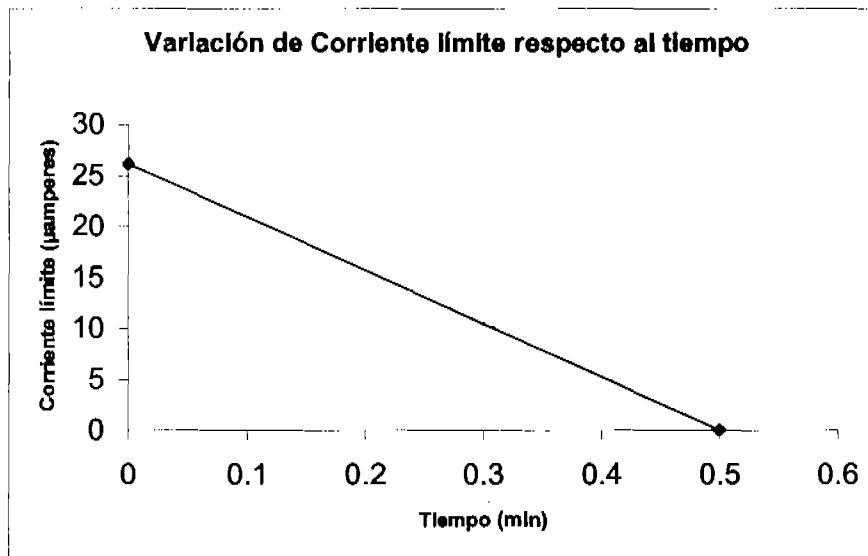


Polarograma 26. Correspondiente a la mezcla de cationes NI-Cd 6mM.T = 30 seg. Potencial impuesto:-900 mvolts.

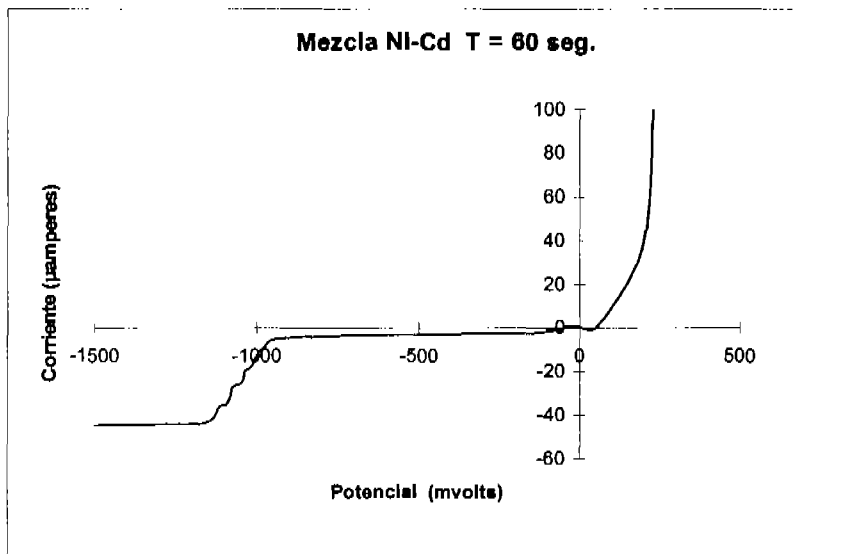
Tiempo (minutos)	μ amperes (Cd^{2+})
0	-26.190
0.5	0

Tabla 3. Muestra la variación de corriente límite en función del tiempo.

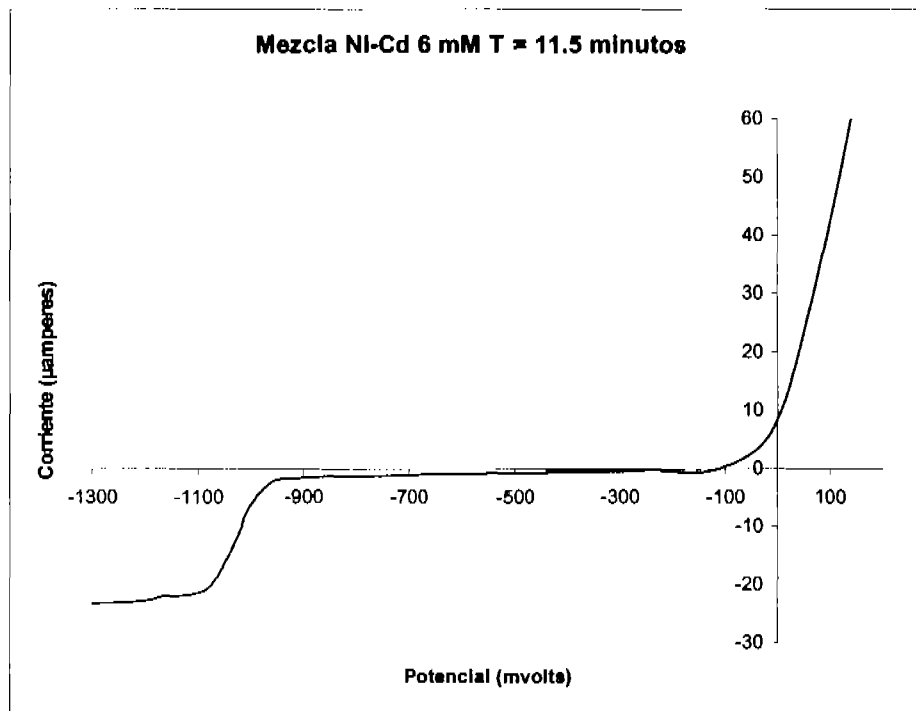
Como puede observarse la separación es muy rápida y en sólo 30 segundos es electrodepositado el cadmio en su totalidad.



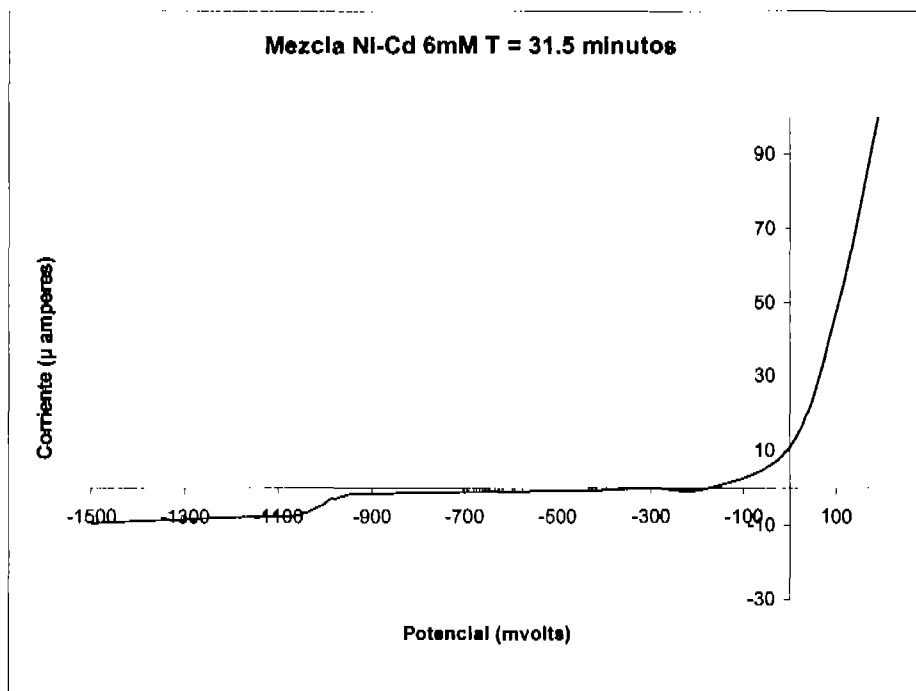
Gráfica 6. Muestra la variación de corriente límite en función del tiempo.



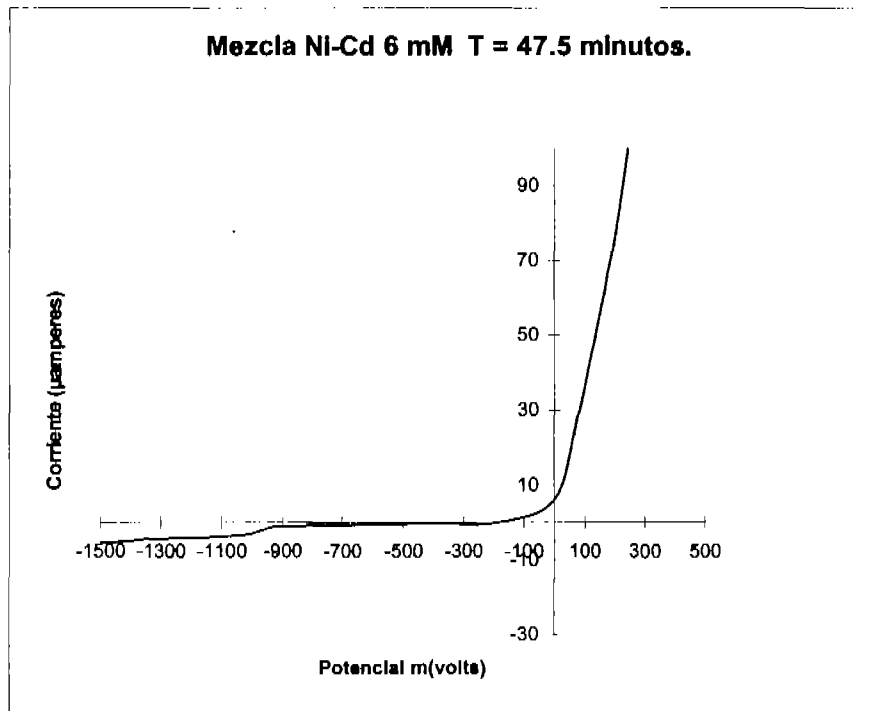
Polarograma 27. Correspondiente a la mezcla de cationes Ni-Cd 6mM. T = 60 seg. Potencial impuesto: -1500 mV.



Polarograma 28. Correspondiente a la mezcla de cationes Ni-Cd 6mM.T = 11.5 min. Potencial impuesto:-1500 mV.



Polarograma 29. Correspondiente a la mezcla de cationes Ni-Cd 6mM.T =31.5min. Potencial impuesto:-1500 mV.

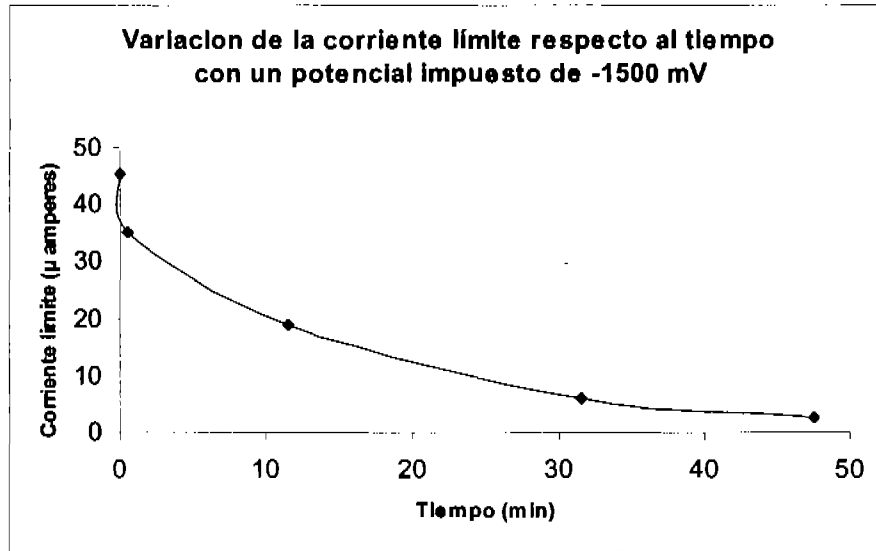


Polarograma 30. Correspondiente a la mezcla de cationes Ni-Cd 6mM.T =47.5min. Potencial impuesto:-1500 mV.

Como puede apreciarse en los polarogramas, la corriente límite del níquel se ve abatida, esto quiere decir que ha sido electrodepositado, las siguientes gráficas muestran con mayor claridad lo acontecido.

Tiempo (minutos)	µamperes (NI ²⁺)
0	-45.238
0.5	-35.068
11.5	-18.75
31.5	-5.952
47.5	-2.5

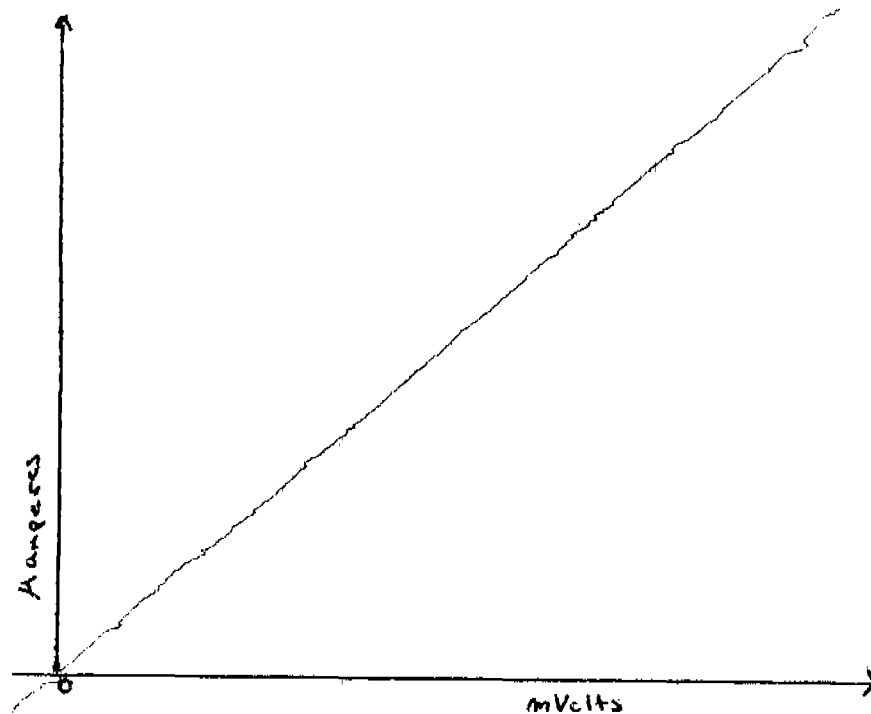
Tabla 4. Muestra la variación de corriente límite en función del tiempo.



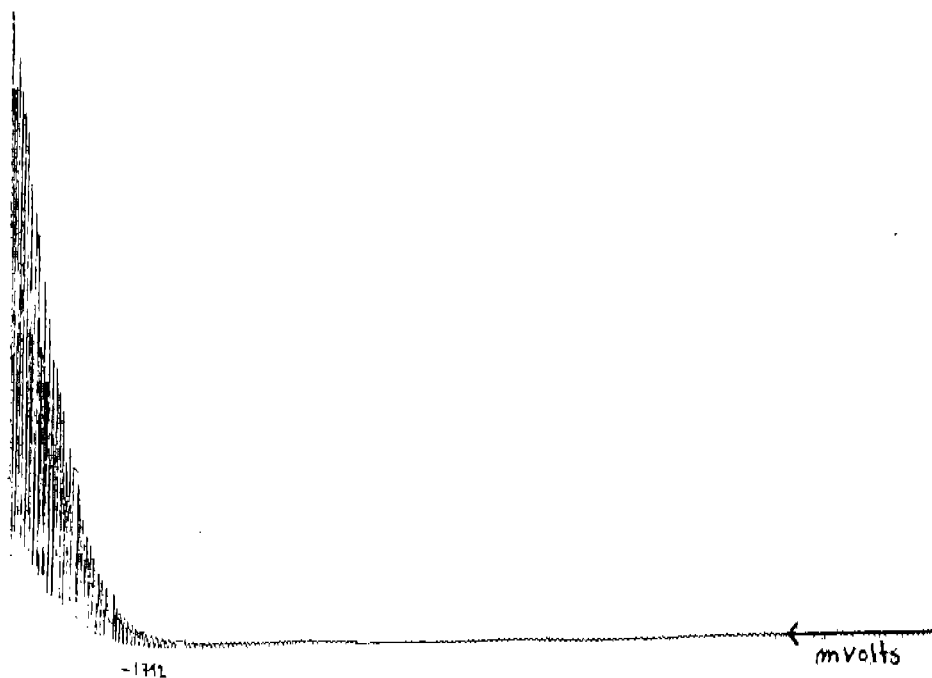
Grafica 7. Muestra la disminución de corriente límite con respecto al tiempo.

Es posible apreciar que el níquel es separado casi en su totalidad

6.3. Electrodeposición de estándares utilizando una fuente de poder y monitoreo con un polarógrafo convencional.

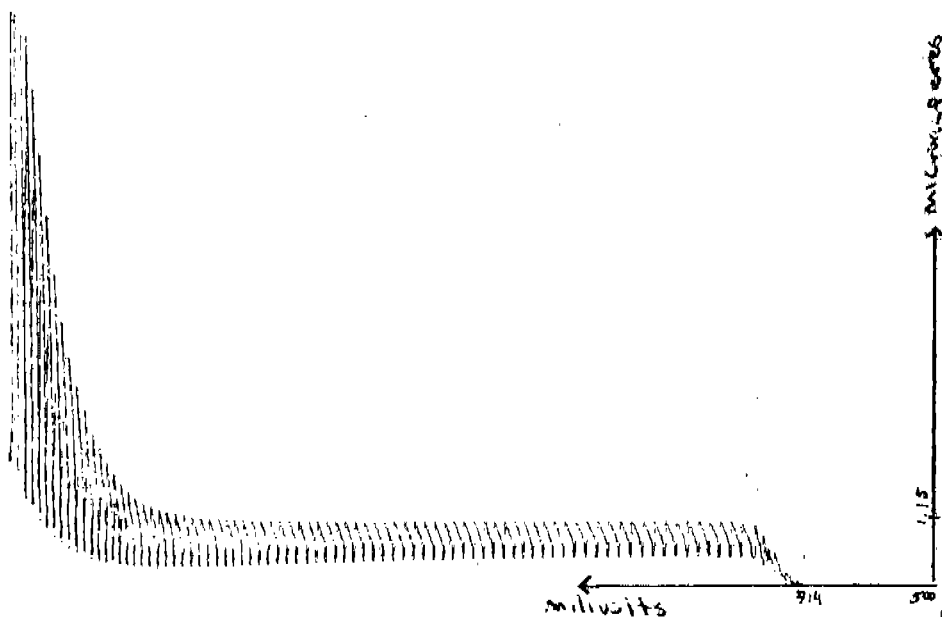


Polarograma 31. Prueba de polarografía con la celda ficticia.



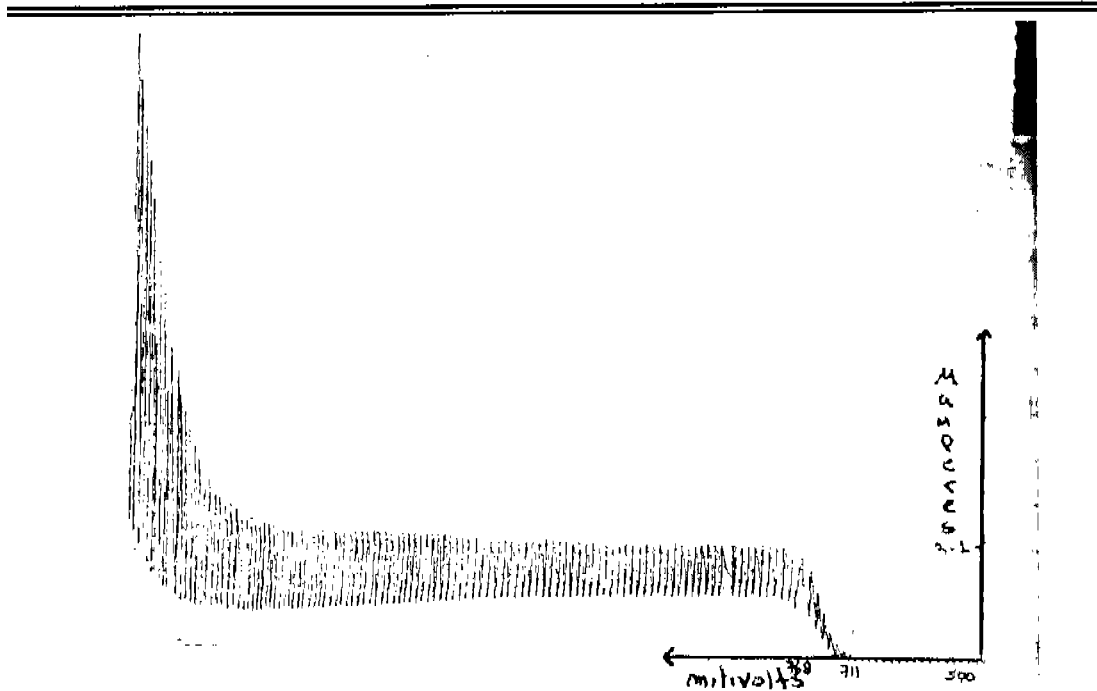
Polarograma 32. Prueba de polarografía al electrolito soporte. Como se puede apreciar conserva los límites hasta ahora manejados.

Polarogramas correspondientes a Cd^{2+} para creación de curva de calibración.

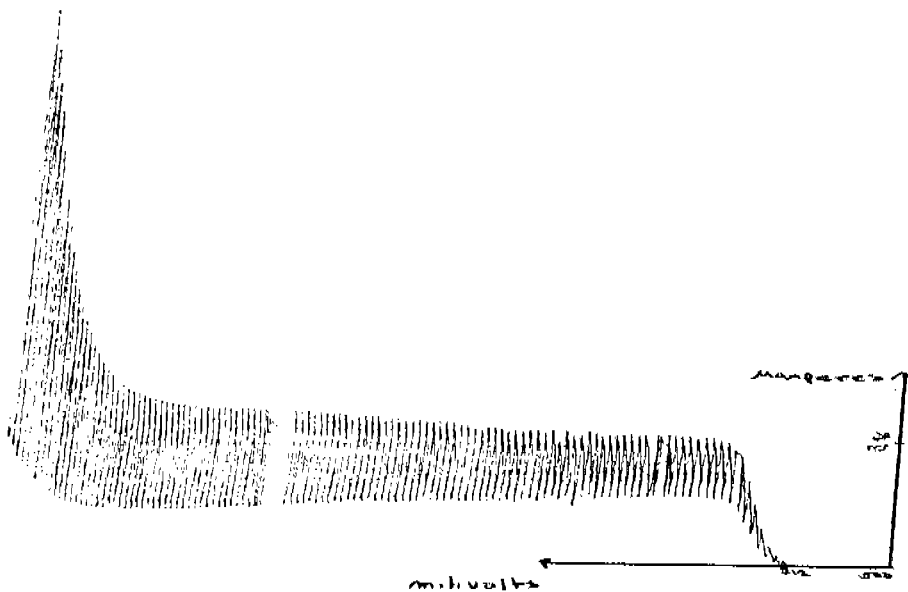


Polarograma 33. Curva de calibración Cd^{2+} 1.5 mMolar: Presenta una corriente límite de 1.152 μ amperes.

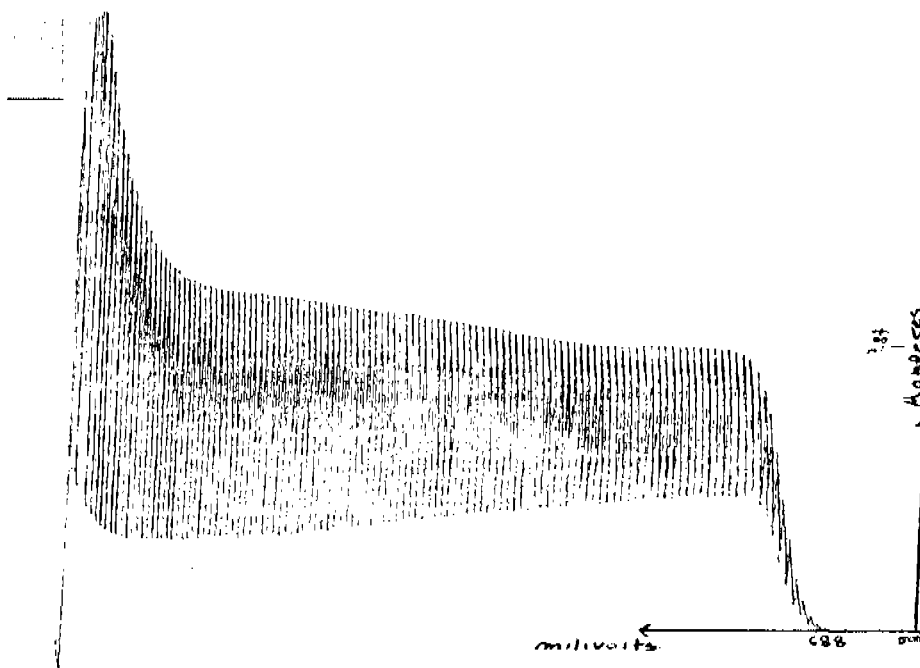
RESULTADOS



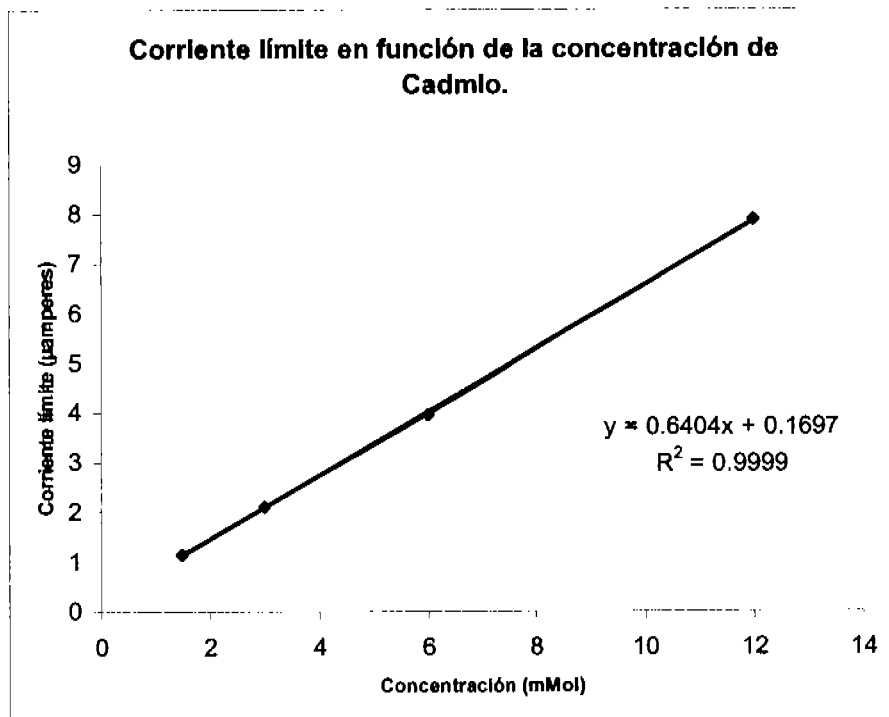
Polarograma 34. Curva de calibración Cd^{2+} 3.0 mMolar: Presenta una corriente límite de 2.1 $\mu\text{amperes}$.



Polarograma 35. Curva de calibración Cd^{2+} 6.0 mMolar: Presenta una corriente límite de 3.96 $\mu\text{amperes}$.

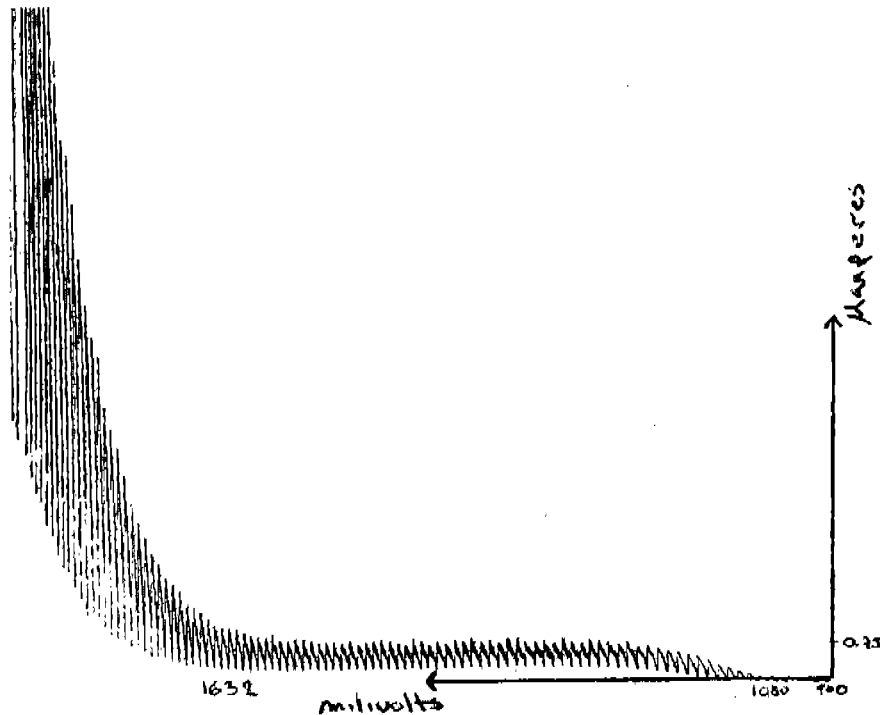


Polarograma 36. Curva de calibración Cd^{2+} 12 mMolar: Presenta una corriente límite de 7.875 $\mu\text{amperes}$

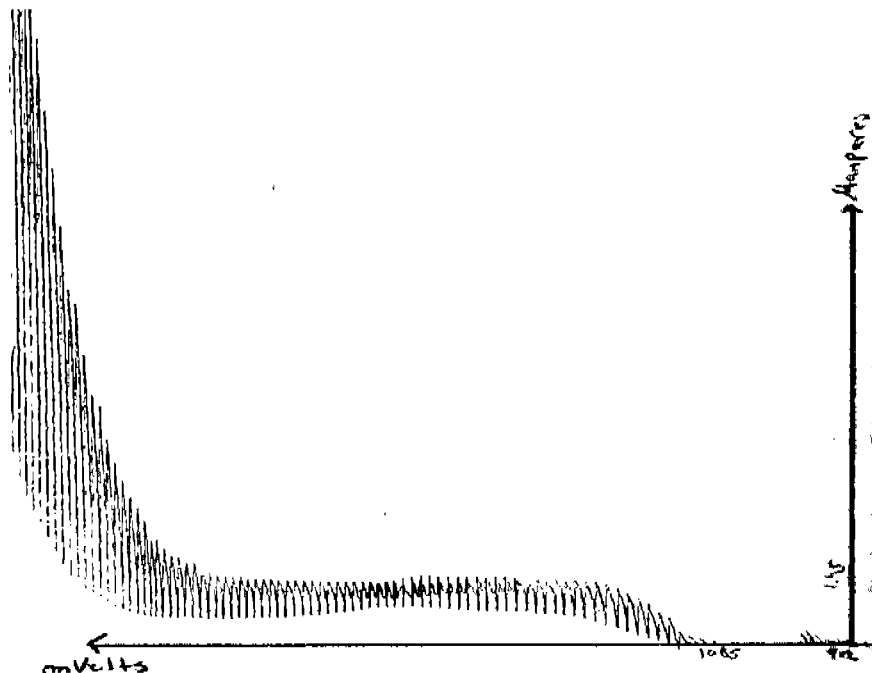


Grafica 8. Curva de calibración para estándares de Cd^{2+}

Polarogramas correspondientes a Ni^{2+} para creación de curva de calibración.

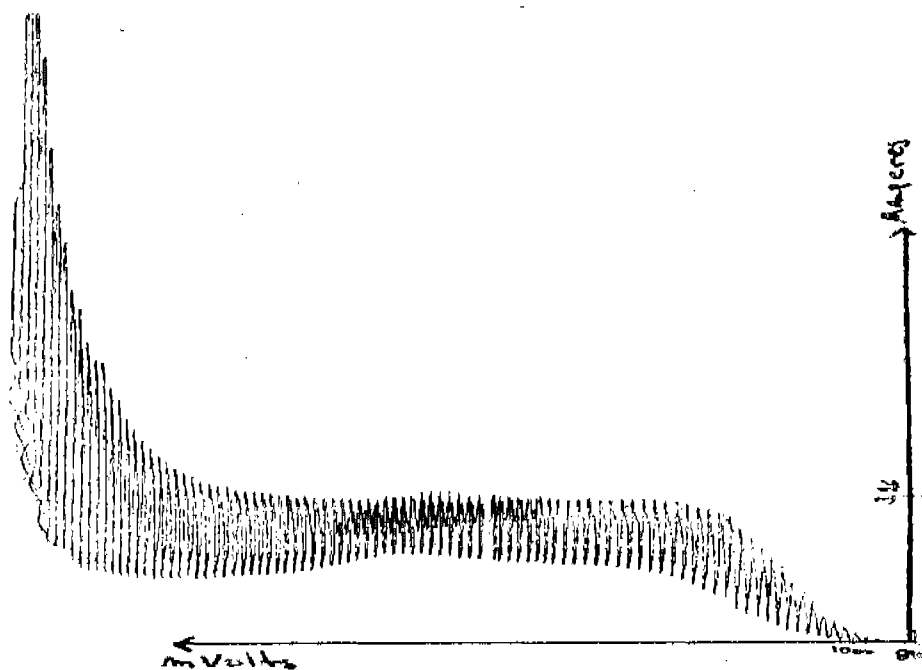


Polarograma 37. Curva de calibración Ni^{2+} 1.5 mMolar: Presenta una corriente límite de 0.7583 μ amperes

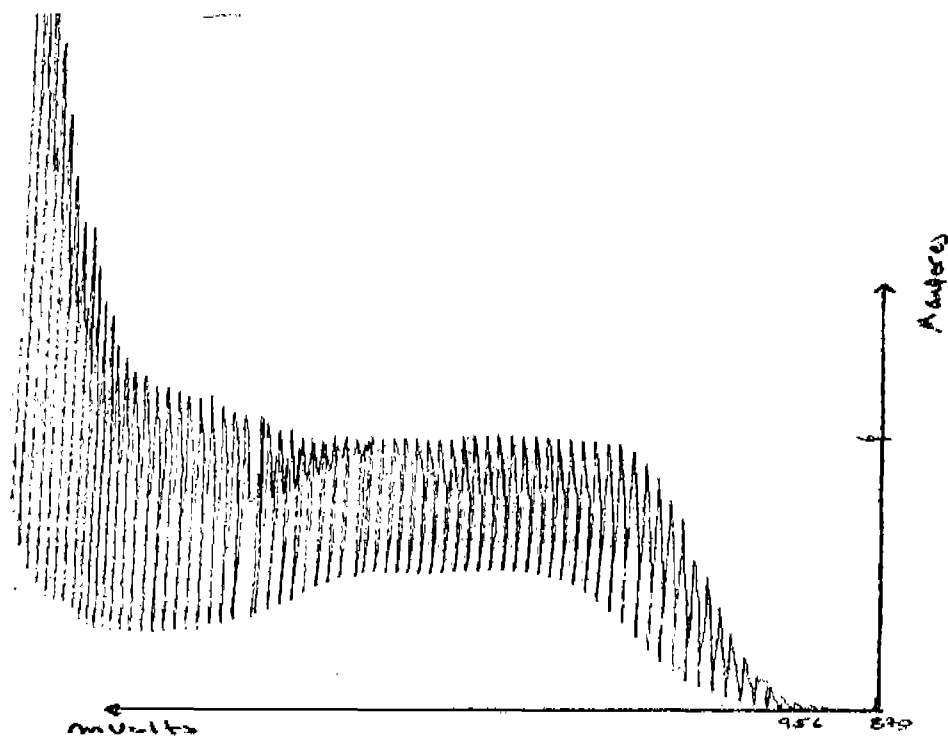


Polarograma 38. Curva de calibración Ni^{2+} 2.9032 mMolar: Presenta una corriente límite de 1.458 μ amperes, cabe mencionar que le fue añadida una gota de rojo de metilo.

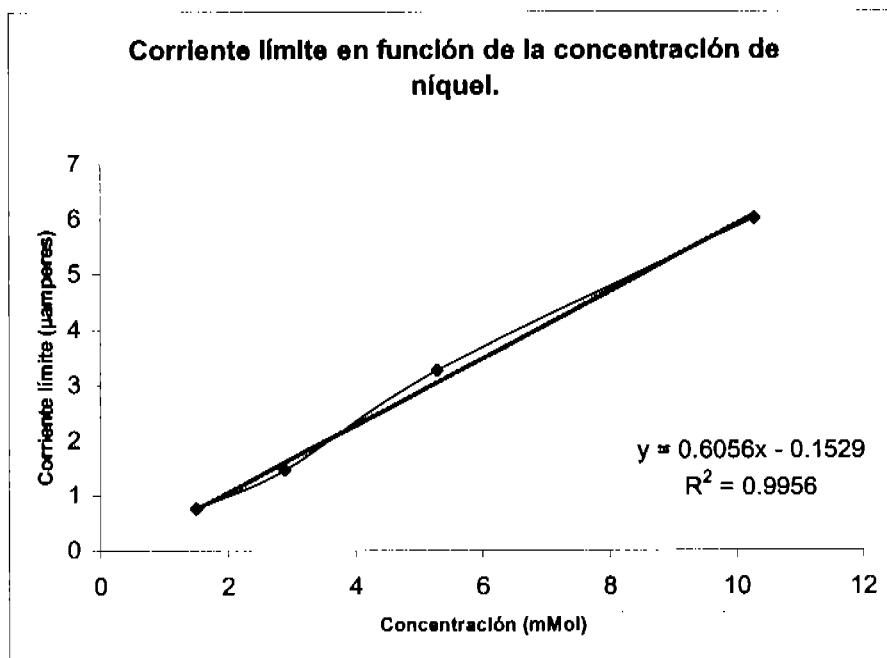
RESULTADOS



Polarograma 39. Curva de calibración Ni^{2+} 3.2666 mMolar: Presenta una corriente límite de 3.2666 $\mu\text{amperes}$, le fueron añadidas 4 gotas de rojo de metilo.

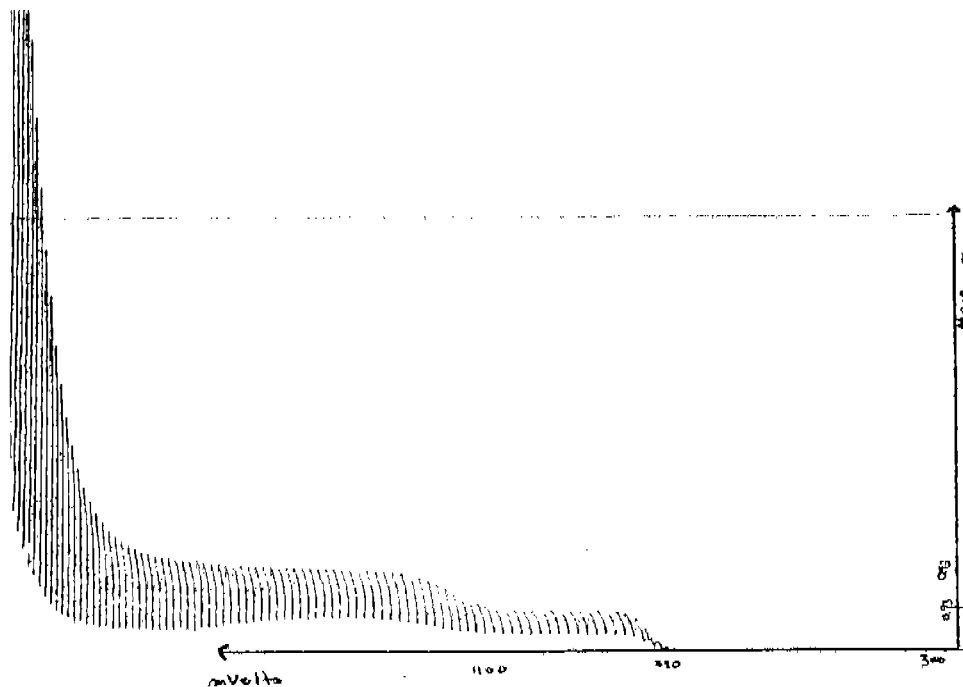


Polarograma 40. Curva de calibración Ni^{2+} 10.2857 mMolar: Presenta una corriente límite de 6.008 $\mu\text{amperes}$, le fueron añadidas 5 gotas de rojo de metilo.

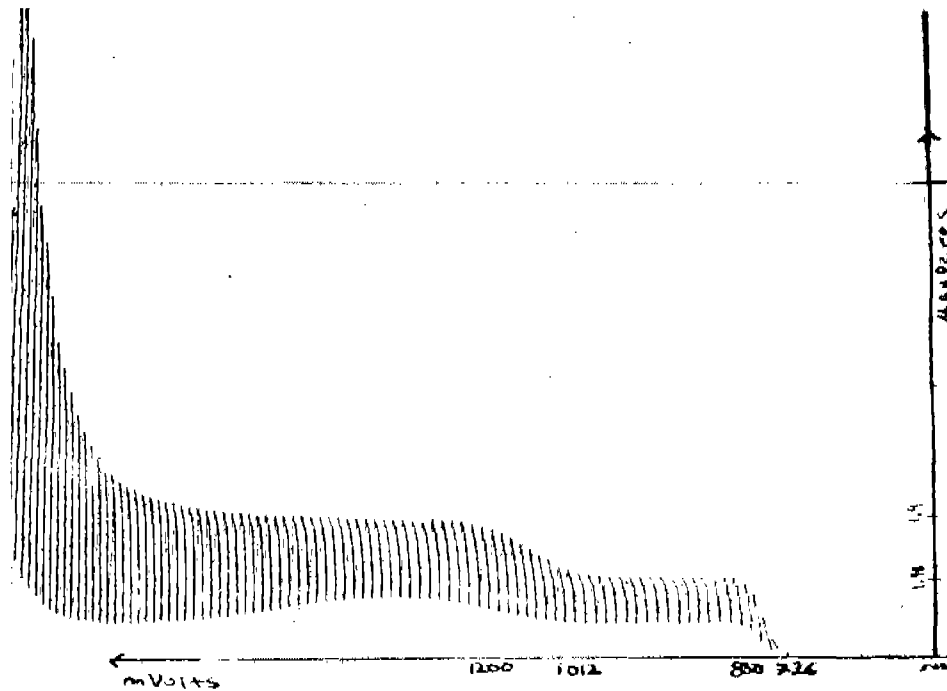


Grafica 9. Curva de calibración para estándares de Ni²⁺

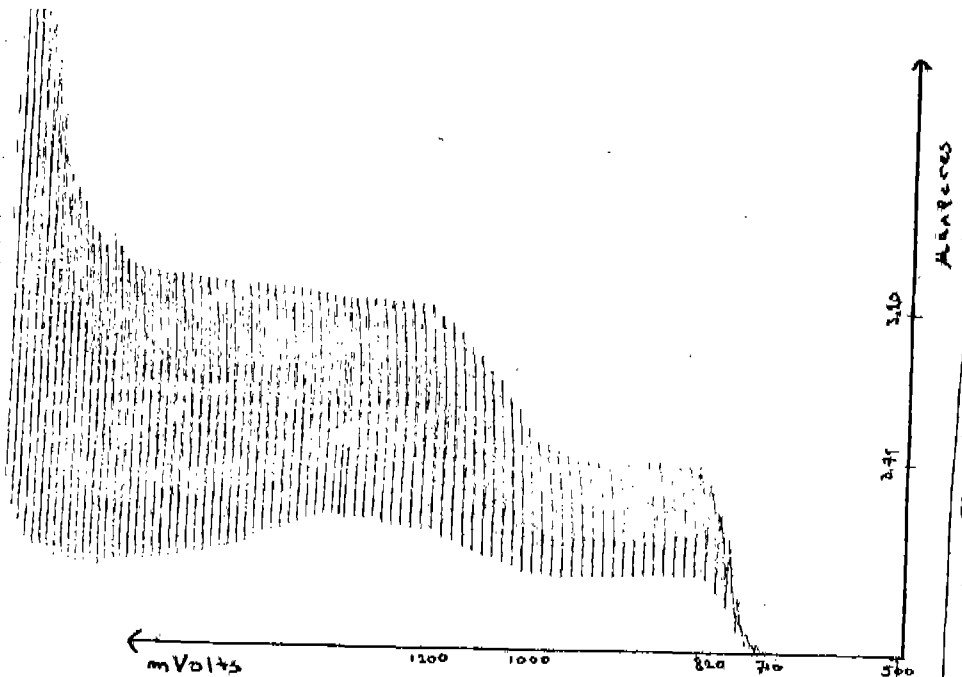
Polarogramas correspondientes a mezcla Ni-Cd para creación de curva de calibración.



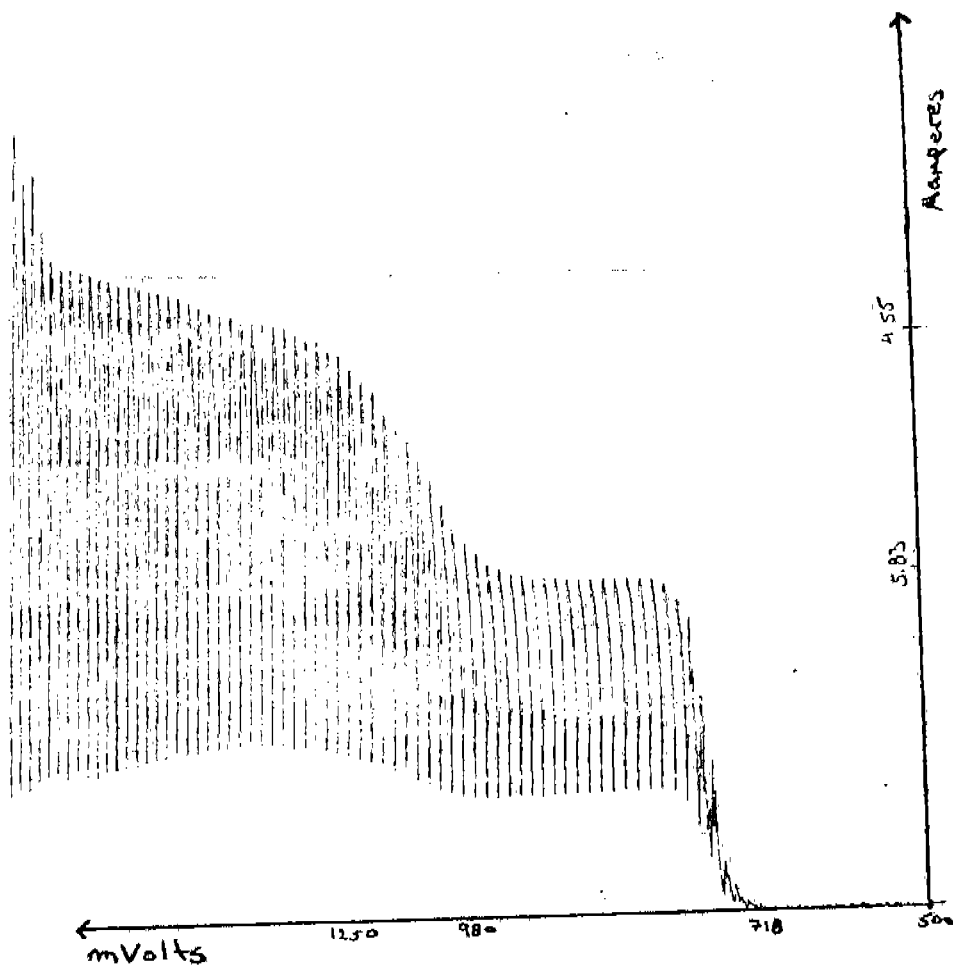
Polarograma 41. Curva de calibración Ni-Cd 1.4062 mMolar: Presenta una corriente límite de 0.9333 µamperes para cadmio y 0.9333 µamperes para níquel, le fueron añadidas 2 gotas de rojo de metilo



Polarograma 42. Curva de calibración Ni-Cd 2.7272 mMolar: Presenta una corriente límite de 1.9833 μ amperes para cadmio y de 1.4 μ amperes para níquel, le fueron añadidas 3 gotas de rojo de metilo.

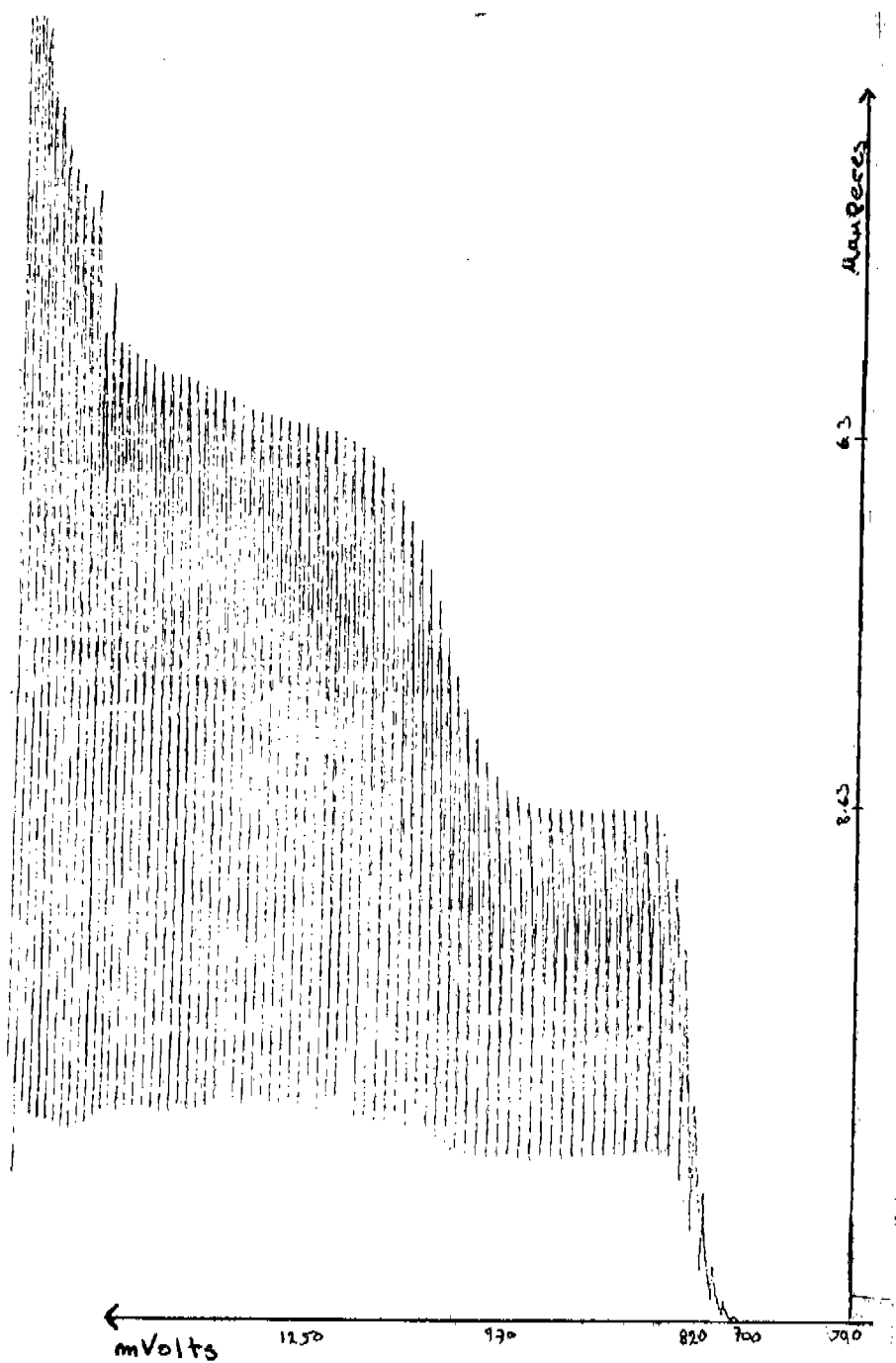


Polarograma 43. Curva de calibración Ni-Cd 5.1429 mMolar: Presenta una corriente límite de 3.7916 μ amperes para cadmio y de 3.2083 μ amperes para níquel, le fueron añadidas 5 gotas de rojo de metilo.

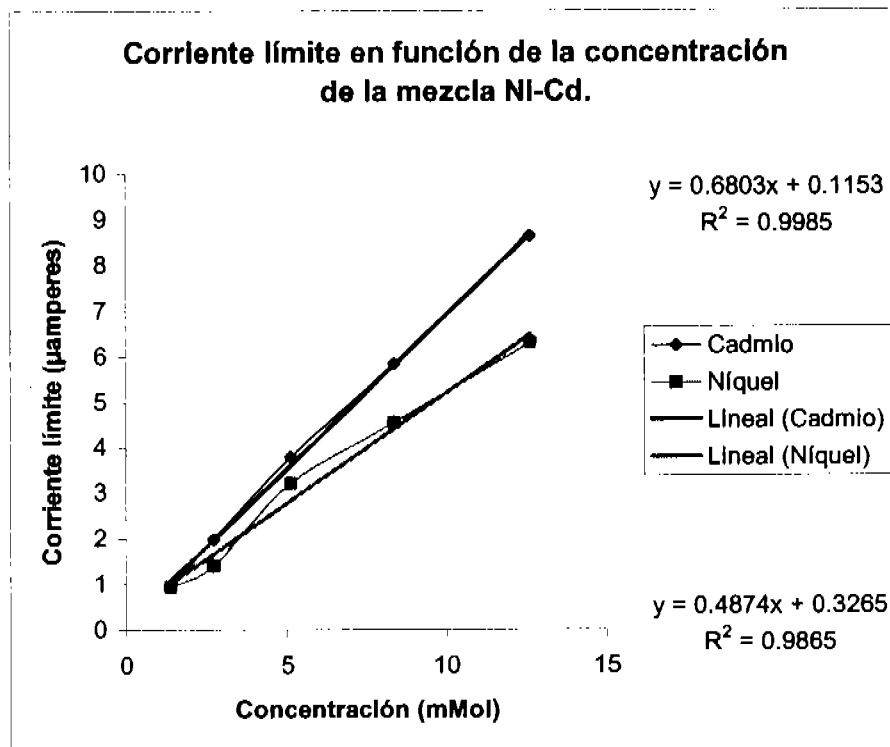


Polarograma 44. Curva de calibración Ni-Cd 8.3721 mMolar: Presenta una corriente límite de 5.8333 μ amperes para cadmio y de 4.55 μ amperes para níquel, le fueron añadidas 13 gotas de rojo de metilo.

RESULTADOS

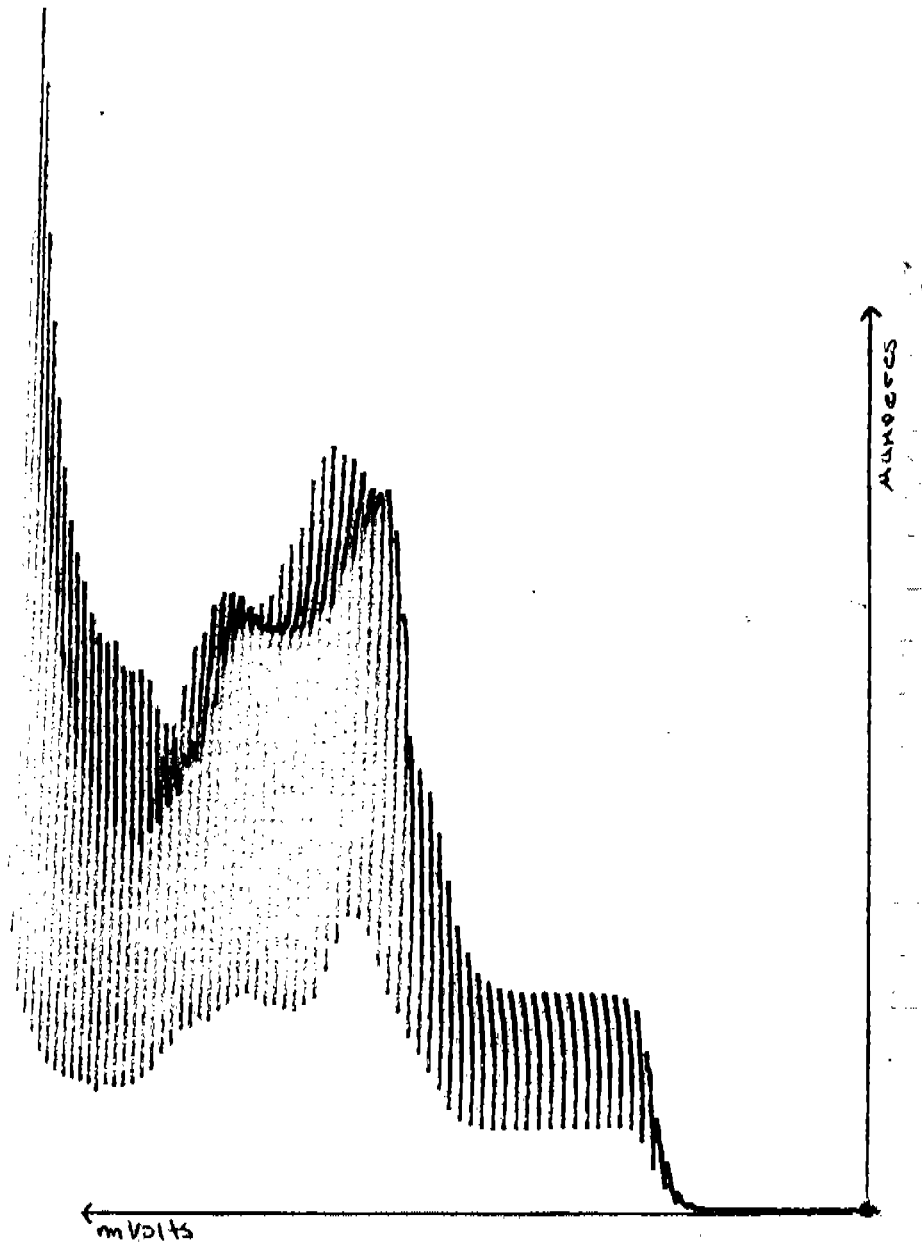


Polarograma 45. Curva de calibración Ni-Cd 12.6315 mMolar: Presenta una corriente límite de 8.633 μ amperes para cadmio y de 6.3 μ amperes para níquel, le fueron añadidas 27 gotas de rojo de metilo

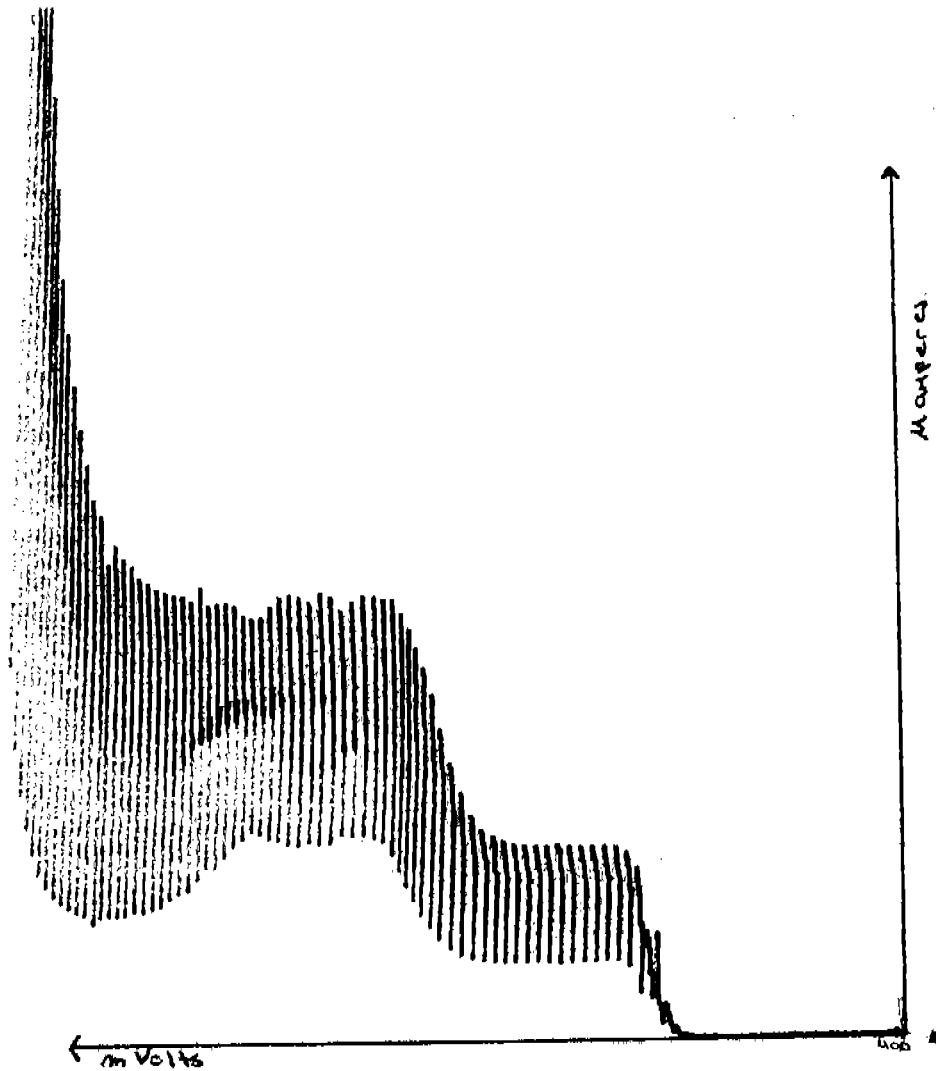


Grafica 9. Curva de calibración para estándares de mezcla NI-Cd

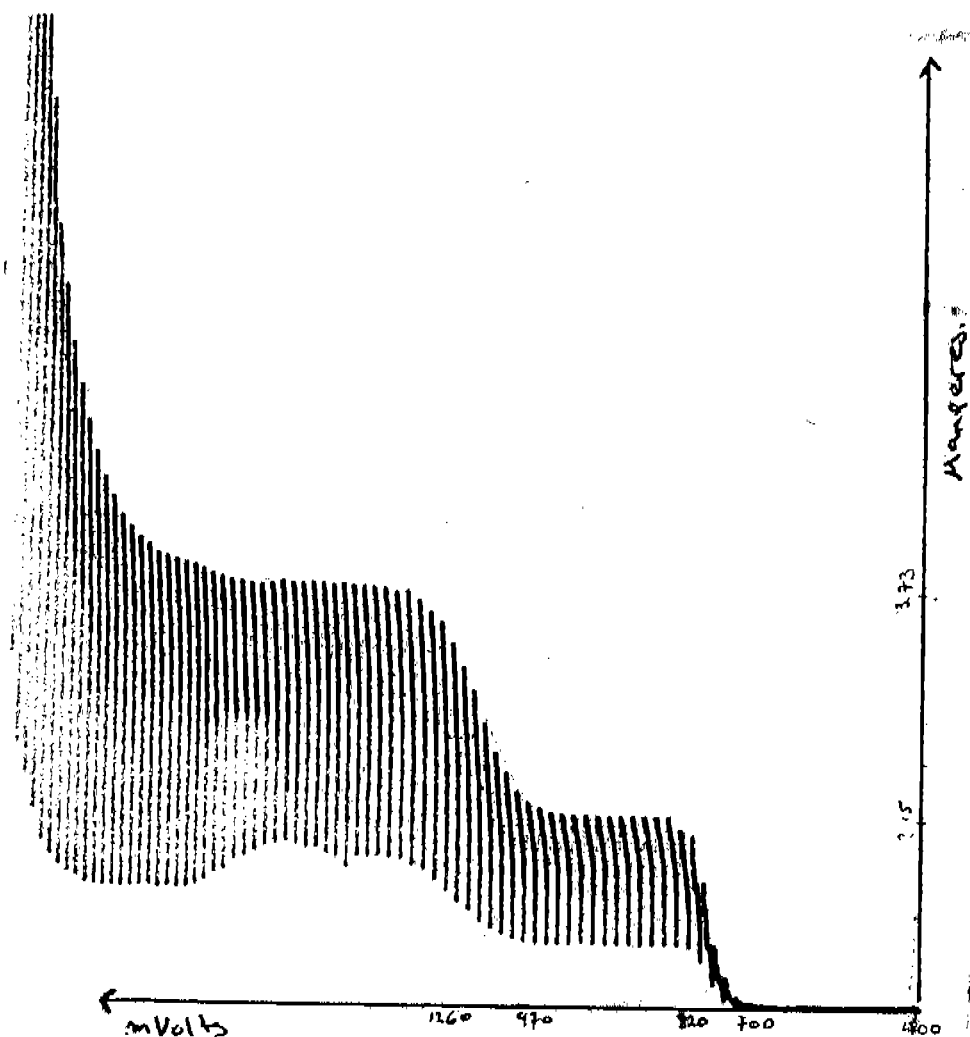
6.4. Electrodeposición y monitoreo en baterías Ni-Cd utilizando una fuente de poder y un polarografo convencional.



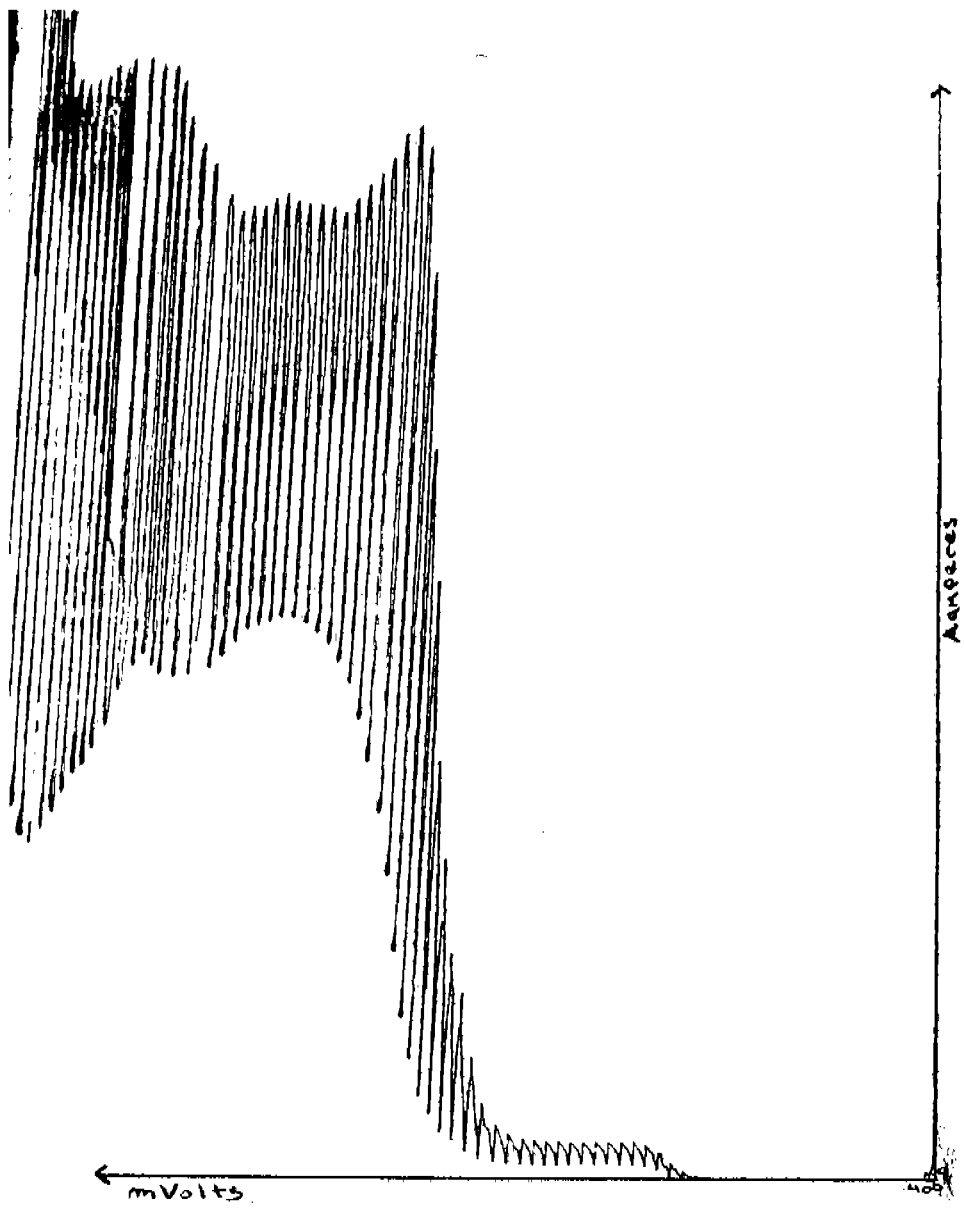
Polarograma 46. Correspondiente a pasta gris claro en batería Ni-Cd. No le fue añadido rojo de metilo, como puede apreciarse presenta distorsiones en la señal correspondiente al níquel.



Polarograma 47. Correspondiente a pasta gris claro en batería Ni-Cd. le fueron añadidas 4 gotas de rojo de metilo, se observa una notable disminución en la distorsión de la señal correspondiente a níquel.

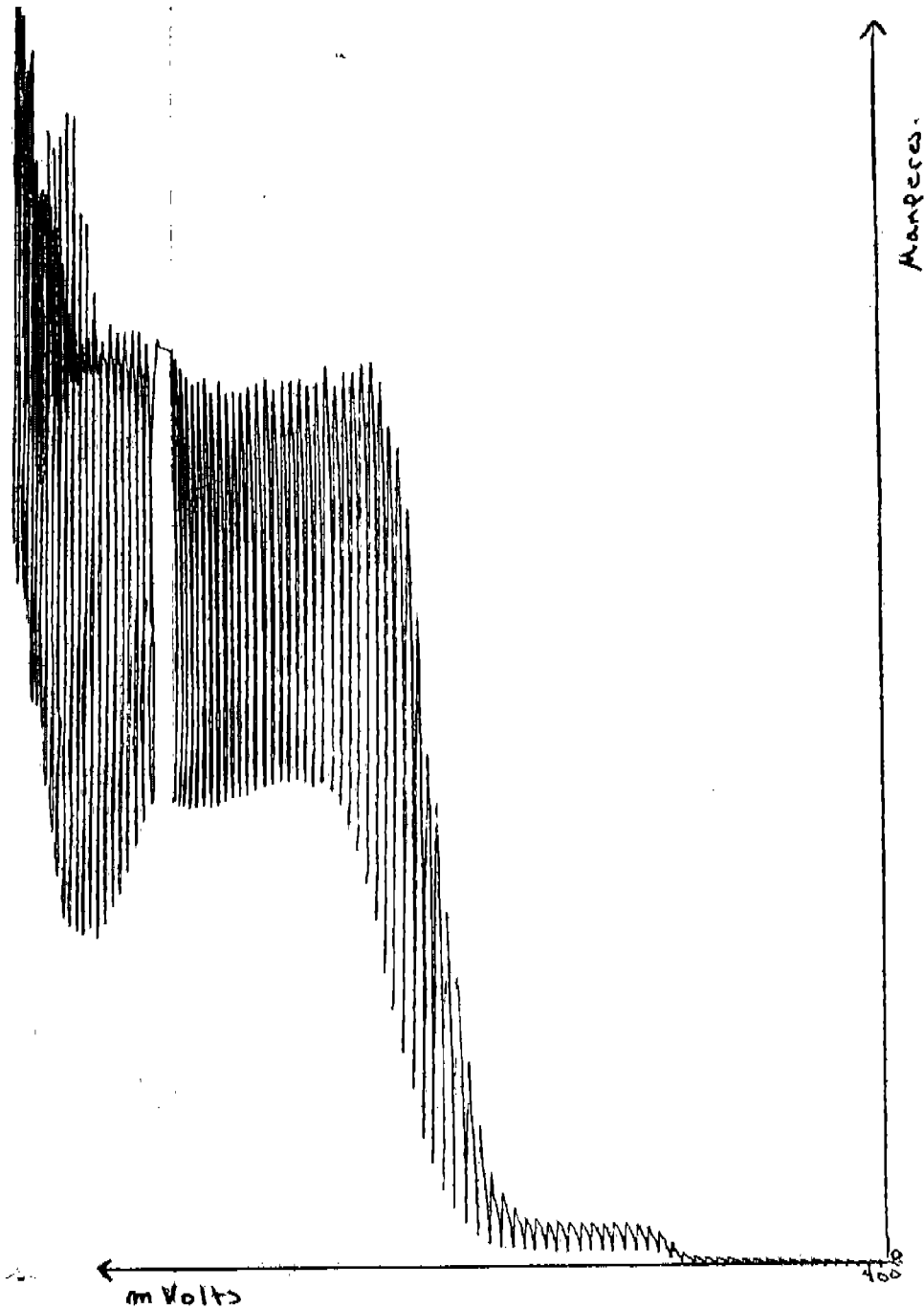


Polarograma 48 Correspondiente a pasta gris claro en batería Ni-Cd. le fueron añadidas 5 gotas de rojo de metilo. Puede apreciarse en este polarograma las dos señales perfectamente bien definidas y de la cual se obtiene una corriente límite de 3.15 μ amperes para cadmio y de 3.73 μ amperes para níquel.

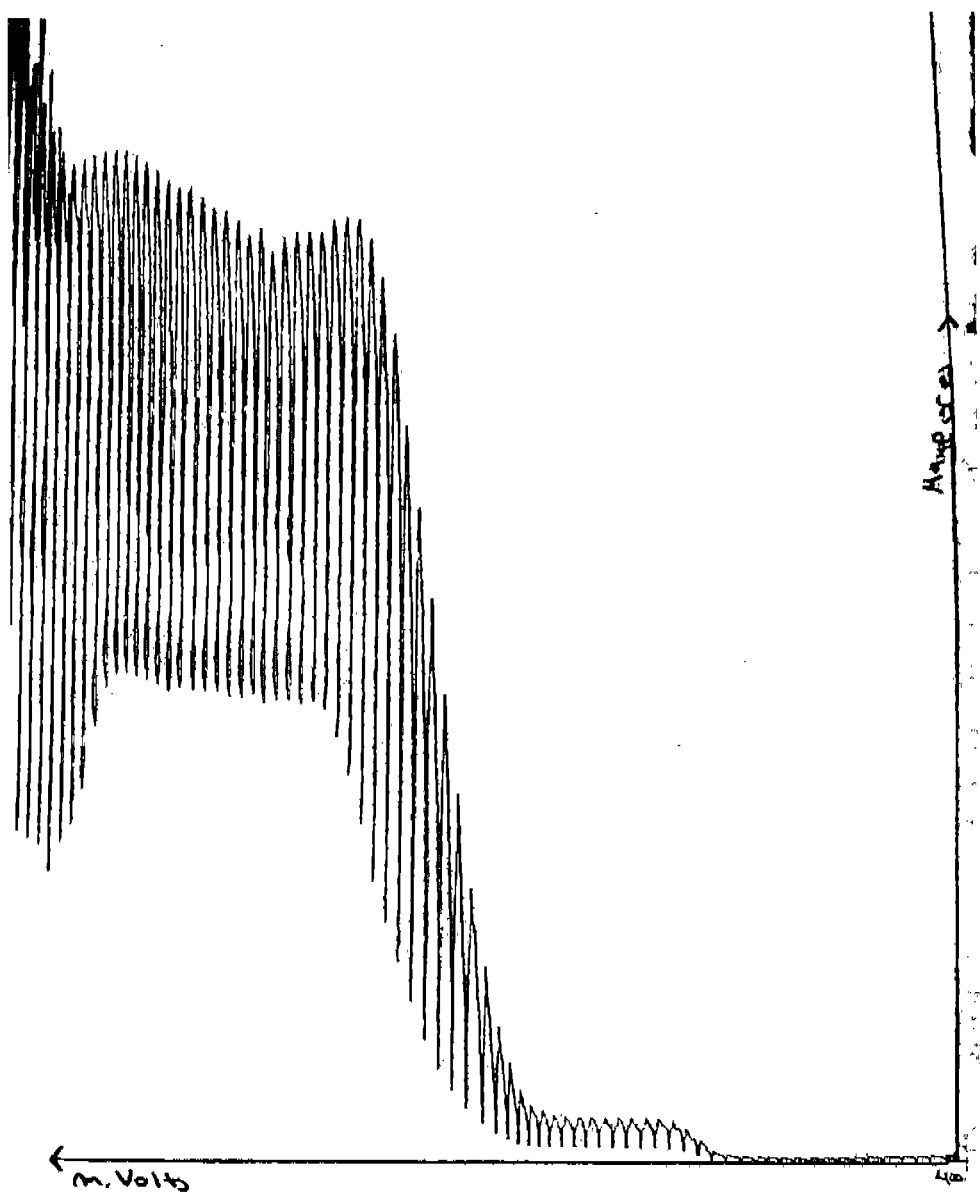


Polarograma 49. Correspondiente a pasta gris oscuro en batería Ni-Cd. no le fue añadido rojo de metilo, como puede apreciarse presenta distorsiones en la señal correspondiente al níquel.

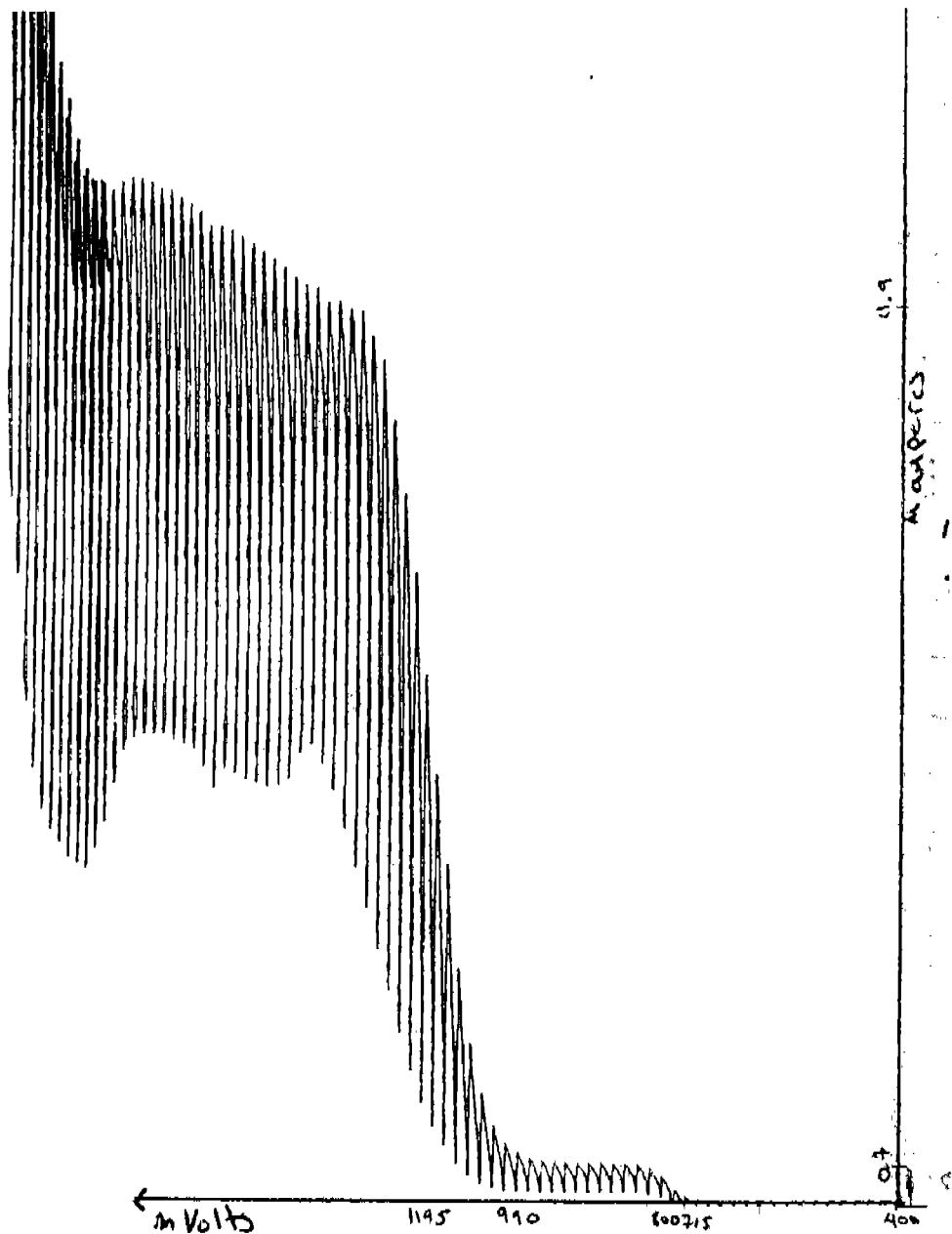
RESULTADOS



Polarograma 50 Correspondiente a pasta gris oscuro en batería Ni-Cd. le fueron añadidas 4 gotas de rojo de metilo. Se observa una notable disminución en la distorsión de la señal correspondiente al níquel, pero no suficiente.



Polarograma 51 Correspondiente a pasta gris oscuro en batería Ni-Cd. le fueron añadidas 5 gotas de rojo de metilo. Se observa una notable disminución en la distorsión de la señal correspondiente al níquel, pero no suficiente



Polarograma 52 Correspondiente a pasta gris oscuro en batería Ni-Cd. le fueron añadidas 7 gotas de rojo de metilo. Puede apreciarse en este polarograma las dos señales perfectamente definidas y de la cual se obtiene una corriente límite de 0.7 μ amperes para cadmio y de 11.9 μ amperes para níquel.

Cálculos en pasta gris claro.

Para cadmio:

Su ecuación es $Y = 0.6803X + 0.1153$

Donde X = Concentración Y = Corriente límite observada.

Al sustituir $Y = 3.15 \mu$ amperes, se obtiene una concentración X de 4.46 mM de Cd.

Luego, en 100 μ litros iniciales tenemos 130.103 mM/mL.

Considerando que la solución original es homogénea y tiene un volumen de 5 mL, entonces la cantidad mol de cadmio en ésta es de 6.505×10^{-4} mol de cadmio, considerando que el peso atómico del cadmio es de 112.41 g/mol obtenemos que en 0.1661 gramos de pasta disueltos en 5 mL de solución se tienen 0.07312 g de cadmio, por lo tanto en 3.6716 gramos de pasta gris se tienen 1.6184 g de cadmio.

Para níquel:

Su ecuación es $Y = 0.4874X + 0.3265$

Donde X = concentración Y = Corriente límite observada.

Al sustituir $Y = 3.73 \mu$ amperes, se obtiene una concentración X de 6.9829 mMolar de Ni.

Luego, en 100 μ litros iniciales tenemos 203.6632 mM/mL.

Considerando que la solución original es homogénea y se tiene un volumen de 5 mL, entonces la cantidad mol de níquel en ésta es de 1.0183×10^{-3} mol de níquel, considerando que el peso atómico del níquel 58.69 g/mol obtenemos que en 0.1661 g de pasta disueltos en 5 mL de solución se tienen 0.0597 g de níquel, por lo tanto en 3.6716 g de pasta gris claro se tienen 1.3122 g de níquel.

Cálculos en pasta gris oscuro.

Para Cadmio:

Su ecuación es $Y = 0.6803X + 0.1153$

Donde X = Concentración Y = Corriente límite observada.

Al sustituir $Y = 0.7 \mu$ amperes, se obtiene una concentración X de 0.8594 mMolar de Cd.

Luego en 100 μ litros iniciales tenemos 26.5001 mM/mL.

Considerando que la solución original es homogénea y tiene un volumen de 5 mL entonces la cantidad mol de cadmio en esta es de 1.4750×10^{-4} mol de cadmio, considerando que el peso atómico del cadmio es de 112.41 g/mol obtenemos que en 0.2899 gramos de pasta disueltos en 5 mL de solución se tienen 0.01489 g de cadmio, por lo tanto en 3.0999 gramos de pasta gris oscura se tienen 0.1592 g de cadmio.

Para Níquel:

Su ecuación es $Y = 0.4874X + 0.3265$

Donde X = Concentración Y = Corriente límite observada.

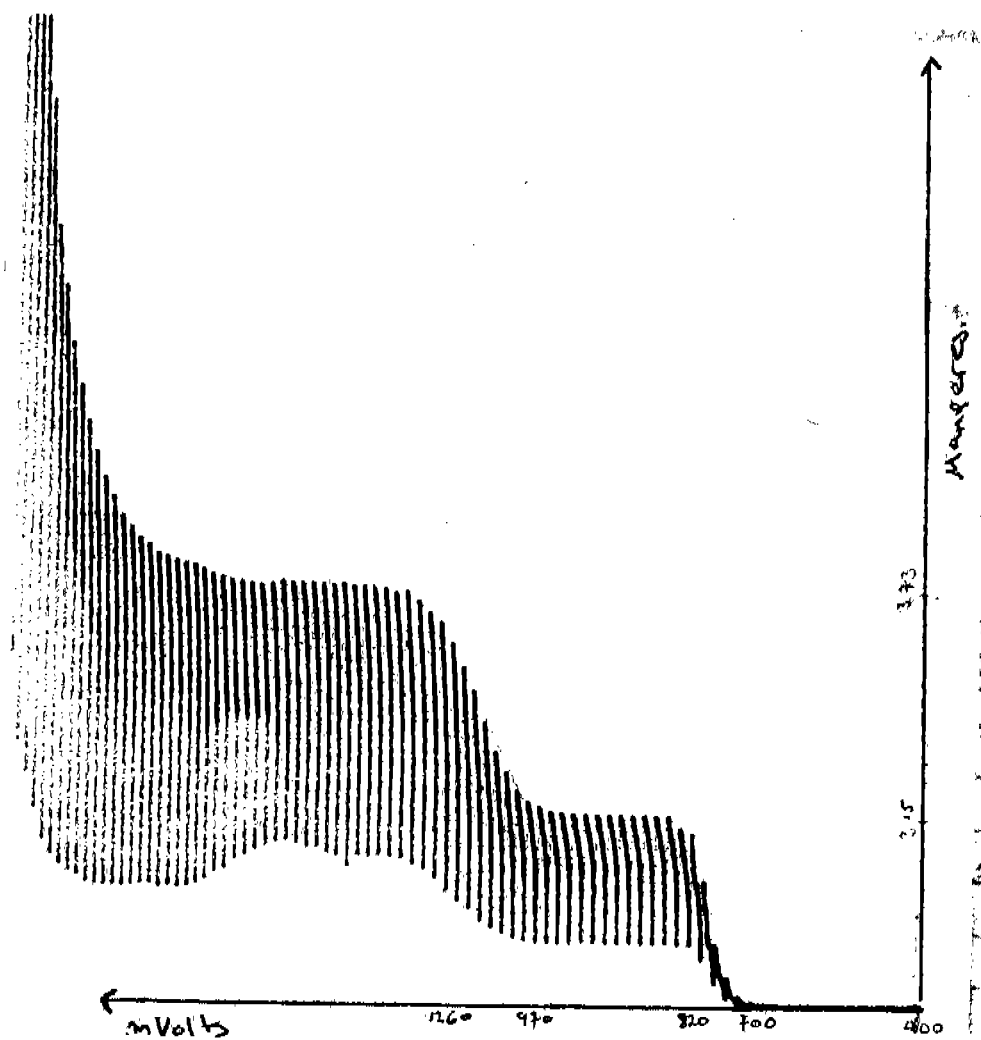
Al sustituir $Y = 11.9 \mu$ amperes, se obtiene una concentración X de 23.7453 mMolar de Ni

Luego en 100 μ litros iniciales tenemos 732.1414 mM/mL.

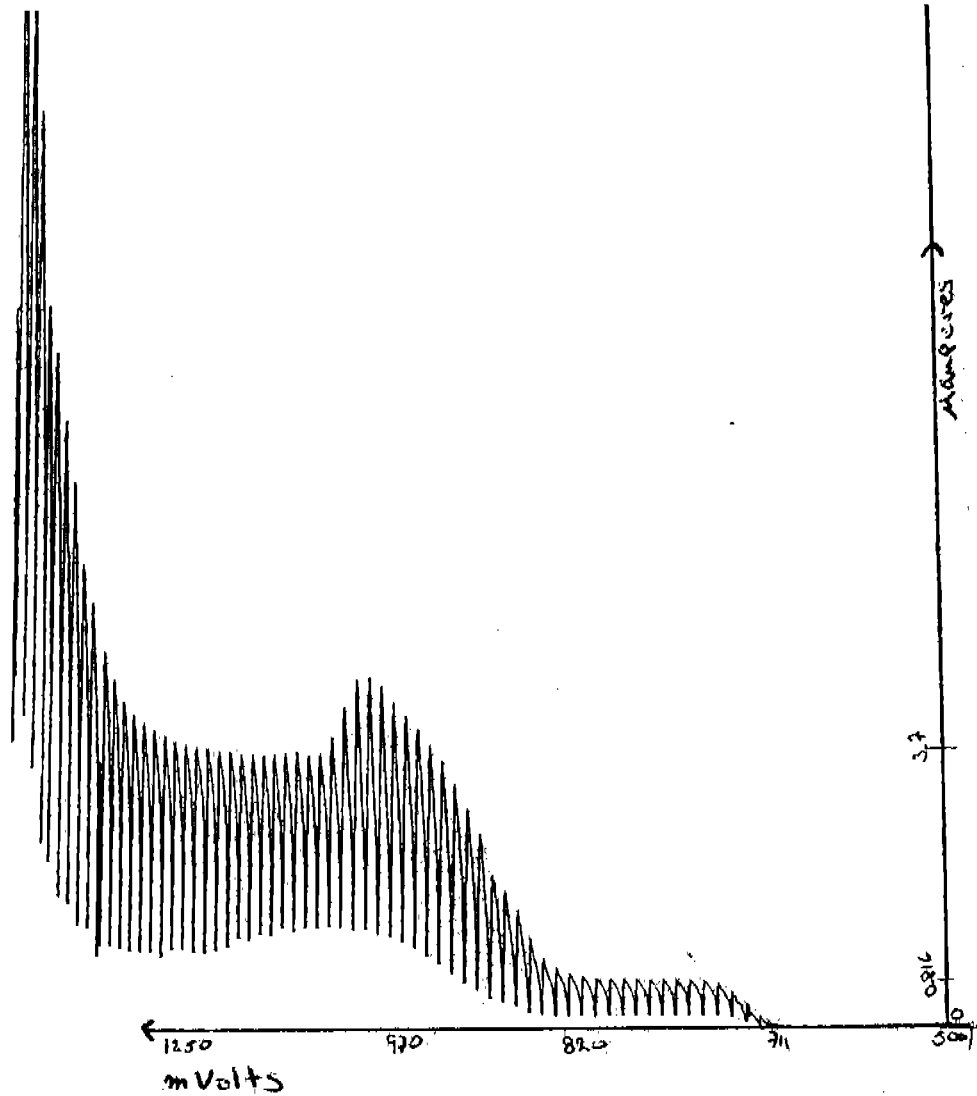
Considerando que la solución original es homogénea y tiene un volumen de 5 mL entonces la cantidad mol de níquel en esta es de 3.6607×10^{-3} mol de níquel, considerando que el peso atómico del níquel es de 58.69 g/mol obtenemos que en 0.2899 g de pasta disueltos en 5 mL de solución se tienen 0.2148 g de níquel, por lo tanto en 3.0999 gramos de pasta gris oscura se tienen 2.2968 g de níquel.

Dando un total de 1.7776 g de Cadmio y de 3.6195 g de Níquel en la celda de 5.3328 g de cadmio y, 10.827 g de níquel en la batería.

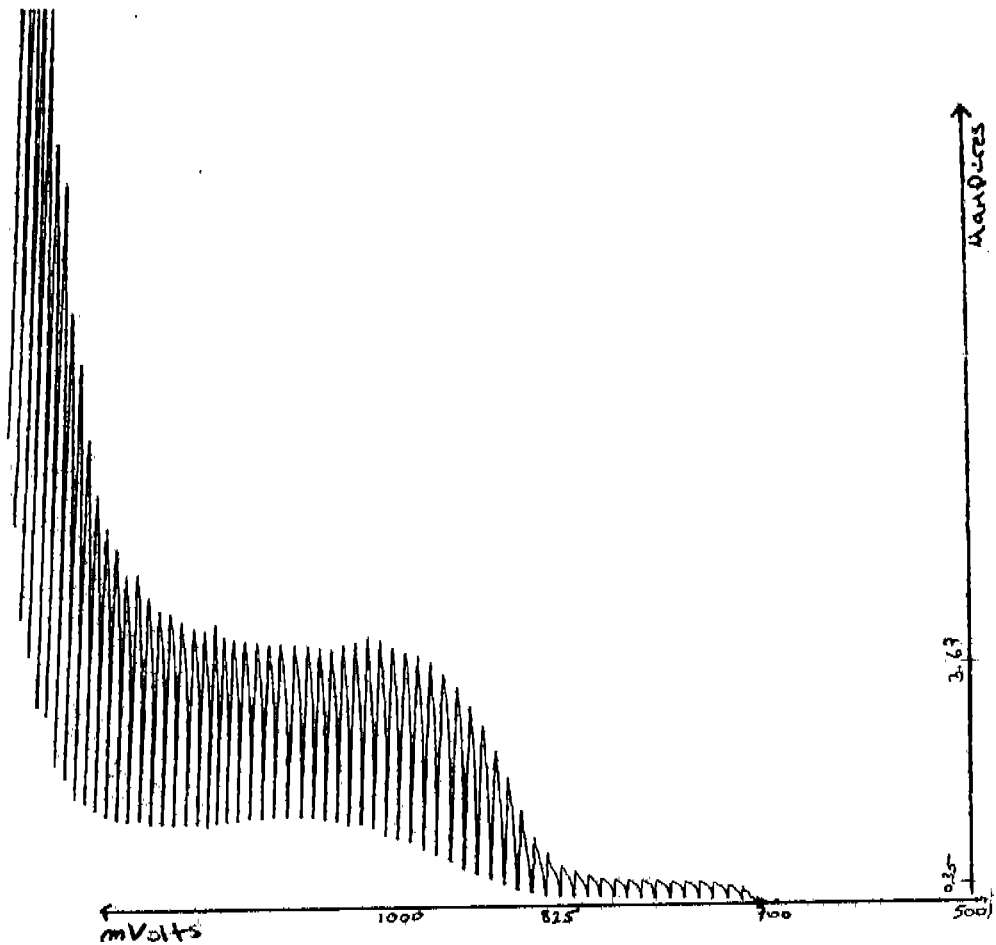
Separación de cationes Ni-Cd en pasta gris claro.



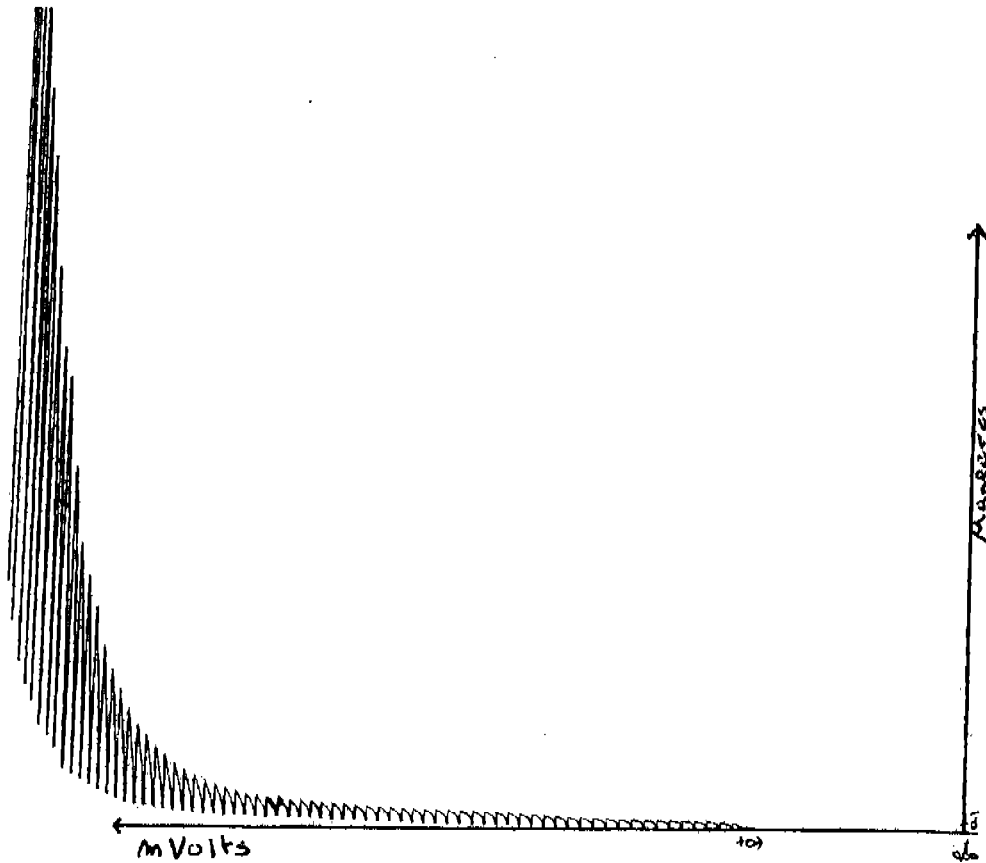
Polarograma 53. Mezcla Ni-Cd en pasta gris claro a tiempo = 0. Corriente límite para cadmio 3.15 μ amperes y 3.73 μ amperes para níquel.



Polarograma 54. Mezcla Ni-Cd en pasta gris claro T = 1 hora, potencial impuesto 1100 mvolts. Corriente límite para cadmio 0.7 μ amperes y 3.73 μ amperes para níquel. Se aprecia una notable disminución en la corriente límite del cadmio.

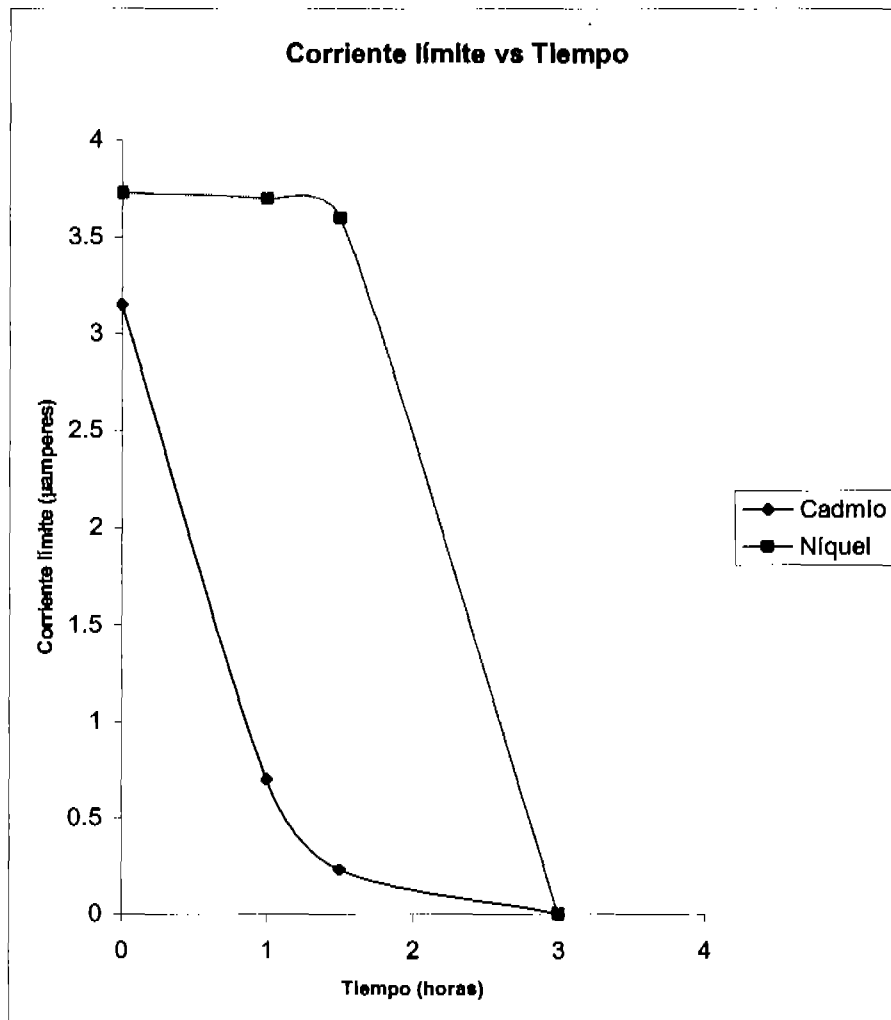


Polarograma 55. Mezcla Ni-Cd en pasta gris claro T = 1.5 horas, potencial impuesto 1050 mvolts. Corriente límite para el cadmio es de 0.23 μ amperes y de 3.6 μ amperes para el níquel. Se aprecia la disminución de la corriente límite del cadmio quedando únicamente la señal de la corriente residual.



Polarograma 56. Mezcla Ni-Cd en pasta gris claro T = 1.5 horas, potencial impuesto 1850 mvolts. La corriente límite para níquel y cadmio apreciada es de 0 μ amperes. Se aprecia la desaparición de la corriente límite del níquel, prácticamente este polarograma se puede comparar con el del electrolito soporte, lo cual nos habla de la desaparición de ambos cationes.

La siguiente gráfica nos muestra con mayor claridad lo acontecido durante la electrodeposición selectiva.

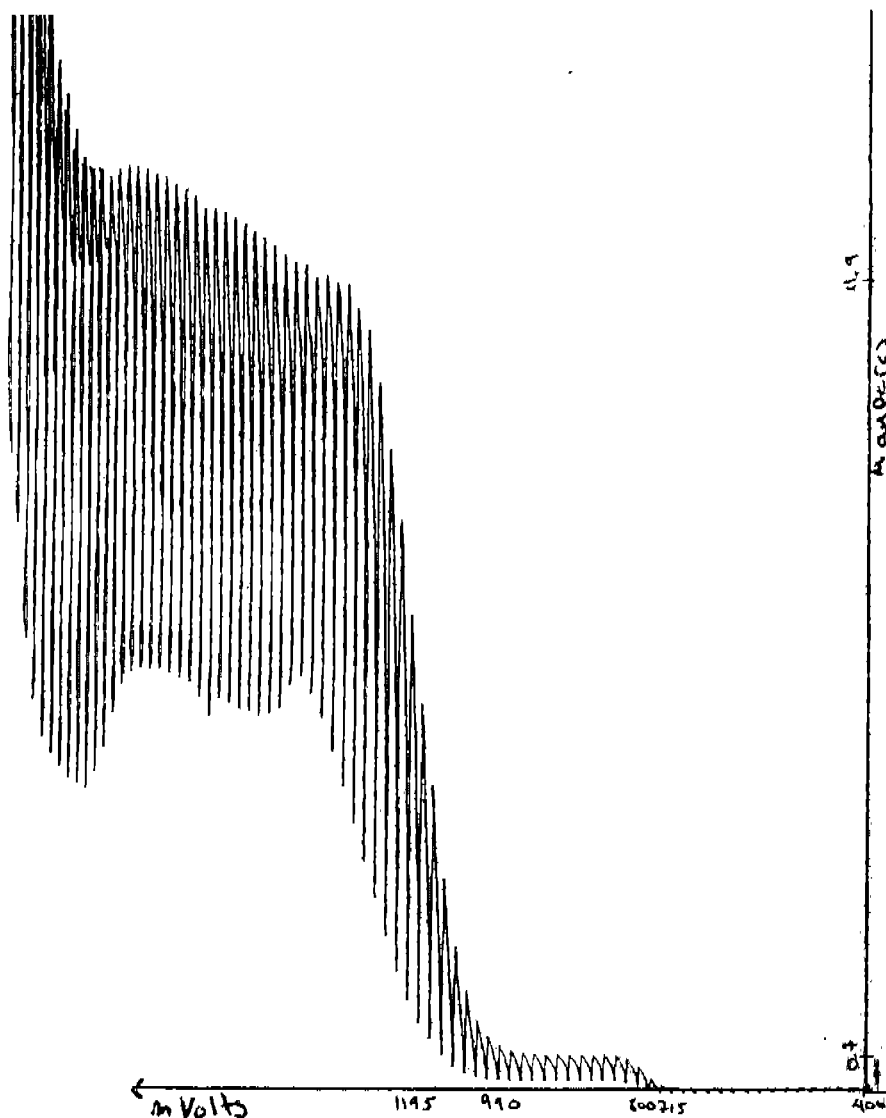


Gráfica 11. Relación de la corriente límite en función del tiempo.

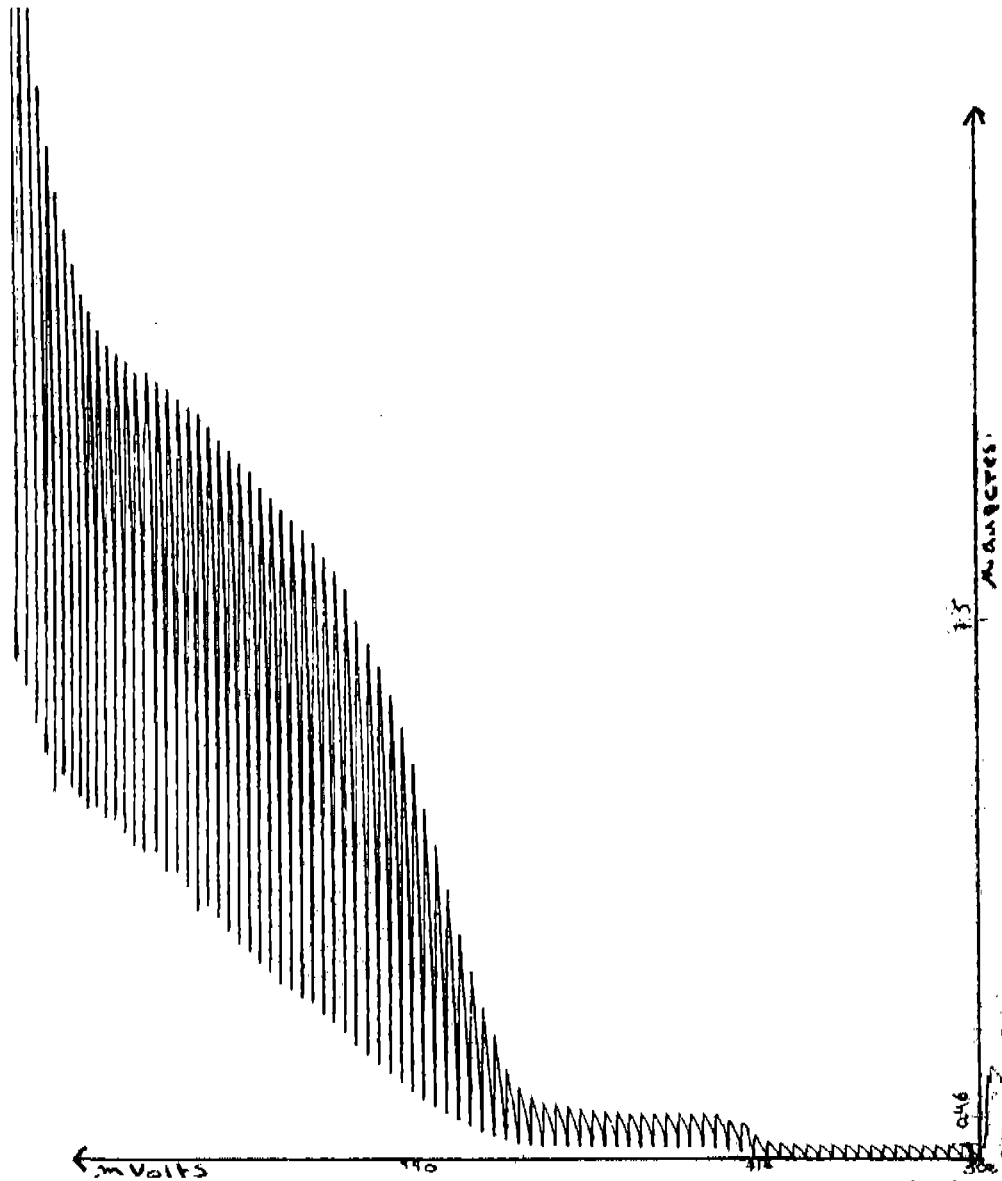
Potencial impuesto en la separación de cadmio: 1050 – 1100 mV.

Potencial impuesto en la separación de níquel: 1850 mV.

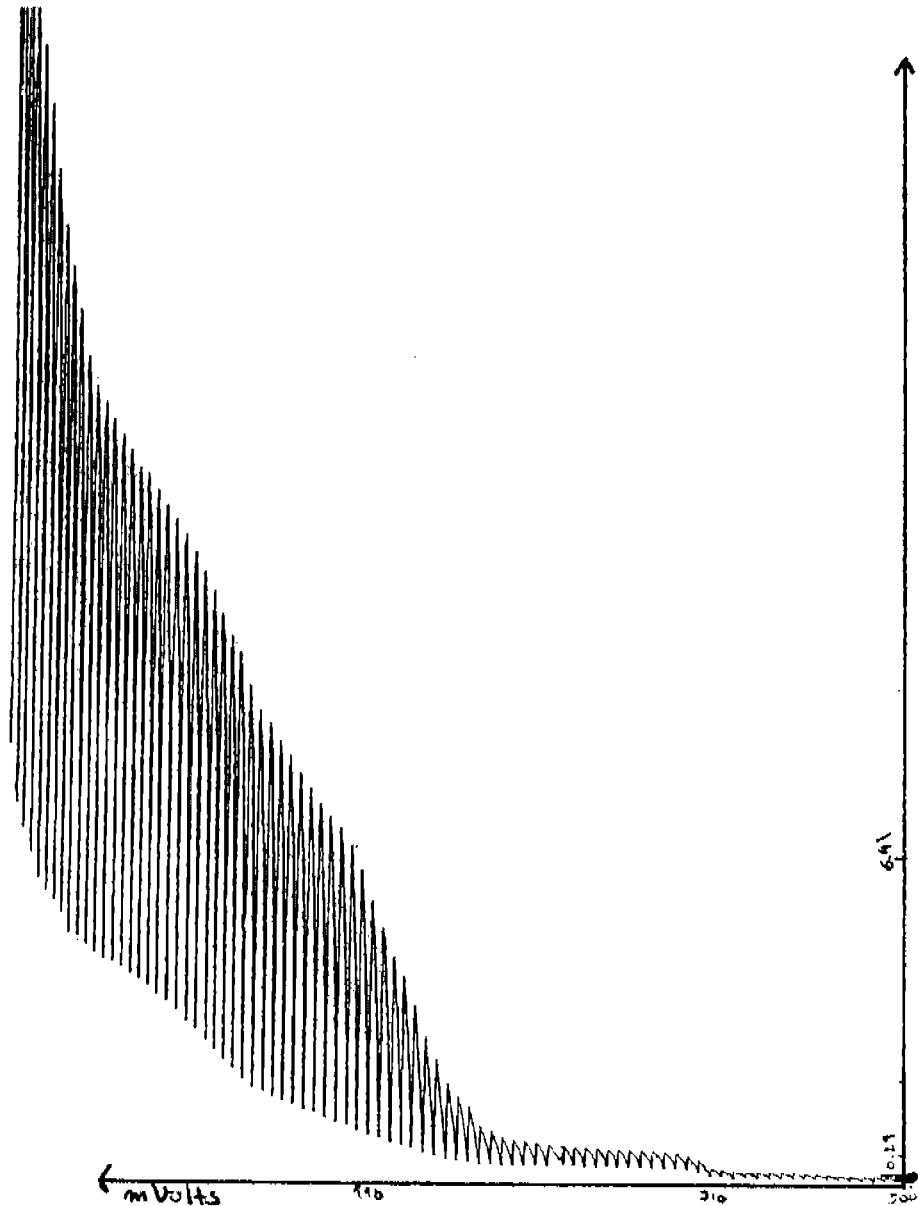
Separación de cationes Ni-Cd en pasta gris oscuro.



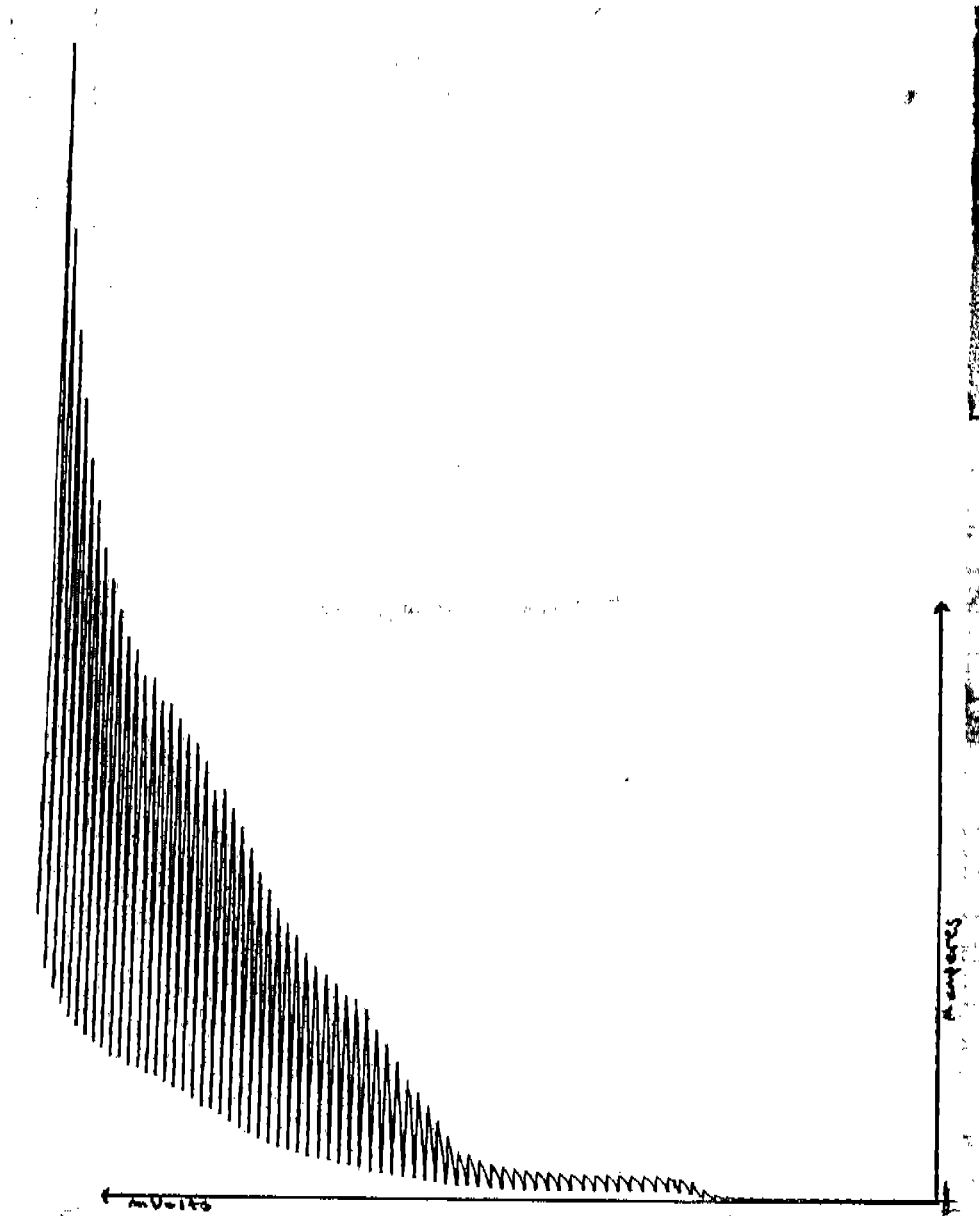
Polarograma 57. Mezcla Ni-Cd en pasta gris oscuro a tiempo = 0. Corriente límite de 0.7 μ amperes para cadmio y de 11.9 μ amperes para níquel.



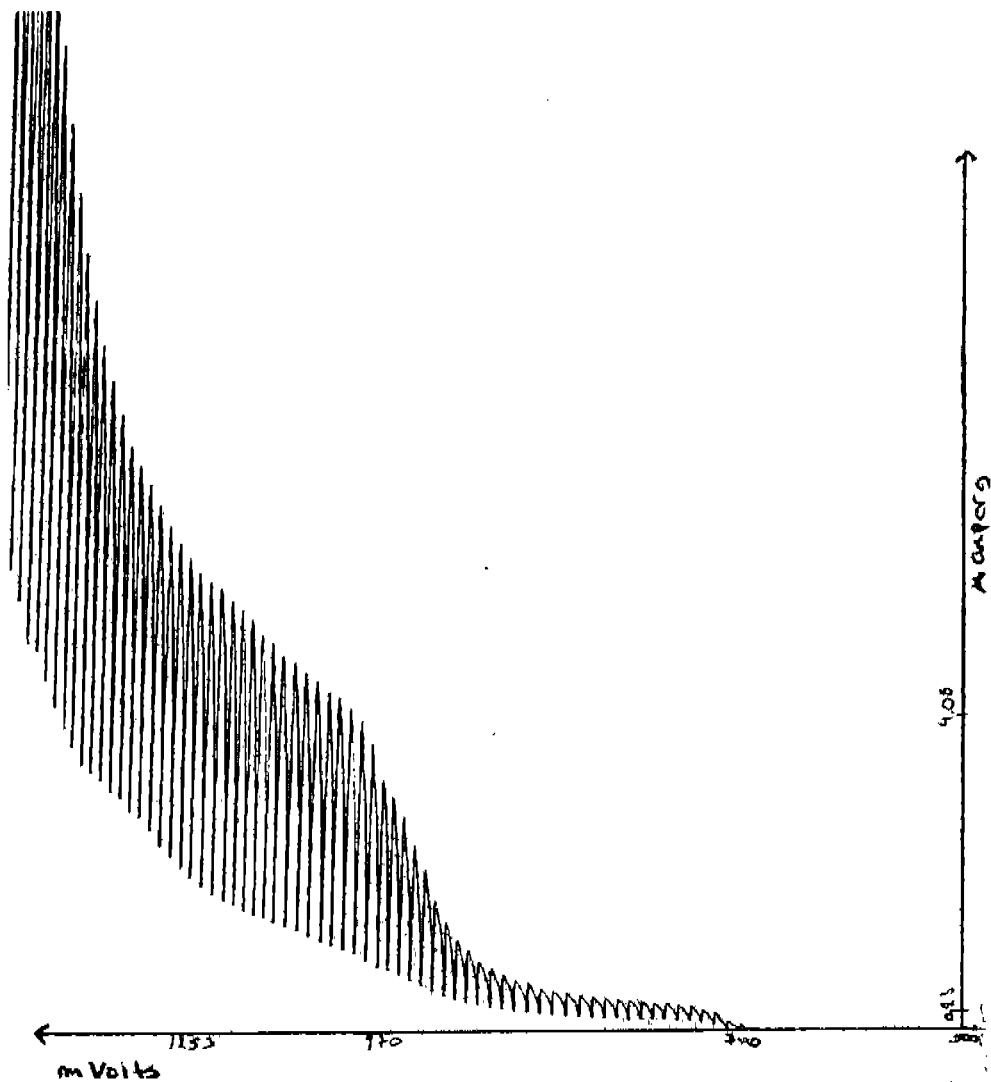
Polarograma 58. Mezcla Ni-Cd en pasta gris oscuro T = 1 minuto, potencial impuesto 950-1000 mvolts. Corriente límite para cadmio es de 0.7 μ amperes y para níquel es de 7.5 μ amperes.



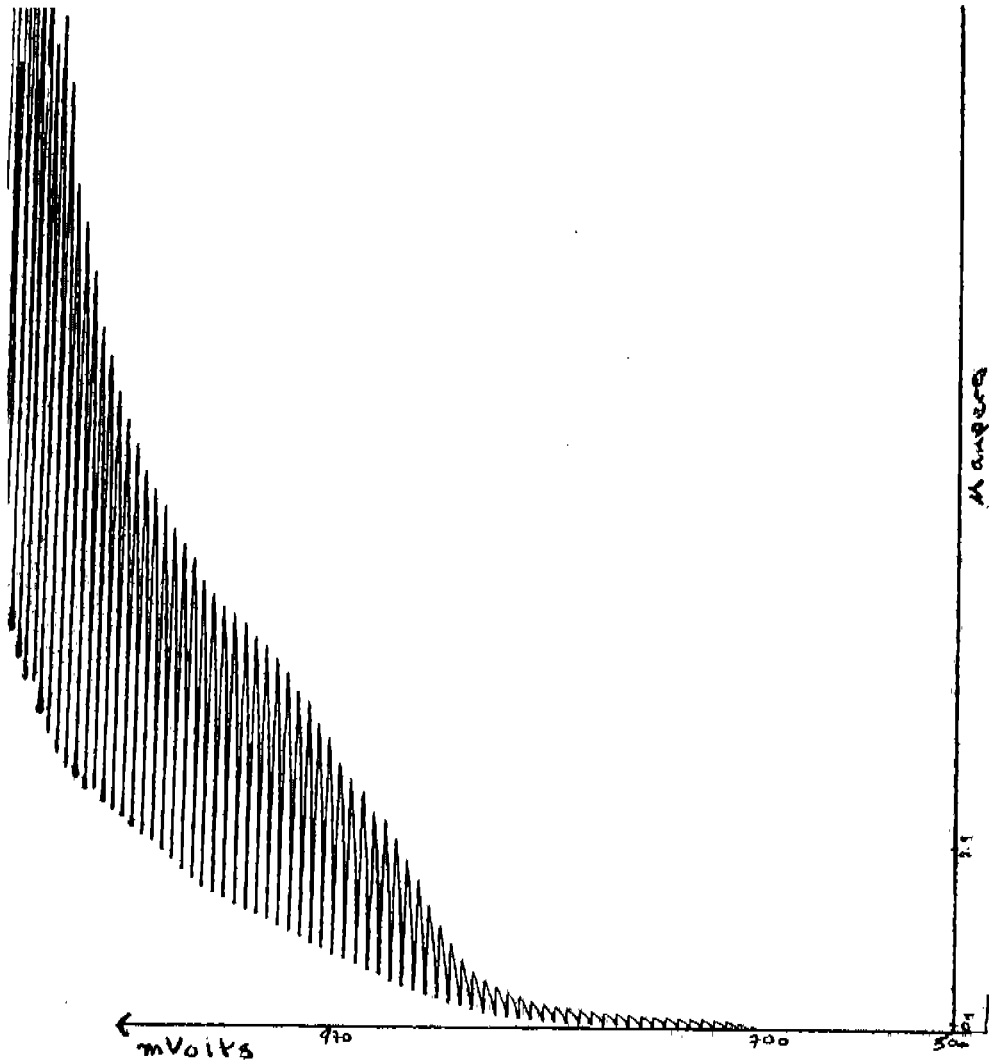
Polarograma 59. Mezcla Ni-Cd en pasta gris oscuro T = 5 minutos, potencial impuesto 1000-1100 mvolts. Corriente límite para cadmio es de 0.23 μ amperes y el níquel de 6.41 μ amperes.



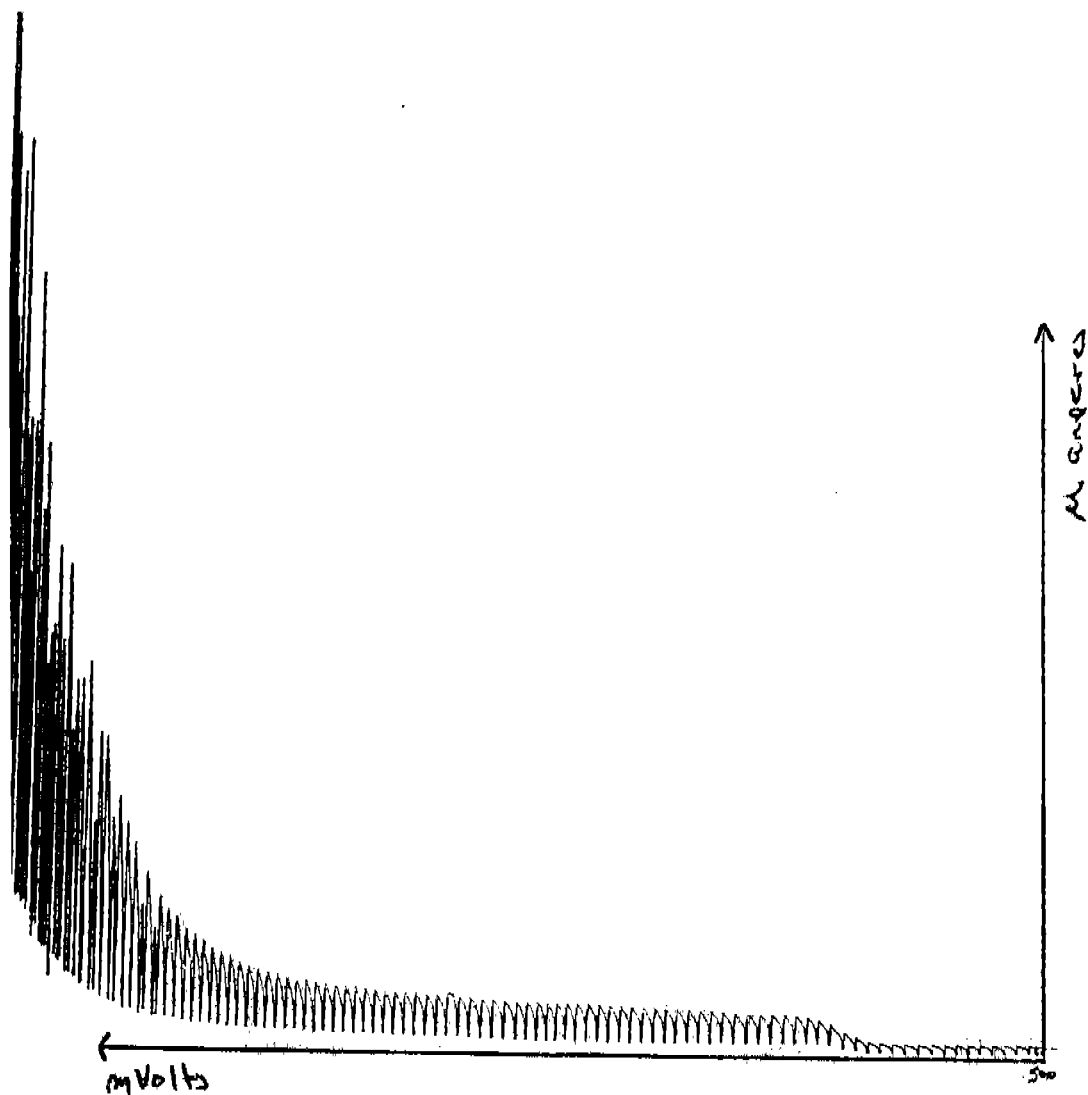
Polarograma 60. Mezcla Ni-Cd en pasta gris oscuro T = 10 minutos, potencial impuesto 1000-1100 mvolts. Corriente límite para cadmio es de 0.23 μ amperes y el níquel de 5.3 μ amperes.



Polarograma 61. Mezcla Ni-Cd en pasta gris oscuro T = 60 minutos, potencial impuesto 1650 mvolts. El cadmio presenta una corriente límite de 0.23 μ amperes y el níquel 4.08 μ amperes.

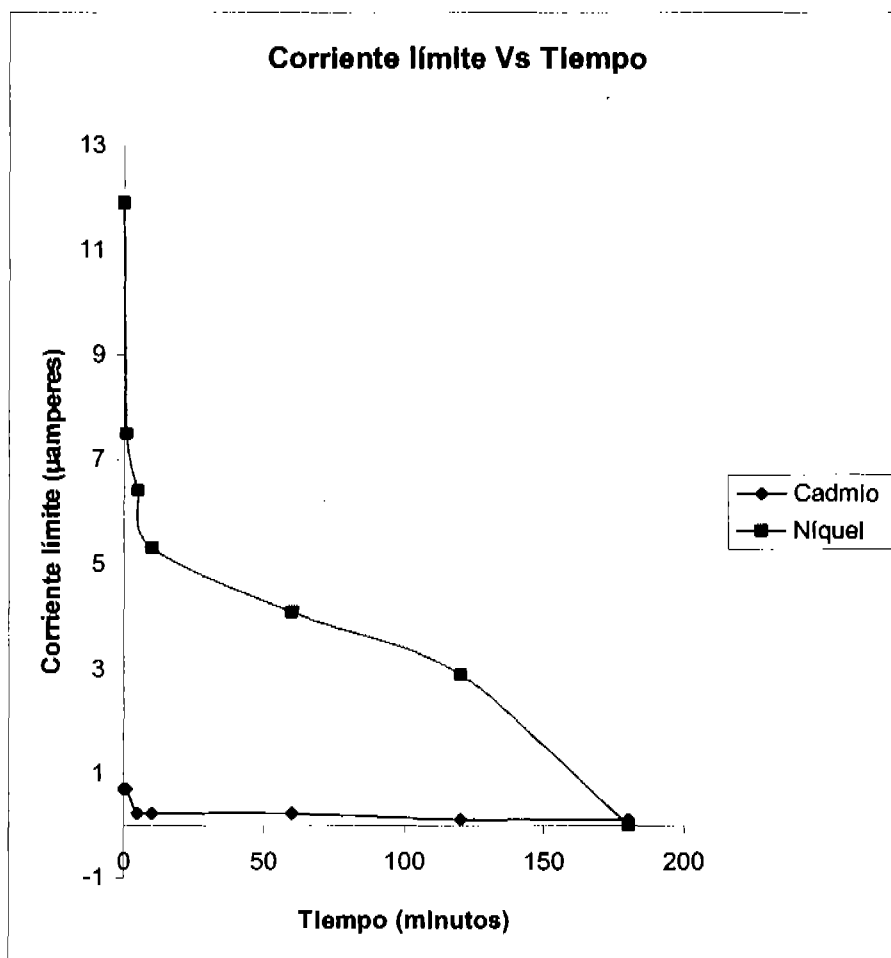


Polarograma 62. Mezcla Ni-Cd en pasta gris oscuro T = 120 minutos, potencial impuesto 1750 mvolts. El cadmio registra una corriente límite de 0.11 μ amperes y el níquel de 2.91 μ amperes.



Polarograma 63. Mezcla Ni-Cd en pasta gris oscuro T = 180 minutos, potencial impuesto 1850 mvolts. Este polarograma es comparable con el del electrolito soporte y las deformaciones apreciables son debidas a la corriente residual.

La siguiente gráfica nos muestra con mayor claridad lo acontecido durante la electrodeposición selectiva.



Potencial impuesto en la separación de Cadmio: 950 -1100 mV.

Potencial impuesto en la separación de Níquel: 1650 – 1850 mV.

RESULTADOS**6.5. Resumen de resultados**

Las condiciones para monitorear y separar los cationes de Ni^{2+} y Cd^{2+} se definen en los siguientes cuadros.

Equipo	Prueba	Cadmio (μA)	Cadmio (mV)	Níquel (μA)	Níquel (mV)
MIMP	Polarografía	1.31 – 15.78	453 – 551	1.66 – 7.91	671.11-817.77
MIMP	Polarografía	Mezcla 1.428 – 11.428	Mezcla 506.66 – 620.22	Mezcla 12.837 – 21.904	Mezcla 604 – 880
Polarógrafo	Polarografía	Mezcla 1.428 – 11.428	Mezcla 506.66 – 620.22	Mezcla 12.837 – 21.904	Mezcla 604 - 880

Electrodo de trabajo = Hg.

Electrodo de referencia = Ag.

Electrodo auxiliar = Grafito

Electrolito soporte = Citrato de amonio pH = 10 y 1 Molar.

Equipo	Prueba	Cadmio (mV)	Níquel (mV)	Tiempo (Horas)
MIMP	Electrodeposición	700	1000	30
Fuente de poder	Electrodeposición	1000-1100	1850	3

Electrodo de trabajo = Hg.

Electrodo de referencia = Ag / AgCl

Electrodo auxiliar = Grafito

Electrolito soporte = Citrato de amonio pH = 10 y 1 Molar.

La batería en estudio la Panasonic KX-A36A de 3.6 V. y 300 mAh. Hecha en Indonesia y de uso telefónico tiene la siguiente cantidad de Níquel y de Cadmio.

Catión	Pasta gris claro	Pasta gris oscuro	Celda	Total en batería
Cadmio	1.6184 g	1.592 g	1.7776 g	5.3328 g
Níquel	1.3122 g	1.7776 g	3.609 g	10.827 g

7.0. Análisis de resultados.

Dentro de los resultados obtenidos mediante la micropolarografía utilizando el MIMP es posible darse cuenta de la alta eficiencia que se puede alcanzar con este equipo, si es operado correctamente y si se tiene la paciencia suficiente, puesto que la obtención de datos para este instrumento es puntual (es decir punto a punto) y esto en muchos de los casos puede llevar hasta más de una hora por determinación polarográfica, sin embargo pese a este pequeño sacrificio fue posible obtener en su mayoría polarogramas bastante definidos y claros, cuidando siempre las condiciones de manejo como son el estado de los electrodos, así como el del electrolito soporte, sin descuidar el capilar del electrodo goteante de mercurio. Sin embargo presenta una ventaja sobre el polarógrafo y ésta es que no presenta en ningún momento distorsiones en las señales debidas a máximos polarográficos y esto es debido a su baja potencia.

La electrodeposición mediante el uso del MIMP es un poco limitada sobre todo por dos aspectos que están relacionados entre sí, el primer factor es la escasa potencia con la cual cuenta el MIMP, lo cual vuelve la separación electroselectiva un tanto lenta y con algunas variaciones en la estabilización del voltaje, variaciones que con la experiencia en el manejo del equipo logré controlar, el segundo factor es la concentración de la solución, a mayor concentración de la misma, mayor tiempo y en este caso soluciones con concentraciones del orden milimolar, la separación toma más de 24 horas, en concentraciones molares será necesario efectuar varias diluciones.

La polarografía llevada a cabo con el polarógrafo y graficado en directo, presenta ventajas como lo son la velocidad y que no es necesario contar con una gran experiencia para obtener buenos resultados, sin embargo debido a que tiene una mayor definición automática y mayor potencia, con el níquel en particular es probable la aparición de distorsiones debidas a máximos polarográficos y es en estos casos donde si no se cuenta con la suficiente experiencia es posible cometer algunos errores.

La electrodeposición utilizando una fuente de poder presenta la enorme ventaja de tener gran potencia esto por supuesto favorece en la velocidad y ahorro de tiempo en la separación reduciendo hasta en un 90 % el tiempo necesario para efectuar la separación. Otra ventaja que ofrece es que se puede trabajar con soluciones con mayor concentración, e incluso con celdas de mayor tamaño y por consecuencia trabajar con un volumen mayor de solución.

8.0. Expectativas.

Este trabajo de tesis, tuvo sus orígenes en el propósito de minimizar el impacto ambiental que generan las diversas baterías en nuestro país y en el mundo entero. Ahora esta investigación puede tomar dos posibles caminos:

- a) Mejorar y eficientar la técnica electrolítica utilizada, con miras a ampliar la velocidad de separación de cationes Ni-Cd, así como la magnitud en masa tratada.

- b) Extender y especializar la técnica hacia baterías de otro tipo como son las alcalinas o las de ion litio, entre otras.

9.0. Conclusiones.

De lo expuesto anteriormente concluyo que es posible diseñar y eficientar nuevas técnicas que a su vez deriven en tecnologías para la recuperación y a su vez reciclaje de diversos cationes empleados en baterías muy particularmente los de níquel y cadmio, así como los cationes que se encuentran mezclados en muy diversas sustancias que desecha la industria química actual en todo el mundo, de esta manera esta tesis puede llegar a tener su pequeña contribución al mejoramiento de nuestro entorno ambiental, ya que éste fue el principio que inspiró la realización de este trabajo.

10.0. Bibliografía.

- 1.- Dr. B. J. Alloway, John Wiley & Sons. Inc.
Heavy metals in soils, London 1992.
Pág 100-121.

- 2.- Hinrich L. Bohn, Brian L. Mc Neal.
Química del suelo, México 1993.
Pág. 340.

- 3.- Stanley E. Mahahan, Willard Grant Press Boston
Environmental Chemistry, 1991
Pág. 150-154.

- 4.- David J. Hurd, David M. Muchrich.
Recycling consumer dry cell batteries.
Pollution Technology Review N, 213, 1995.
Pág 145, 195-199.

- 5.- John A. Dean.
Lange Manual de Química U.S.A. 1996.
Tomo II Décimatercera edición.
Pág. 5-9, 5-11, 5-82.

- 6.- Daniel C. Harris
Análisis Químico Cuantitativo.
Grupo Editorial Iberoamérica 1998.

- 7.- M. Valcel Cases, Gomez Hens.
Técnicas Analíticas de separación.
Editorial Reverté S. A. 1988.
Capítulo IV.

- 8.- Basil H. Vassos, Galen W. Ewing.
Electroquímica Analítica.
Limusa Noriega Editores. 1998.
Pág. 101.

- 9.- John A. Dean.
Lange Manual de Química U.S.A. 1996,
Tomo II Décimotercera edición.
Pág. 7-519.

- 10.- Lafleur Myland, Oldham.
Electroanalysis II, 1990.
Pág. 223-228.

- 11.- Allen J. Bard.
Electrochemical Methods Fundamental and Applications.
John Wiley & Sons, INC. Second Edition.

- 12.- Pierre Schaetzel.
Electrochemical. Acta 43, 1998.
Pág. 3375-3377.

- 13.- Diana Cruz-Garritz, José A. Chamizo, Andoni Garritz.
Estructura atómica un enfoque químico.
Adisson-Wesley Iberoamericana. 1987.

- 14.- Hobart H. Willard.
Métodos instrumentales de análisis.
Compañía Editorial Continental, 1968.
Pág. 680-689.

BIBLIOGRAFIA

- 15.- Juan A. Llorens. J. Chem. Educ. 65, 1090, 1988.
- 16.- John G. Little. J. Chem. Educ. 67, 1063, 1990.
- 17.- Adolf Cortel J. Chem. Educ. 78, 2007, 2001.
- 18.- Karl Eberhard Bessler. J. Chem. Educ. 76, 1516, 1999.
- 19.- Allen J. Bard, Larry R. Faulkner.
Electrochemical Methods Fundamental and Applications.
John Wiley & Sons, Inc.
. Second Edición.
- 20.- Richard A. Durst. J. Chem. Educ. 44, 175, 1967.
- 21.- H. A. Laitnen and I. M. Kolthoff. J. A.. Chem. Soc. 61, 3344, 1939.
- 22.- Enrico Mocellin. J. Chem. Educ. 75, 771, 1998.
- 23.- Stanley Pons, Analytical Chemistry. 59, 1391A, 1987.
- 24.- F.M. Hawkrigde, Electrochemical Cells, in Laboratory Techniques in
electroanalytical Chemistry,. W. R. Heineman and P. T. Kissinger (Eds), Dekker.
New York, 1985, 337-336.
- 25.- L. Feldman. J. Chem. Educ. 41, 390, 1964.

- 26.- Ana Maria Oliveira, *Electroquímica. Acta*, 42, 945-949, 1997.
- 27.- Francisco Lorenzo Barral. *J. Chem. Educ.* 69, 655-657. 1992
- 28.- Mary Elizabeth Clark, *J. Electroanal. Chem.*, 385 (1995) 157-162.
- 29.- Yu. I. Kharkats, *J. Electroanal. Chem.*, 450(1998) 37-45.
- 30.- Fujita, *J. Chem. Educ.* 61, 10, 1984.
- 31.- IUPAC.
Report of the education strategy development committee, p 8 (2000).
- 32.- A. Musar *Equipment For Science Educación Constraints and opportunities*
The World Bank, Washington, D. C. (1992).
- 33.- UNESCO *Low cost equipment for science and tchnology education.*
Vol. I(1985); Vol II(1986). UNESCO. Paris.
- 34.- J.D. Bradley. *Pure Appl. Chem.* 71, 817-823(1999).
- 35.- Julio Cesar Aguilar González. Tesis.
Diseño, construcción y caracterización de una microcelda electroanalítica de
sensores de estado sólido, metálico y electropolímeros.
Universidad Nacional Autónoma de México 2003.

- 37.- Alejandro Baeza Reyes.
Titulaciones ácido-base: Potenciométricas a microescala total con microsensores
De pH y de referencia de bajo costo.
Rev. Chil. Educ. Cient, 1, (2), p. 16-19.
2003.