



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**INFLUENCIA DE ESPECIES DE COBALTO Y MANGANESO EN LA
COMPOSICION DE SUPERFICIE DEL ANODO DE PLOMO**

TESIS:

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA:

ANA LAURA RAMIREZ LEDESMA

MÉXICO, D. F.

2010





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.

PRESIDENTE: CARLOS RODRIGUEZ RIVERA

VOCAL: CARLOS ROSENDO ARGANIS JUAREZ

SECRETARIO: PEDRO ROQUERO TEJEDA

1er SUPLENTE: MARCO AURELIO RAMIREZ ARGAEZ

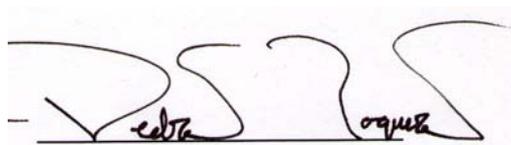
2do SUPLENTE: JOSE HERNANDEZ ESPINOZA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Ingeniería Electroquímica L-222, Conjunto E,
Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México
04510 Ciudad Universitaria, México D.F.

ASESOR DEL TEMA:

DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Pedro Roquero Tejeda', written over a horizontal line.

SUSTENTANTE:

ANA LAURA RAMIREZ LEDESMA _____

...Al ser humano más excepcional que eh conocido en la vida...

Gracias Dios por darme la oportunidad de recorrer este largo camino al lado de la persona que más quiero, admiro, valoro, reconozco...

Gracias a ti por estar conmigo en mis enojos, alegrías, desvelos, caídas, enfermedades, desilusiones, confusiones, aciertos, logros; son tantas cosas...

Gracias por tu tolerancia, paciencia, confianza, cariño, honestidad, perseverancia, por ser un ejemplo para mí, por nunca dejarte caer y levantarme con tus brazos infinitos...

Gracias por compartir tus pensamientos, conocimientos, momentos... Y tu perdurable sabiduría...

... Y sobre todo...

Gracias por aceptarme como soy y amarme como lo haces...

A Laura Marcela Ledesma González

Porque para mí vas más allá del concepto...

¡Lo logramos mami!...

A mis hermanos: Carlos Alberto y Verónica Ramírez Ledesma.

A mi padre Miguel Ángel Ramírez López.

A mi abuela María Luisa González Sandoval.

A mi abuelo Hilario Ledesma Piliado y a mi tío José Luis Martínez Gazca, que en paz descansen.

A la Sra. Guadalupe Rangel y a mi querida amiga María Helena Medina Rangel.

A mis tíos: María Luisa Barrón y Marco Antonio Ledesma González.

A mi tía Julia Ramírez López.

A mis amigos de siempre: Alejandro Benavides Llanas y Dafne Berges Zavala (por el re-encuentro).

A Pedro Espinoza y a Ana Ramos, a los cuales admiro infinitamente.

A mi querida prima Lina María Ledesma Álvarez.

A dos personas que aprecio mucho por todo el apoyo que me dieron a lo largo de estos años: mi querido amigo Alberto Flores Rivera y Juan Luis Alcántara Estrada.

A los profesores que siempre recordaré por su gran vocación: José Fernando Barragán Aroche , José Antonio Barrera Godinez, Marco Aurelio Ramírez Argaez, Juan José Ruiz López, Eliseo Márquez Herrera, Carlos Arganis Juárez, Carlos Rodríguez Rivera, Balbina Ojeda Ramírez.,

A Iván Puente Lee, Cecilia Salcedo y el Sr. Carlos Sánchez Bribiesca.

Y principalmente a mi asesor de tesis Pedro Roquero Tejeda por darme la oportunidad de estar en su equipo de trabajo y compartirme parte de su sabiduría.

... Nunca dejes que alguien te diga que no puedes hacer algo, aún siendo la persona que más admiras...

Si tienes un sueño, debes protegerlo.

Si alguien no puede hacer algo, te dirá que tú tampoco puedes lograrlo.

Pero si en verdad deseas algo... ¡Ve tras ello y punto!

INDICE:

RESUMEN:	6
OBJETIVOS:	8
1. INTRODUCCION:	9
1.1. REACCIONES INVOLUCRADAS EN EL PROCESO:	11
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL:	15
2.1. MATERIALES:	15
2.2. TÉCNICAS EMPLEADAS E INSTRUMENTACIÓN:	17
2.2.1. Electrólisis y voltametría	17
2.2.2. Difracción de Rayos X	18
2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido	18
2.2.4. Electrodo de Disco Rotatorio	19
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:	21
3.1. EDR.	21
3.2. RAYOS X	43
3.3. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO:	50
4. CONCLUSIONES:	55
5. BIBLIOGRAFIA:	57

RESUMEN:

En el proceso de electrodeposición de cobre se emplea un ánodo de plomo aleado con calcio y estaño. El electrolito soporte (o base) usado para este proceso es ácido sulfúrico (H_2SO_4) en una concentración de 180 g/L. Para disminuir el desgaste del ánodo de plomo se utilizan aditivos de cobalto; y también existen reacciones en que participa el manganeso, el cual está presente como impureza en el electrolito.

En el presente trabajo se estudió la influencia, tanto del cobalto como del manganeso en las características de la superficie del ánodo de plomo, esto a través de diversas combinaciones en las concentraciones de ambos en el electrolito, de diferentes métodos de tratamiento de los ánodos y de análisis de los materiales obtenidos.

Se llevaron a cabo tratamientos electroquímicos de dos tipos: electrólisis galvanostática en celda de dos electrodos, y aplicación de técnicas potenciodinámicas y potencioestáticas en celda de tres electrodos (voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal y cronoamperometría en electrodo de disco rotatorio).

Mediante voltamperometría cíclica fue posible determinar diferentes transformaciones en el electrodo: oxidación de plomo metálico a sulfato de plomo; transformación de sulfato de plomo (Pb II) a dióxido de plomo (Pb IV). Por otro lado, los óxidos de manganeso se forman sólo cuando existe PbO_2 en la superficie del ánodo, ya que el MnO_2 se deposita directamente sobre la película de dióxido de plomo. Los potenciales de formación de compuestos de Mn (II) varían en función de la concentración de esta especie, ya que la cantidad de manganeso presente determina que el ánodo sea más pasivo o más activo.

Se requiere promover la formación de PbO_2 en el ánodo, ya que éste compuesto actúa como película protectora ante el medio al que se está expuesta la superficie

fresca ácido y como catalizador para la formación de O_2 . El PbO_2 tiene una estructura cristalina tetragonal – ditetragonal – bipiramidal, en cambio, el sulfato de plomo ($PbSO_4$) presenta una estructura cristalina bipiramidal – ortorrómbica; esto es importante ya que el arreglo atómico del PbO_2 presenta una densidad de átomos mucho mayor, en comparación con la densidad atómica del sulfato de plomo, lo cual, hace que el PbO_2 tenga la particularidad de formar una película más densa sobre la superficie del ánodo, en tanto que, el sulfato de plomo forma una película porosa que tiende a corroerse con más rapidez ante dicho medio.

Mientras el cobalto promueve la formación de la película densa de PbO_2 , a través de potenciales de evolución de oxígeno más bajos. Las reacciones de Mn (II) disminuyen la formación de PbO_2 , ya que inhiben la oxidación de Pb^0 a Pb (II) y de Pb (II) a PbO_2 . Pero cuando las dos especies están presentes en el electrolito la disminución del pico correspondiente a la formación de PbO_2 puede ser muy pequeña o inexistente, gracias al efecto depolarizante del cobalto.

OBJETIVOS:

- Mostrar la influencia que tienen las especies de cobalto y manganeso en la estructura de la superficie del ánodo de plomo, en un medio de ácido sulfúrico.

- Conocer los compuestos formados en la superficie del ánodo de plomo, como resultado de diferentes combinaciones de concentraciones de especies solubles de cobalto y manganeso en la formulación de electrolitos.

1. INTRODUCCION:

En el presente trabajo se muestra la influencia de las especies de cobalto y manganeso en la superficie del ánodo de plomo, comúnmente empleado en el electrobeneficio de cobre.

Los procesos electrometalúrgicos tienen lugar en unidades llamadas celdas de electrólisis, las cuáles se agrupan para constituir la nave en la planta electrolítica.



Figura 1.1 Nave de electrodeposición de cobre.

El electrobeneficio de cobre consiste básicamente en la transformación electroquímica del cobre disuelto en un electrolito, en cobre metálico depositado en un cátodo, mediante la utilización de energía eléctrica proveniente de una fuente externa de corriente directa.

El cobre iónico (Cu^{2+}) del electrolito es depositado selectivamente sobre la superficie del cátodo y, a la vez se descompone el agua (H_2O) en oxígeno molecular (O_2) en la superficie de los ánodos de plomo insolubles.

En la celda electrolítica circula continuamente el electrolito acuoso que contiene CuSO_4 y H_2SO_4 , con sulfato de cobalto como aditivo. Cabe mencionar que el electrolito (H_2SO_4) contiene impurezas de manganeso que también actuarán sobre la superficie de los ánodos de plomo, modificándola.

Los cátodos de acero inoxidable se posicionan entre dos ánodos de plomo aleado, y permanecen entre 6 – 10 días recibiendo cobre en sus dos caras.

1.1. REACCIONES INVOLUCRADAS EN EL PROCESO:

El sistema de interés en éste estudio es la media celda electroquímica correspondiente al ánodo de plomo y los efectos producidos por las especies de cobalto y manganeso en el mismo.

Para el electrobeneficio del cobre con un electrolito de ácido sulfúrico, se usa preferentemente una aleación de Pb-Ca-Sn (plomo – calcio – estaño).

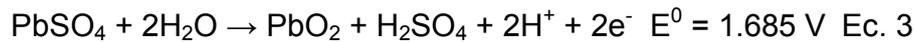
Se sabe que los ánodos están usualmente cubiertos con una capa pasiva de PbO₂ (Pb IV), la formación de ésta se favorece con potenciales mayores al potencial de equilibrio de la reacción de evolución del O₂ (alrededor de 2V vs ENH), dicha superficie protectora trae como consecuencia una baja rapidez de corrosión de éste material. La reacción predominante en el ánodo esta dada por:



La superficie fresca del ánodo es cubierta inicialmente con una capa no conductora de PbSO₄ (sulfato de plomo), formada por la reacción:



Las ecuaciones 1 y 2, llevan a una reacción global:



La capa de PbO_2 impide la oxidación, pero se puede dar un tipo de oxidación por el rompimiento de la misma.

Para tener una menor rapidez de oxidación, se adicionan cantidades de Co (ppm); el cobalto también trae como beneficio la disminución del sobrepotencial de O_2 .

Se propone que el cobalto ayuda a la formación de una película más compacta de PbO_2 sobre la superficie del ánodo y; alternativamente, los iones de cobalto pueden proporcionar una vía alterna a la oxidación de la evolución de O_2 , dada por:



Los iones de Co^{3+} pueden reaccionar químicamente con el H_2O , produciendo O_2 y regenerando el Co^{2+} , de acuerdo con:



Por otra parte, tenemos al manganeso como impureza en el ácido sulfúrico. Ésta impureza puede traer como secuela, un impacto importante en el comportamiento de polarización del ánodo, como por ejemplo, la formación de películas de compuestos de Mn.

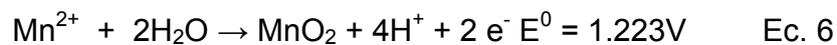
Los iones de manganeso se activan en los ánodos de plomo, y pueden precipitar óxidos de manganeso en el depósito electroquímico.

Un depolarizante común es el Co^{2+} , ya antes mencionado, y es usado en ocasiones para determinar posibles interacciones con el manganeso.

Durante el proceso de oxidación del ánodo de plomo, el manganeso puede reaccionar en la superficie del ánodo, para formar cualquier especie soluble o insoluble de MnO_2 , que puede pasivar la superficie del ánodo e impedir la reacción de evolución de O_2 .

Cabe recalcar, que en algunos casos, esta película es benéfica ya que retarda la degradación y corrosión del ánodo.

La oxidación del manganeso esta dada por:

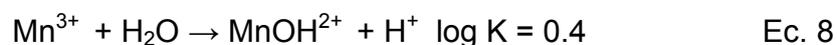


Dicha reacción (EC. 6) es favorecida a mayores valores de pH del medio.

Mientras que para valores de alta acidez, el producto principal viene dado por:

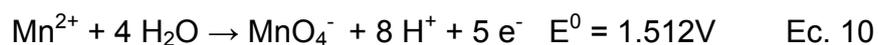


También el manganeso está listo para hidrolizarse y formar compuestos complejos con sulfatos:





Con altos potenciales, domina la formación de MnO_4^- , por tanto, se puede formar también a partir del Mn (II):



O posiblemente se forme de MnO_2 :



Se sabe que concentraciones bajas de Mn depolarizan las reacciones anódicas, reflejado en densidades de corriente más altas y potenciales menores para la evolución de oxígeno; es decir, el ánodo se presenta más activo o más pasivo dependiendo de la cantidad de Mn.

Con base en estos antecedentes, se presenta a continuación el detalle del procedimiento experimental llevado a cabo en esta investigación.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL:

2.1. MATERIALES:

La composición química del electrodo de plomo es de 0.11% Ca, 1.37% Sn, 0.045% Al y 98.475% Pb. Esta aleación se utilizó para llevar a cabo todas las pruebas presentadas en este proyecto.

En todos los experimentos se empleó ácido sulfúrico (H_2SO_4) en una concentración de 180g/L, y agua desionizada. A esta disolución se le nombró electrolito base.

Los electrolitos de trabajo están constituidos del electrolito base con diferentes adiciones de cobalto o manganeso. En la tabla 1 se presentan todos los electrolitos empleados con las abreviaturas con que se hará referencia a ellos en el resto del trabajo

Electrolito	Concentración Co (ppm : mg L-1)	Concentración Mn (ppm : mg L-1)	Concentración H_2SO_4 (g L-1)
0	0	0	180
1	0	100	180
2	100	0	180
3	100	100	180
4	100	500	180
5	500	100	180
6	500	500	180

Tabla 1. Composiciones de electrolitos de trabajo.

El ácido sulfúrico utilizado es de marca Fluka, con pureza entre 95 y 97 % en volumen y densidad de 1.84g/mL. La sal de cobalto ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) manejada es de la marca SIGMA con pureza del 99%. La sal de manganeso ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) es marca ALDRICH con pureza de 99.99%.

2.2. TÉCNICAS EMPLEADAS E INSTRUMENTACIÓN:

2.2.1. Electrólisis y voltametría:

Esta fase consistió en el empleo de una celda electroquímica constituida de dos electrodos de Pb (con la composición antes mencionada), con medidas de 3cm de longitud por 2 cm de ancho y 1.5 mm de espesor, uno actuando como cátodo y, en consecuencia, el otro como ánodo. Ambos electrodos se colocan paralelos, separados por una distancia de 1 cm y sumergidos en el electrolito a estudiar^{1,4}.

Se fijó la corriente en 1 Ampere, que se mantuvo constante en todos los experimentos, durante 60 minutos. Se mide como respuesta el voltaje de celda, que se mantuvo en valores alrededor de 3.85 Volt en todos los casos.

De esta manera se generan depósitos sobre la superficie del ánodo. De forma simultánea ocurre una reducción en el cátodo, lo que en este trabajo es irrelevante pues se busca estudiar el comportamiento del Pb como ánodo, que es su función en procesos industriales. El dispositivo experimental y las imágenes de ánodos tratados y sin tratar son presentados en la figura 2.1.

Se obtuvieron diferentes películas o depósitos en distintas placas (electrodos), teniendo como electrolito H_2SO_4 (base) con combinaciones de Co y Mn en varias concentraciones, tal como se describe en la tabla 1. Los ánodos fueron analizados mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.



a)



b)

Figura 2.1., inciso (a) equipo de electrólisis y voltametría; (b) a la izquierda se muestra la superficie de una placa de plomo sin depósito, las dos siguientes placas tienen depósito (ánodos).

2.2.2. Difracción de Rayos X:

Se utilizó la técnica de rayos X para corroborar los compuestos que se formaron en la película para cada una de las placas. Las pruebas fueron desarrolladas en el laboratorio de rayos X de polvos (USAI); en un equipo SIEMENS D5000 (diffractómetro de rayos X).⁵

2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido:

Las mismas placas que fueron llevadas a rayos X, se analizaron por la técnica de microscopía electrónica de barrido, en el laboratorio de Microscopía Electrónica HRTEM – SEMLV, el microscopio utilizado es de la marca JEOL JSM – 5900 LV; esto para conocer las composiciones de los depósitos en las películas y, por otra parte, obtener imágenes de la morfología de los cristales formados en la superficie de las placas y de esta forma realizar una comparación visual entre las mismas.⁷

2.2.4. Electrodo de Disco Rotatorio:

En esta prueba se utilizó una celda de tres electrodos (Figura 2), con volumen constante de 100 ml, siendo el electrodo de trabajo el EDR – Pb; como electrodo de referencia se utilizó el Electrodo de Calomel Saturado (ECS) ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl, sat'd) saturado con KCl (marca Radiometer Analytical de 30 ml) y, un electrodo auxiliar de grafito (en forma de barra)^{4,6}. El EDR- Pb se montó en el eje de un rotor, el cual está conectado a un controlador de velocidades (rpm) marca PINE (Instrument Company) MSR_X SPEED CONTROL 1V/1KRPM, Analytical Rotator, Serial AFN SRX, Model 688. El equipo y los electrodos empleados son mostrados en la figura 2.2.

Esta etapa fue realizada a temperatura ambiente, el propósito de dicho montaje fue la realización de 3 pruebas:

1. Potencial de Circuito Abierto: para todos los experimentos, se tuvo un tiempo de 4 minutos en esta técnica. De esta manera se determina el potencial de reposo, en el que el circuito presenta una corriente nula. Este valor sirve como punto de partida para los barridos de potencial en voltamperometría cíclica.

2. Cronoamperometría seguida de Voltamperometría Lineal: En la cronoamperometría se aplica un potencial constante durante un tiempo determinado y se mide la corriente en función del tiempo que dure el experimento. En este caso se aplicó un potencial $E = -1200 \text{ mV vs. ECS}$ durante 2 minutos para reducir la superficie del electrodo antes de realizar un barrido lineal hacia potenciales de oxidación. En la voltamperometría lineal en EDR, la ventana electroquímica que se manejó fue con un valor E_1 (potencial inicial) de 1500 mV y E_2 (potencial final) de 2500 mV vs el electrodo de referencia, con una velocidad de barrido de 5 mV/s,^{3,4}.

3. Voltamperometría Cíclica: en el caso de esta técnica se partió en cada experimento del valor de potencial de reposo arrojado por la prueba de OCP, se hizo un barrido hasta un potencial E_1 de -1200 mV y luego hasta un valor E_2 de 2500 mV; con una velocidad de barrido de 100 mV/s, ^{2,3,4}.

Las probetas utilizadas para la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio fueron elaboradas en el Taller General del Instituto de Física.



a)



b)

Figura 2.2. En el inciso (a) se muestra la celda de tres electrodos (Electrodo de Disco Rotatorio); inciso (b) fotografía de probeta utilizada para EDR (electrodo de trabajo – Pb).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

3.1. EDR.

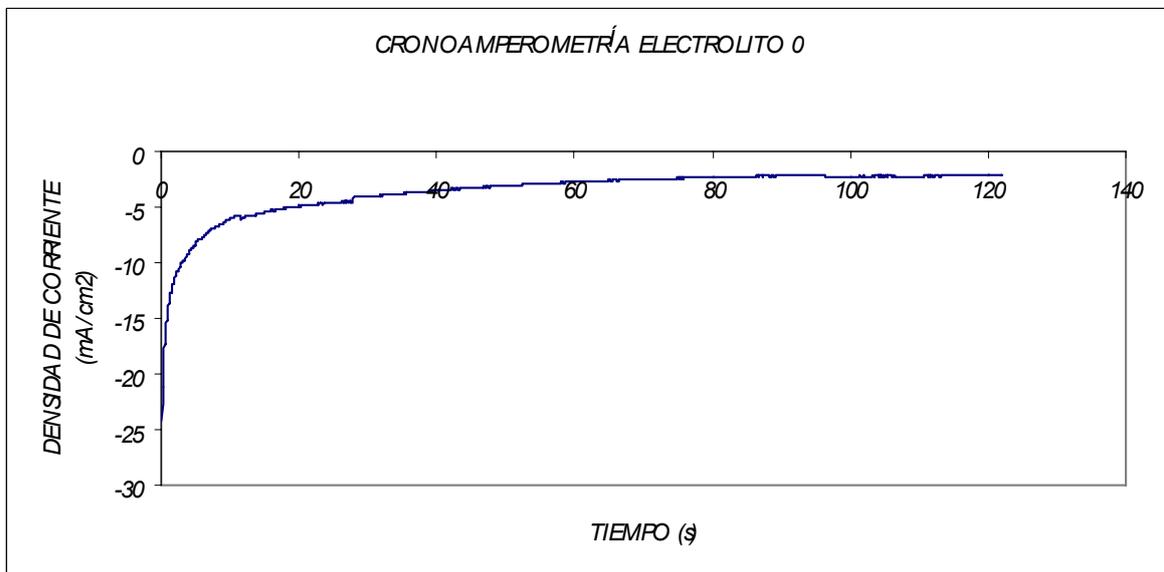


Figura 3.1. Cronoamperometría de placa de plomo para electrolito 0 con potencial fijo de -1200mV.

En la figura 3.1., se muestra el cronoamperograma correspondiente al electrolito 0; la cronoamperometría es una técnica potencioestática en la cual se observa la respuesta de densidad de corriente en función del tiempo. Se tiene en el inicio del experimento una corriente capacitiva debido a la acumulación de carga en la interfase (doble capa electroquímica), lo anterior es consecuencia de la súbita polarización del electrodo; posteriormente se tiene una corriente faradaica³, que se relaciona directamente con el avance total de la reacción de oxidación y, a su vez, indica que existe un cambio proporcional en la composición de superficie del ánodo de plomo. Posteriormente, se estabiliza el potencial y permanece prácticamente constante a lo largo de la prueba.

En esta curva de cronoamperometría se observa que el valor absoluto de la corriente descende durante todo el transcurso del experimento. Este tipo de comportamiento es característico de un sistema en que ocurre una reducción controlada por la difusión, en que se puede afirmar que participan protones provenientes del medio ácido. En el potencial aplicado ocurre la formación de hidrógeno molecular.

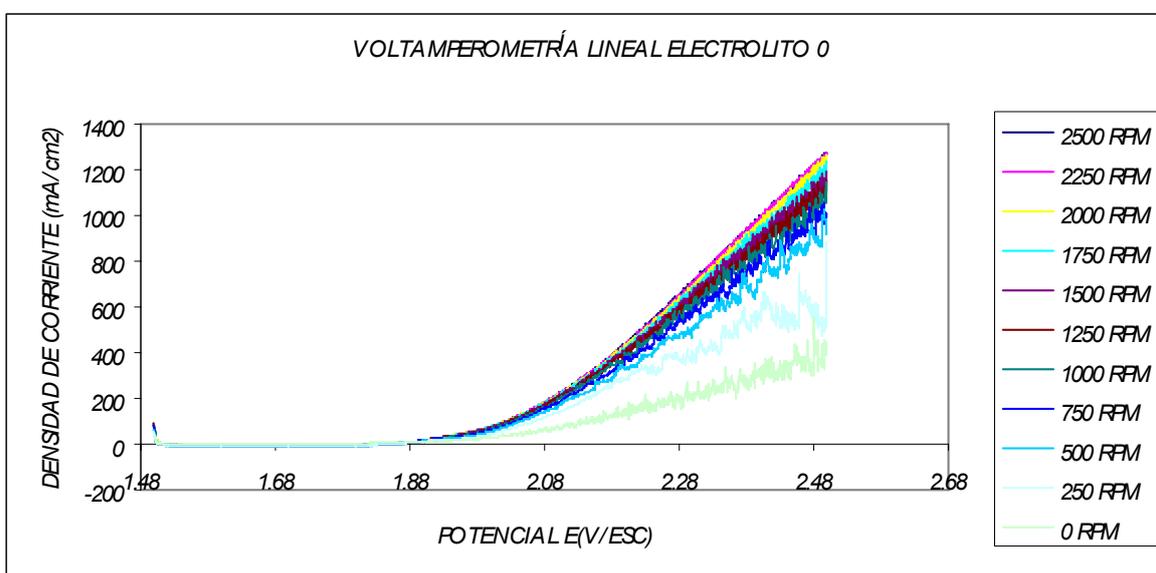


Figura 3.2. Voltamperometrías lineales de EDR de plomo para electrolito 0 a distintas revoluciones por minuto. Con E1 1500mV y E2 2500mV y velocidad de barrido de 5 mV/s.

En la figura 3.2. se presentan los resultados del barrido lineal en que se activan las reacciones de oxidación. La dependencia de la corriente con respecto de la velocidad de rotación indica que participan, en las reacciones involucradas, especies provenientes del electrolito. Si la reacción que se observa es la formación de oxígeno, el reactivo involucrado debe ser agua.

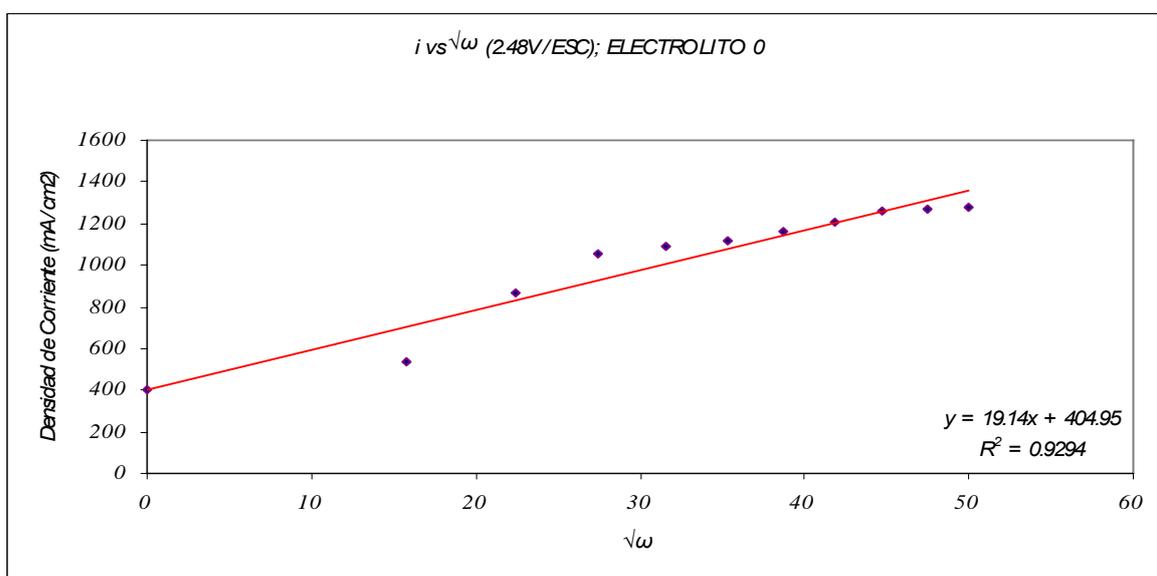


Figura 3.3. Gráfico de i vs $\sqrt{\omega}$ para electrolito 0. Potencial de inicio de 1.88 (V/ESC) a 2.48 (V/ECS). Los puntos se tomaron de las voltamperometrías lineales del electrolito 0.

De los resultados de voltamperometría en EDR (figura 3.2.) se toma el valor de corriente final (medida a 2.48 V vs. ECS) y, en la figura 3.3. son graficados contra la raíz cuadrada de la velocidad de rotación. Un sistema puramente difusivo debe dar una respuesta lineal en esta gráfica. Se observa que los puntos se acercan al comportamiento lineal pero no corresponden totalmente a un sistema controlado por difusión. Esto muestra que otra reacción está ocurriendo en este sistema,

además de la evolución de oxígeno molecular. Esta segunda reacción debe ser la formación de PbO_2 , a partir del Pb^0 del electrodo.

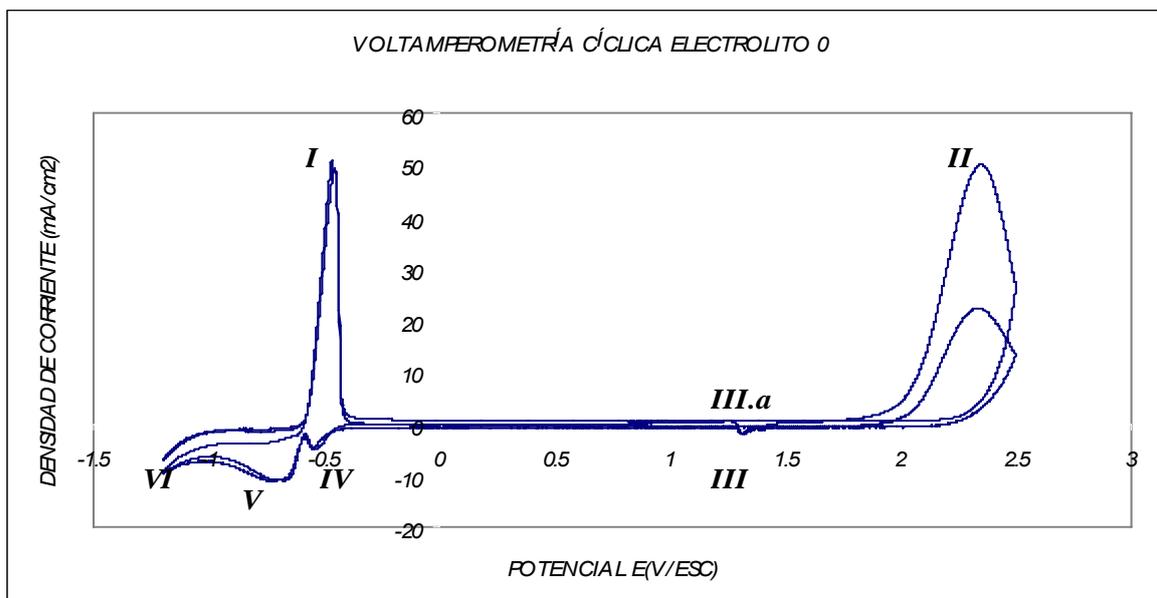


Figura 3.4. Voltamperometría cíclica de placa de plomo para electrolito 0 con un potencial inicial de -580mV, E1 -1200mV y E2 2500mV y velocidad de barrido de 100mV/s.

La figura 3.4., muestra la voltamperometría cíclica del electrolito 0; En sobrepotenciales altos y negativos, menores a -1.5 (V/ESC) punto VI, ocurre la reducción de protones para generar hidrógeno molecular y la especie predominante en la superficie del electrodo es plomo metálico (Pb^0). Al hacer un barrido hacia potenciales positivos se observa un pico de oxidación en -0.5 (V/ESC) punto I, que ha sido atribuido por distintos autores [ref. Cifuentes, Yu,^{9,13}] a la oxidación de Pb^0 a Pb(II) que es la formación de sulfato de plomo (PbSO_4). Al continuar el barrido y llegar a un potencial cercano a 2.1 (V/ESC) se observa una corriente anódica que corresponde a las reacciones de descomposición del agua

para formar oxígeno molecular o lo que se conoce como evolución de oxígeno (que se lleva a cabo simultáneamente con las reacciones de oxidación del plomo). También se puede observar un pico de oxidación en el punto III.a, correspondiente a la formación de PbO_2 a partir de PbSO_4 . Los valores de los puntos VI y II, representan los límites de estabilidad del medio en estudio, conocidos también como ventana electroquímica. Está presente un pico catódico en 1.3 (V/ESC) punto III, atribuido a la reducción del dióxido de plomo para volver a formar sulfato de plomo. Más adelante en el barrido hacia potenciales negativos hay dos picos catódicos, puntos IV y V, que se deben a la reducción de PbO a Pb° y, la reducción de Pb (IV) (sulfato) a plomo metálico, respectivamente y que preceden a la descarga de hidrógeno en el punto VI.

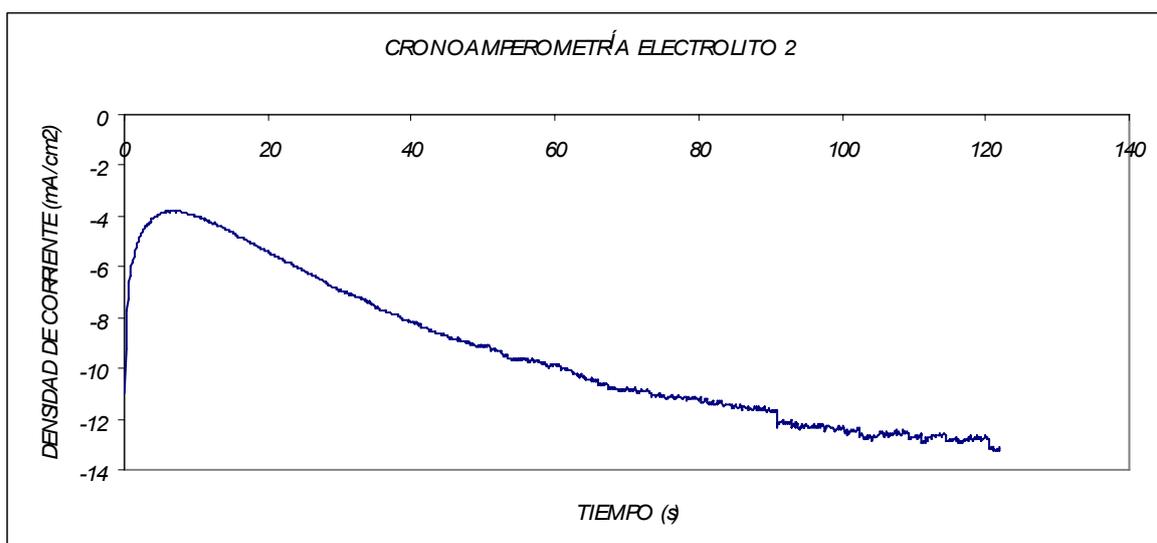


Figura 3.5. Cronoamperometría del electrolito 2, con un potencial fijo de -1200mV.

En la figura 3.5, se tiene el comportamiento del electrodo ante la adición de 100 ppm de cobalto (electrolito 2), existe una corriente capacitiva (acumulación de carga en la interfase electroquímica) al inicio del experimento; posteriormente disminuye la densidad de corriente y luego aumenta gradualmente ya ocurre una transferencia de electrones a través de la interfase. A diferencia de lo observado con el electrolito 0 (figura 3.1), en este caso el valor absoluto de la corriente aumenta, lo cual indicaría una reacción catódica del cobalto presente, posiblemente su depósito sobre el electrodo en forma de Co_0 .

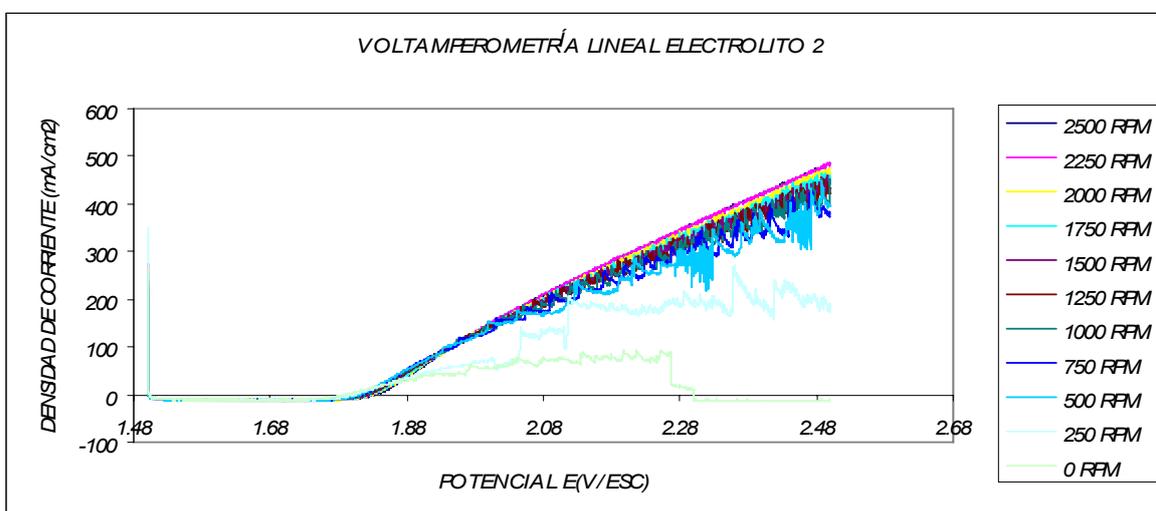


Figura 3.6. Voltamperometrías lineales para electrolito 2. E1 1500mV y E2 2500mV con una velocidad de barrido de 5mV/s.

En la figura 3.6, se presentan las voltamperometrías lineales correspondientes al electrolito 2, se sabe que tanto la adición de cobalto (ppm), como la velocidad de rotación, disminuyen el potencial de inicio en estado estacionario, durante la oxidación anódica [ref. Nguyen, ¹²]. Esto es comprobable comparando el potencial de inicio del experimento para el electrolito 0 (figura 3.2), que arrojó un valor de 1.88 (V/ESC), con el potencial de inicio para el electrolito 2, que es de 1.79 (V/ESC). Por otra parte, se tiene de nueva cuenta, la presencia de una

corriente faradaica en el sistema de estudio y un aumento de la densidad de corriente, resultado del aumento en la velocidad de rotación. También se ve que cuando se tienen velocidades de rotación bajas (0, 250 y 500 RPM), existe una pasivación en el electrodo, lo que impide el tránsito libre de electrones.

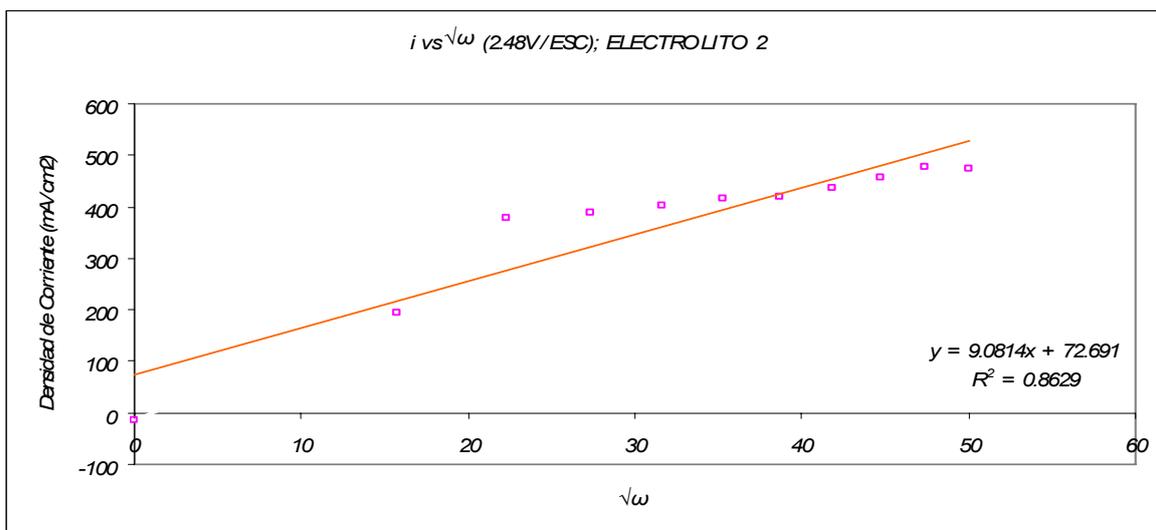


Figura 3.7. Gráfico de i vs $\sqrt{\omega}$ para electrolito 2. Potencial de inicio de 1.79 (V/ESC) a 2.48 (V/ESC). Los puntos se tomaron de las voltamperometrías lineales del electrolito 2.

En la figura 3.7, se ve que se conserva la linealidad (con un coeficiente de correlación de 0.86) respecto a los dos parámetros implicados en la voltamperometría lineal (i , ω). Esto indica una proporcionalidad de la intensidad de corriente respecto a la velocidad de rotación del electrodo. El coeficiente de correlación no es tan alto en comparación con el electrolito 0, debido al fenómeno de pasivación antes mencionado. Lo anterior indica (como se verá a continuación), que la adición de cobalto produce un cambio en la composición del electrodo, por la formación de óxidos de plomo.

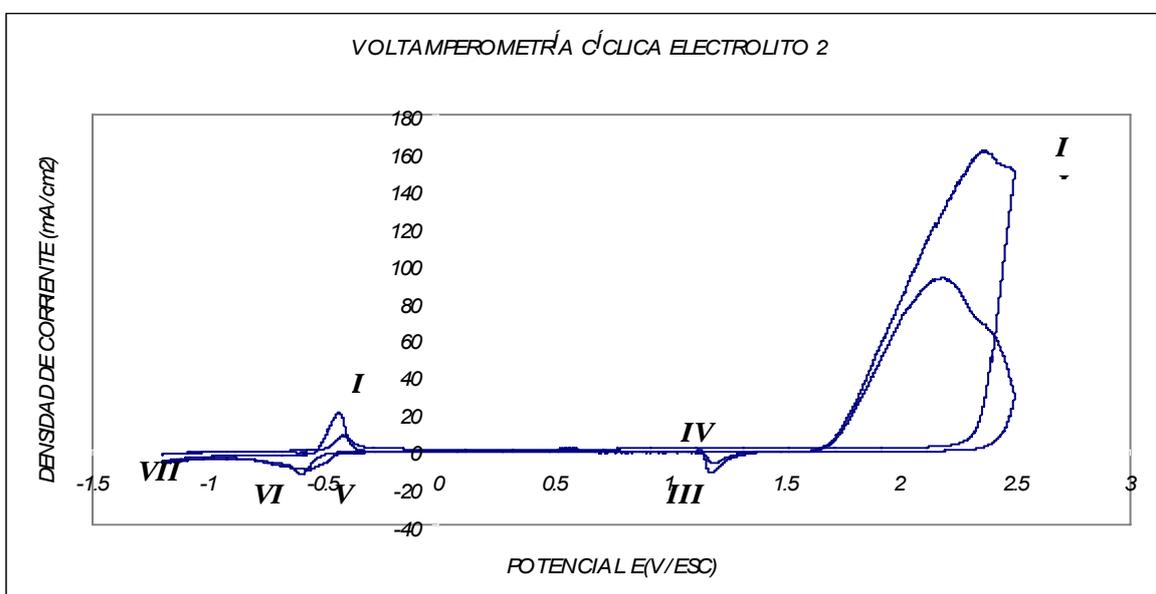


Figura 3.8. Voltamperometría cíclica de placa de plomo para electrolito 2. Con potencial inicial de -517mV, E1 -1500mV y E2 2500mV a una velocidad de barrido de 100mV/s.

En la figura 3.8, se tiene una voltamperometría cíclica típica de este sistema de estudio (H_2SO_4 con adición de cobalto en 100 ppm), el potencial al que se lleva a cabo la evolución de oxígeno es de aproximadamente 1.8 (V/ESC), punto II. Durante el barrido hacia potenciales negativos se tiene la reducción de PbO_2 a $PbSO_4$ que ocurre a ~ 1.22 (V/ESC) punto III; seguido de un pequeño pico

anódico punto IV, alrededor de 1.1 (V/ESC). La reducción de PbO a Pb° en ~ -0.51 (V/ESC) se ubica en el punto V y, la transformación de PbSO₄ a Pb° en ~ -0.6 (V/ESC) punto VI. La evolución de hidrógeno se ubica en potenciales más negativos, alrededor del punto VII. El pequeño pico IV se debe a la oxidación de plomo metálico a sulfato u óxido de plomo, el rompimiento de la película de PbO₂ se produce durante la reducción a plomo (sulfato), [ref. Nguyen, ¹²]. Se puede ver con claridad cómo la adición de cobalto provoca una disminución del sobrepotencial aplicado para que se lleve a cabo la evolución de oxígeno en comparación con el electrolito 0, esto favorece la formación de PbO₂ en la superficie del ánodo de plomo. Como se verá más adelante con las micrografías electrónicas, se especula que una película porosa formada en la superficie consista en β-PbO₂ y la parte densa de la película (la que se desea), está compuesta de α-PbO₂, por tanto, la rapidez de oxidación se incrementa con el contenido de β-PbO₂.

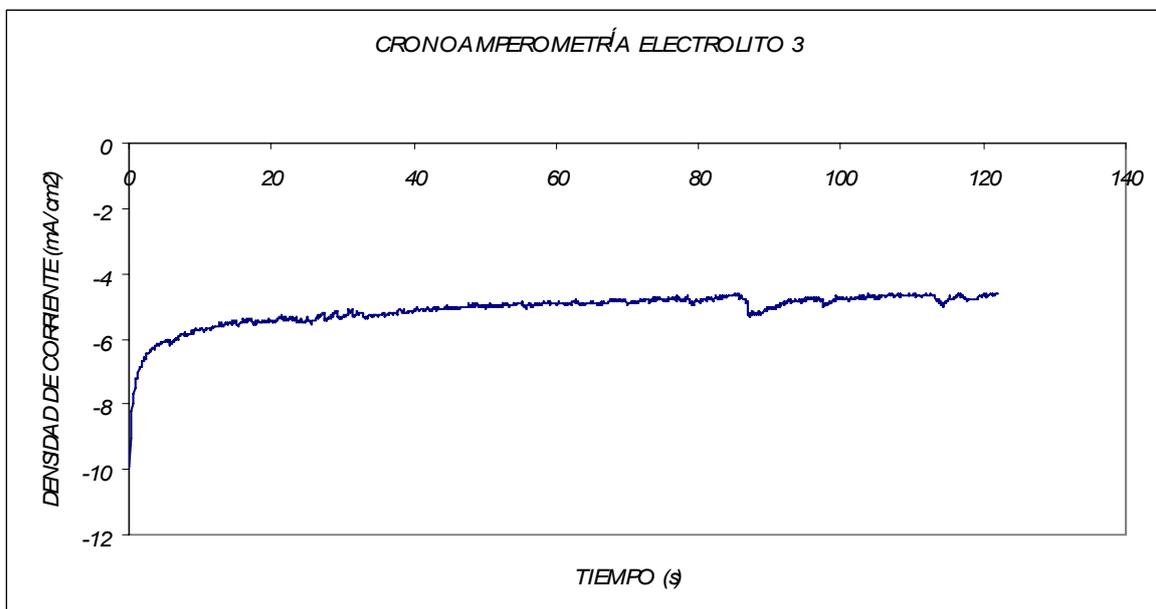


Figura 3.9. Cronoamperometría de placa de plomo para electrolito 3, con potencial fijo de -1200mV.

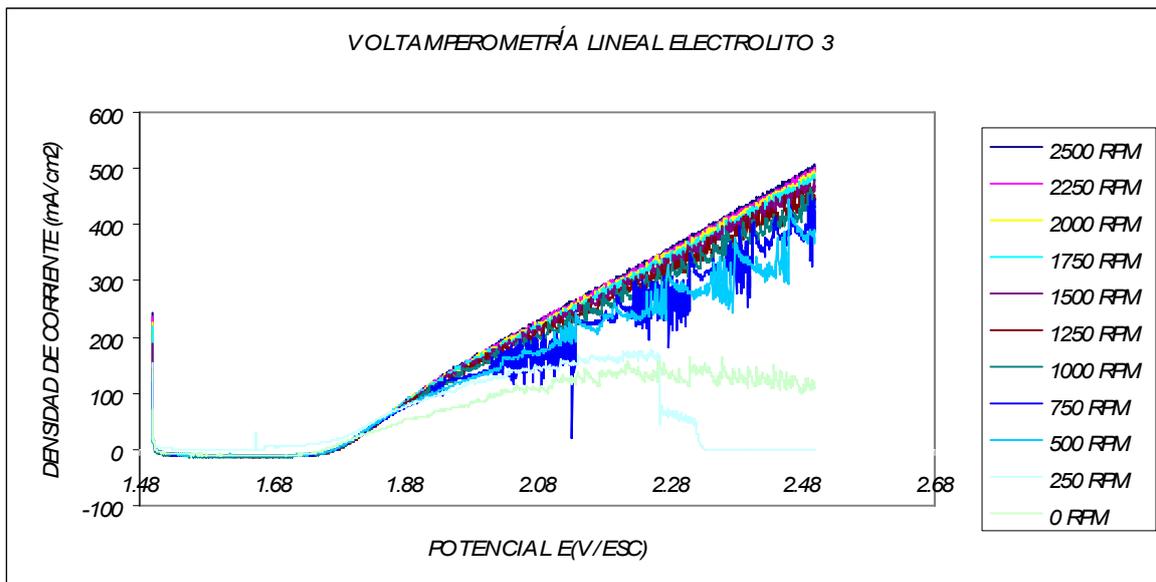


Figura 3.10. Voltamperometrías lineales de placa de plomo para electrolito 3. Con $E_1 = 1500\text{mV}$ y $E_2 = 2500\text{mV}$, velocidad de barrido de 5mV/s .

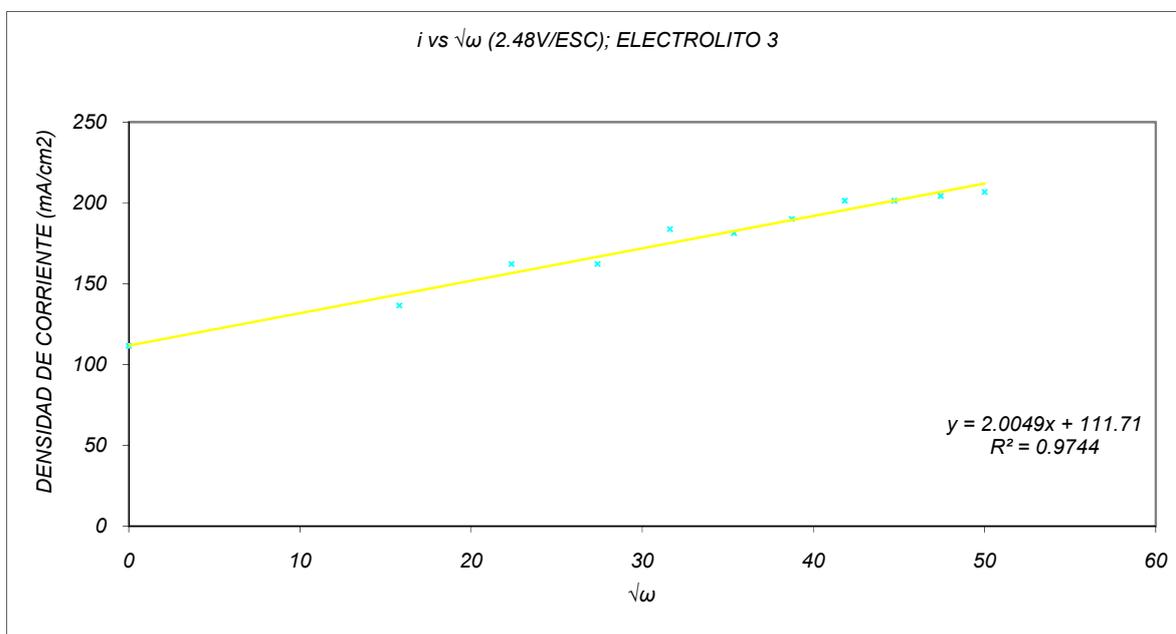


Figura 3.11. Gráfico de i vs $\sqrt{\omega}$ para electrolito 3. Con un potencial de inicio de 1.73 (V/ESC) a 2.05 (V/ESC). Los puntos fueron tomados de las voltamperometrías lineales del electrolito 3.

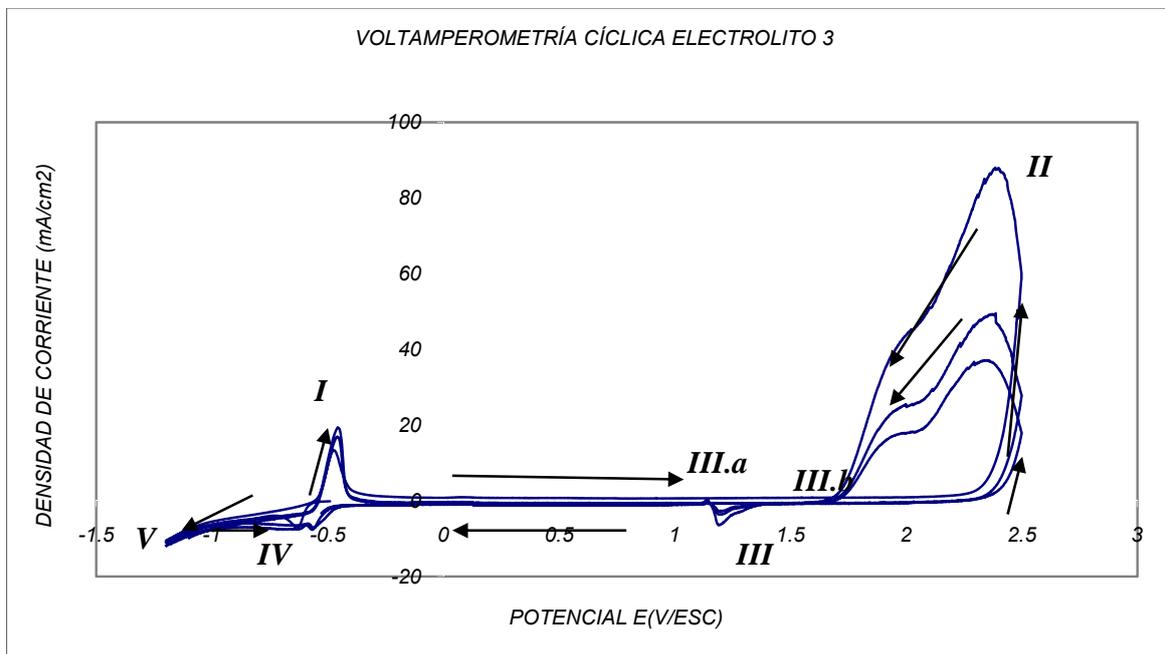


Figura 3.12. Voltamperometría cíclica de placa de plomo para electrolito 3. Con potencial inicial de -490mV, E1 -1500mV y E2 2500mV y velocidad de barrido de 100mV/s.

En la cronoamperometría correspondiente al electrolito 3 (figura 3.9), se tiene en el inicio del experimento una corriente capacitiva, debido a la acumulación de carga en la interfase (doble capa electroquímica); posteriormente se tiene una corriente faradaica³, que se relaciona con el avance de la reacción de oxidación y, a su vez, indica que existe un cambio proporcional en la composición de superficie del ánodo de plomo. Posteriormente, se estabiliza el potencial y permanece prácticamente constante a lo largo de la prueba. Este comportamiento es notoriamente similar al del electrolito 0.

En la figura 3.10, se muestran las voltamperometrías lineales a distintas velocidades de rotación para el electrolito 3. Se tiene una notable perturbación en el comportamiento del electrodo ante la adición de 100 ppm de manganeso y 100 ppm de cobalto, esto se debe a la pasivación del electrodo, este comportamiento

se puede atribuir a la formación de óxidos de manganeso y cobalto sobre la superficie del ánodo de plomo. También se tiene un potencial de inicio de 1.73 (V/ESC), este potencial de inicio se refiere al comienzo del dominio de la transferencia de electrones (corriente faradaica). Es evidente que el aumento de la velocidad de rotación provoca el rompimiento de las películas pasivas que se forman en el electrodo.

En la figura 3.11 se ve la proporcionalidad que guarda la densidad de corriente respecto a las revoluciones por minuto del disco rotatorio (con un coeficiente de correlación de 0.97). El valor de potencial que se tomó para extrapolar los puntos de densidad de corriente respecto a los diferentes datos de revoluciones por minuto fue de 2.05 (V/ESC), ya que a valores más altos de potencial se presenta la pasivación del electrodo antes mencionada. Es importante tener en cuenta el significado físico de la relación que guardan los parámetros involucrados en este gráfico. Se puede decir que la pendiente de la recta esta referida a la cantidad de electrones transferidos en un área determinada (para todos los experimentos de disco rotatorio el área es de 0.19635cm^2), y a su vez, esta transferencia de electrones depende de la velocidad de rotación del electrodo. Entonces, un punto relevante es notar que para el electrolito 3 se tiene una menor pendiente comparada con la del electrolito 2, es decir, en el electrolito 3 hay una menor transferencia de carga debido a las diversas reacciones (formación de MnO_2 conjuntamente con la formación de PbO_2) involucradas en este experimento.

En la voltamperometría cíclica para el electrolito 3 (figura 3.12), se tienen los siguientes fenómenos: la evolución de oxígeno que ocurre alrededor de 1.7 (V/ESC) punto II, la evolución de hidrógeno para formar hidrógeno molecular cerca de -1.25 (V/ESC) punto V, estos dos puntos delimitan la ventana electroquímica del sistema de estudio. Es un hecho que las altas densidades de corriente en el barrido con dirección positiva, consisten en Pb(II) y la reacción de oxidación del agua. El punto III, corresponde a la reducción de PbO_2 a PbSO_4 ; en el punto III.a se tiene un pequeño pico de oxidación correspondiente a la formación de PbO_2 a

partir de PbSO_4 , por otra parte aparece un compuesto de manganeso en un potencial de 1.7 (V/ESC) aproximadamente en el punto III.b que corresponde a una oxidación, esto indica que el manganeso en bajas concentraciones pasiva o retarda la formación de PbO_2 ; entonces se tiene que en un potencial alrededor de 1.7 (V/ESC) el Mn (II) se oxida sobre el PbO_2 inmediatamente después de que éste se forma pero a un potencial poco menor al de la evolución de oxígeno y, a medida que la evolución de oxígeno se desarrolla a potenciales mayores se puede llegar a depolarizar al Mn (II) de la superficie del ánodo de plomo [ref. Yu., ¹³].

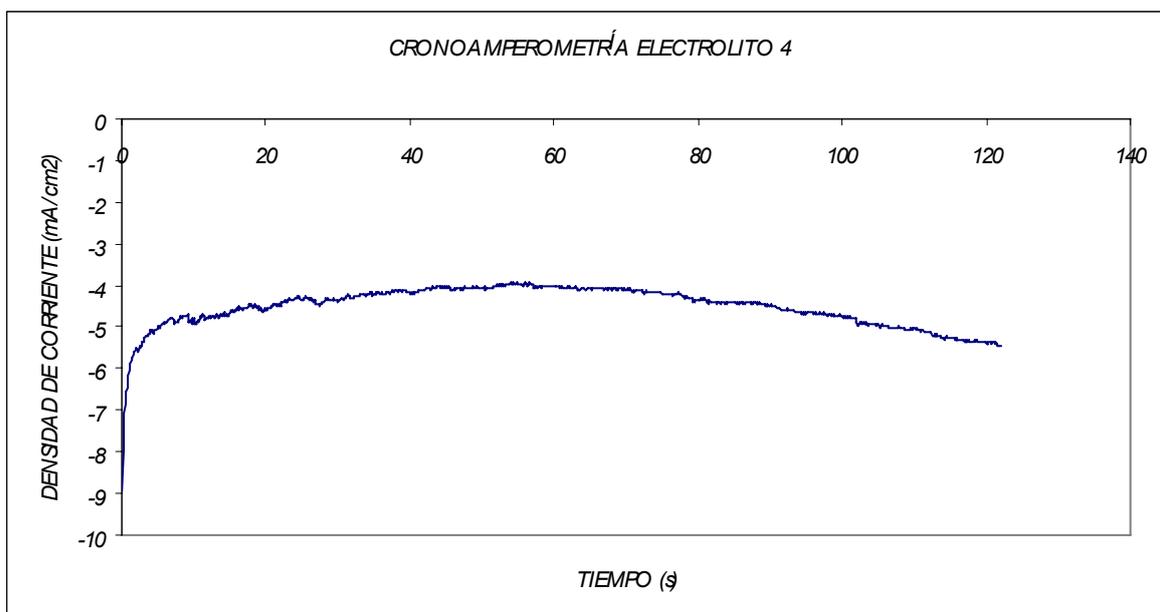


Figura 3.13. Cronoamperometría de placa de plomo para electrolito 4. Con un potencial fijo de -1200mV.

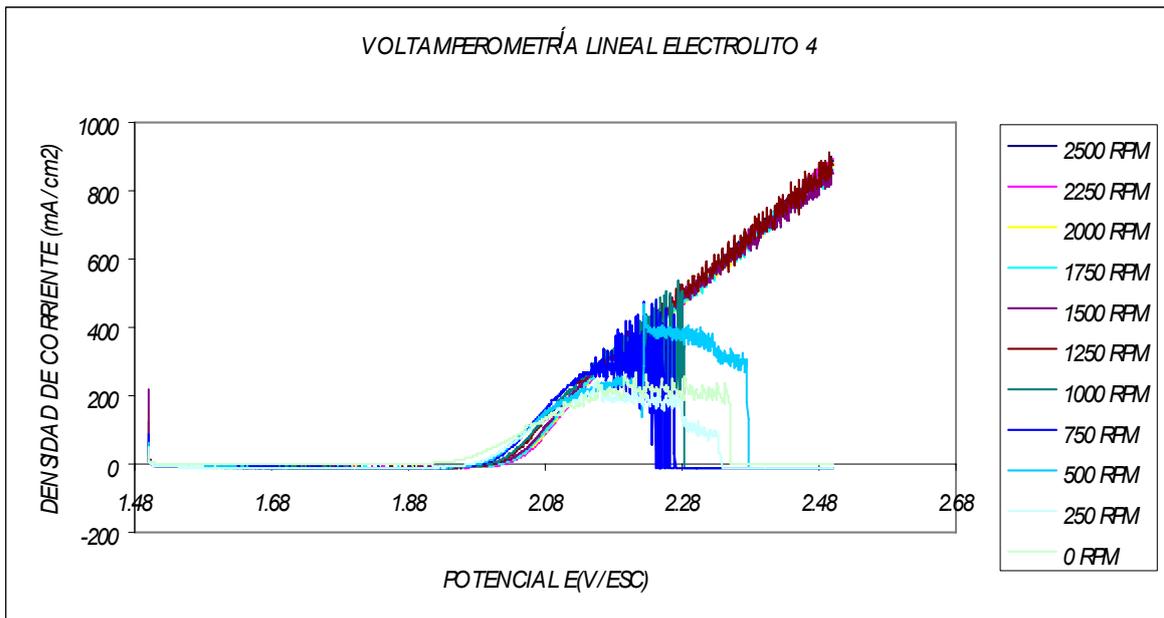


Figura 3.14. Voltamperometrías lineales de placa de electrolito 4, con E1 1500mV y E2 2500mV y velocidad de barrido de 5mV/s.

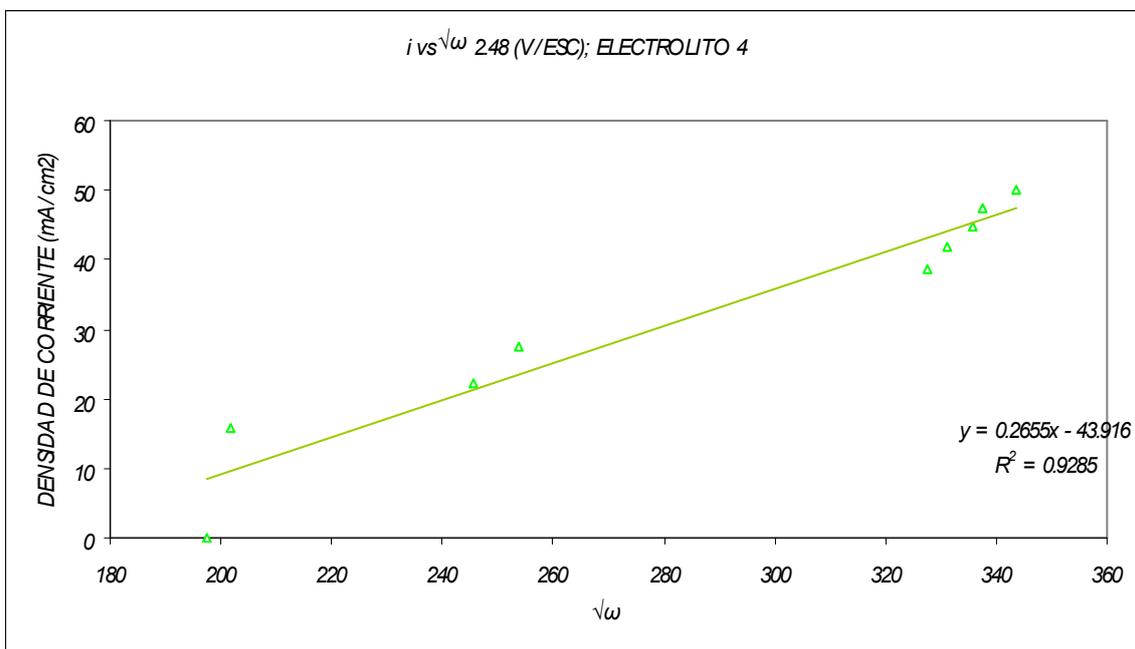


Figura 3.15. Gráfico de i vs $\sqrt{\omega}$ para electrolito 4. Con un potencial de inicio de 1.95 (V/ESC) a 2.194 (V/ESC).

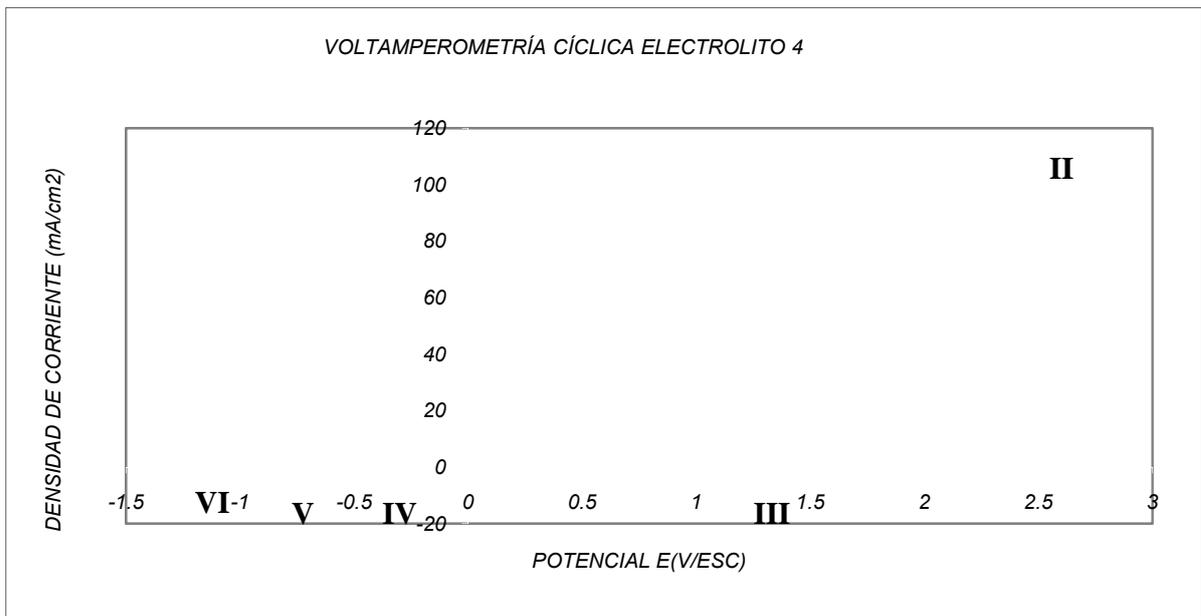


Figura 3.16. Voltamperometría del electrolito 4. Con potencial inicial de -570mV, E1 -1200mV, E2 2500mV y velocidad de barrido de 100mV/s.

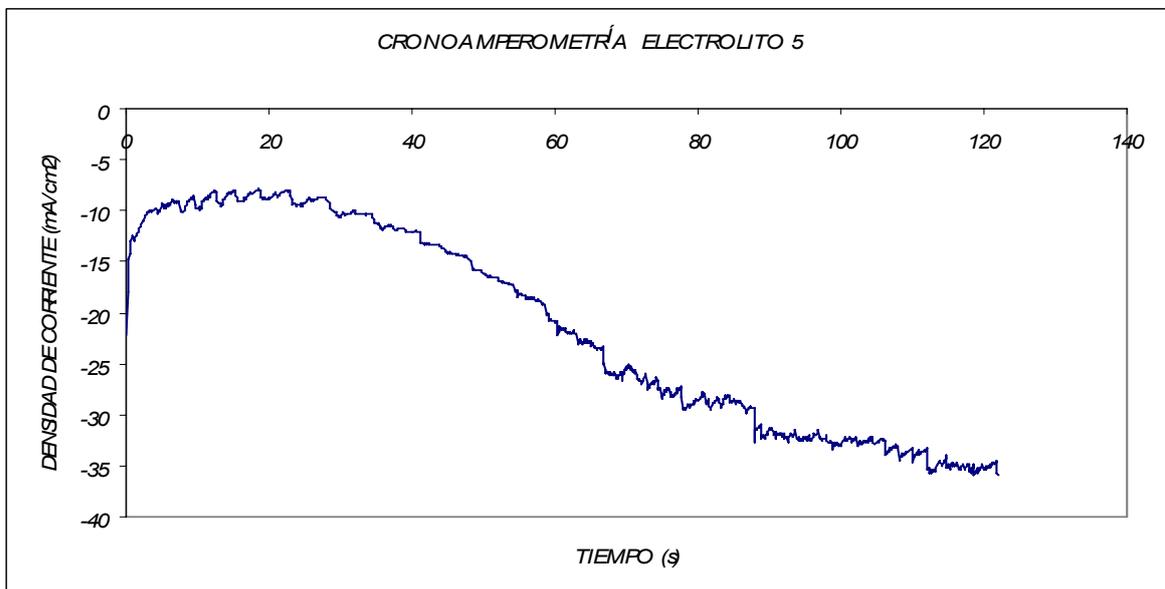


Figura 3.17. Cronoamperometría de placa de plomo para electrolito 5. Con potencial fijo de -1200mV

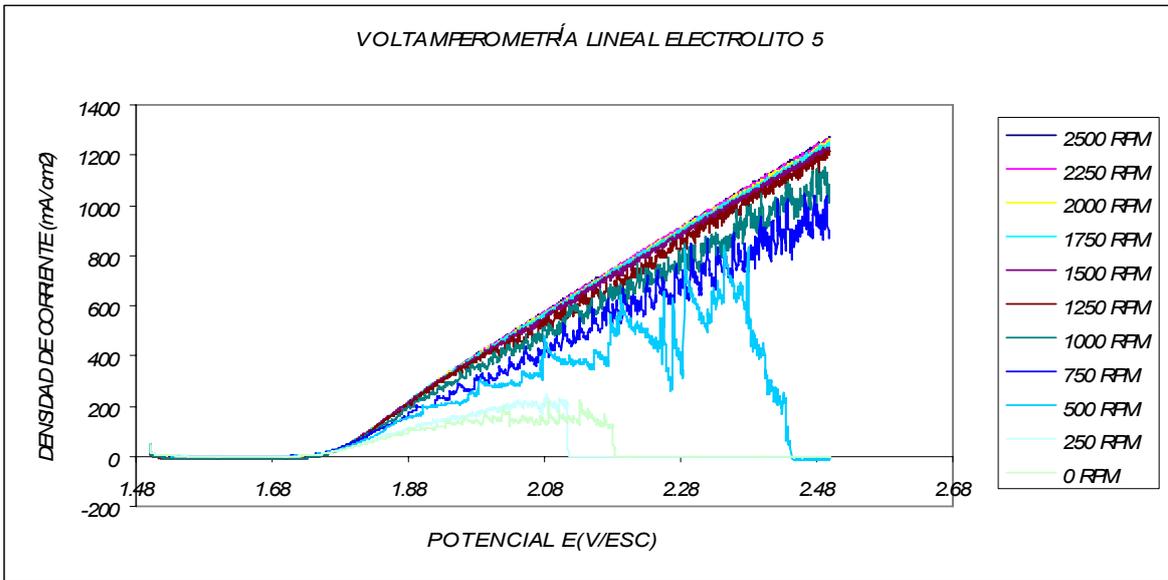


Figura 3.18. Voltamperometrías lineales de placa de plomo de electrolito 5, con E1 1500mV y E2 2500mV con velocidad de barrido de 5mV/s.

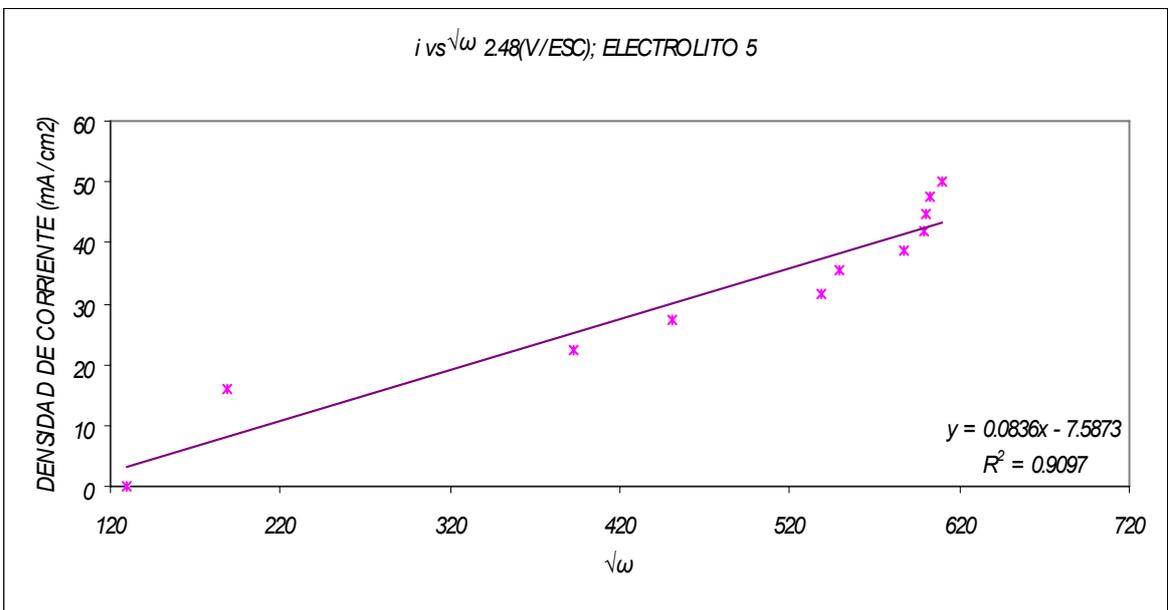


Figura 3.19. Gráfico de i vs $\sqrt{\omega}$ para electrolito 5. Con un potencial de inicio de 1.76 (V/ESC) a 2.1 (V/ESC).

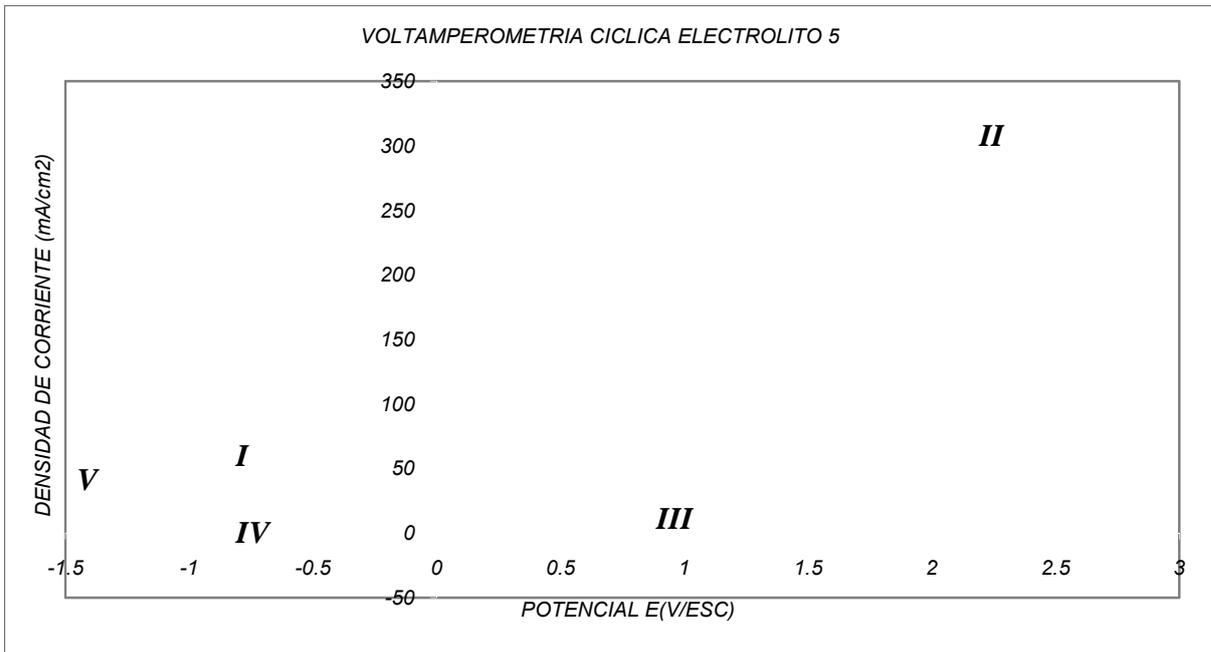
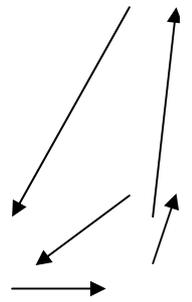


Figura 3.20. Voltamperometría cíclica de placa de plomo del electrolito 5. Con un potencial de inicio de -425mV, E1 -1200mV y E2 2500mV, velocidad de barrido de 100mV/s.

En el electrolito 4 (figura 3.13) se tiene un comportamiento en la cronoamperometría, similar a la del electrolito 2 (figura 3.5); puesto que se tiene una corriente capacitiva (acumulación de carga en la interfase electroquímica) al inicio del experimento; seguido de un aumento en la densidad de corriente que se utiliza tanto para cargar la doble capa y, además, para transferir a los electrones a través de la interfase. En una última etapa, la doble capa esta lo suficiente cargada como para que la densidad de corriente permanezca constante.



En la figura 3.17, que corresponde a la cronoamperometría del electrolito 5, también se ve como hay un aumento en la densidad de corriente posterior a la existencia de la corriente capacitiva, lo que promueve la transferencia de electrones a lo largo de la interfase.

Haciendo una comparación entre las voltamperometrías correspondientes a los electrolitos 4 y 5, podemos ver que, para el electrolito 4 (100 ppm de cobalto y 500 ppm de manganeso), el potencial de inicio es de 1.95 (V/ESC), el cual es mucho mayor que para el electrolito 5 (500 ppm de cobalto y 100 ppm de manganeso) que tiene un valor de 1.76 (V/ESC); esto reafirma el hecho de que el Co (II) promueve la transferencia de electrones a menores sobrepotenciales dados. Por otro lado, es muy notorio que la presencia de manganeso en altas cantidades pasiva la superficie del electrodo como se muestra en la figura 3.14 donde se ve claramente que para evitar la resistencia al flujo de electrones se necesitan altas velocidades de rotación (por arriba de 2000 RPM). A diferencia del electrolito 5, donde el efecto de pasivación se pierde a partir de las 750 RPM.

Una buena interpretación de la voltamperometría cíclica correspondiente al electrodo expuesto al medio de ácido sulfúrico con adición de 100 ppm de cobalto y 500 ppm de manganeso (electrolito 4), es la siguiente: en el experimento la concentración de cobalto es mucho mayor en comparación con el manganeso presente. Durante la prueba aparecen reacciones de oxidación y reducción semejantes al voltamperograma del electrolito 0, pero en este caso, la alta concentración de manganeso en el electrolito inhibe la formación de PbO_2 y, en consecuencia, desaparece el pico de oxidación correspondiente a la oxidación de plomo (II) a plomo (IV), que para el caso del electrolito 0 está ubicado en el punto III.a (figura 3.4).

Tanto la evolución de oxígeno como la de hidrógeno se llevan a cabo a valores similares a los del electrolito 3 (-1.25 V/ESC, punto II y 1.55 V/ESC, punto VI), respectivamente.

Puesto que no se forma el compuesto PbO_2 , el pico III se puede relacionar con la reducción directa de plomo (II) a plomo metálico, en cierto porcentaje, y la

reacción catódica de la reducción de plomo metálico se concluye en el en los picos IV y V.

El efecto de no tener presencia de compuestos de manganeso sobre la superficie del ánodo, confirma que el MnO_2 sólo se forma cuando se forma PbO_2 , las reacciones de oxidación de compuestos de Mn (II) tienen lugar a potenciales cercanos y menores a los de la evolución de oxígeno (que para el electrolito 3, se muestra en el punto III.b de la figura 3.12).

El electrolito 5 presenta un comportamiento singular. A pesar de tener en mayor concentración al Co (II) respecto al manganeso, (500 ppm y 100 ppm respectivamente).

Existe una notoria disminución en la reacción de oxidación de plomo metálico a sulfato de plomo, ubicado en el punto I (figura 3.20). Lo anterior se interpreta como la oxidación instantánea de plomo metálico a sulfato de plomo, seguida de la oxidación de plomo (II) a plomo (IV), la disminución del pico indica que el manganeso inhibe dichas reacciones de oxidación y en algunos casos puede llegar a anularlas [ref. Yu, ¹³]. La presencia de Mn (II) provoca una reducción electroquímica inmediata del PbO_2 , antes que éste se reduzca anódicamente. Por otro lado, la concentración de manganeso no es lo suficientemente alta como para evadir el efecto depolarizante del cobalto y esto impide la formación de compuestos (MnO_2) en la superficie del ánodo de plomo.

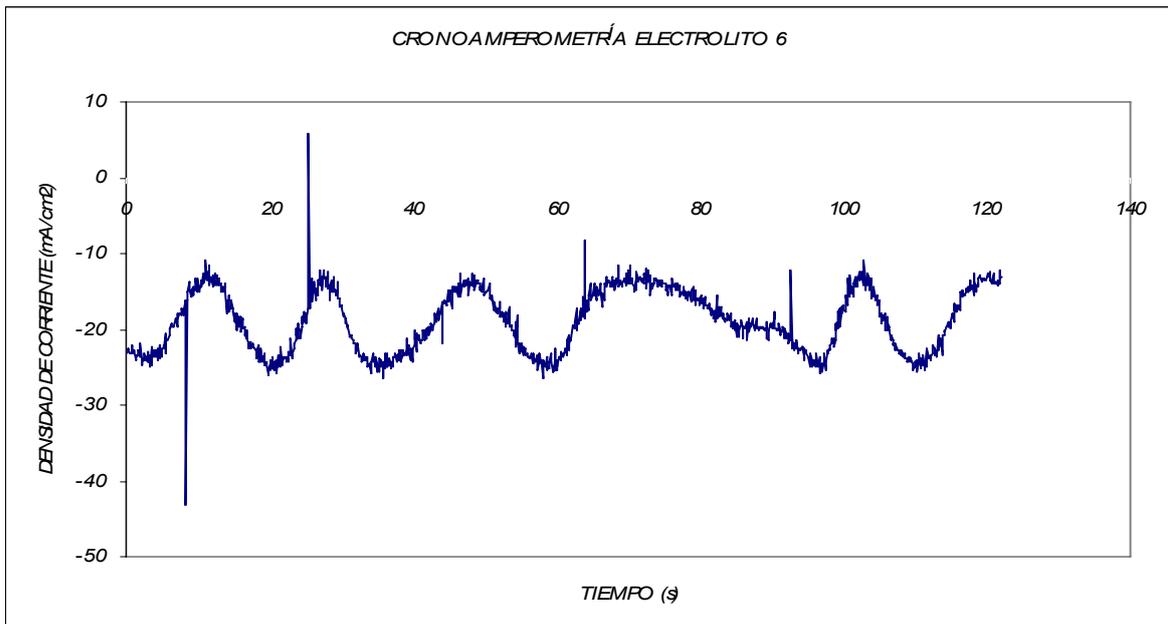


Figura 3.21. Cronoamperometría de placa de plomo para electrolito 6. Con un potencial fijo de -1200mV.

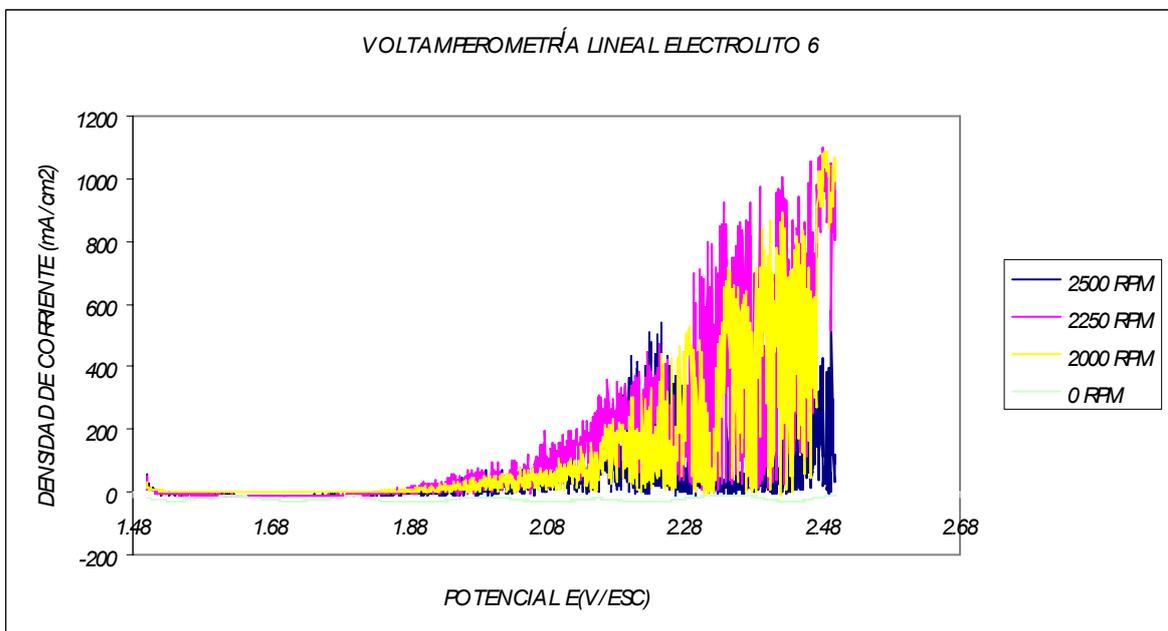


Figura 3.22. Voltamperometrías lineales de placa de plomo de electrolito 6. Con E1 1500mV y E2 2500mV, con velocidad de barrido de 5mV/s.

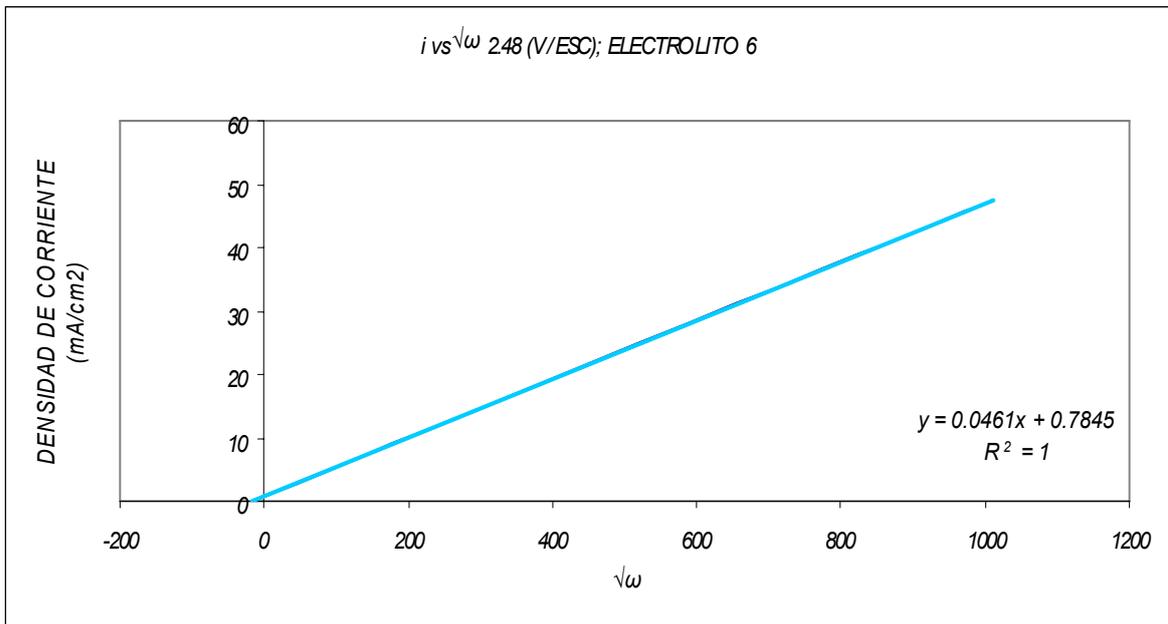


Figura 3.23. Gráfico de i vs $\sqrt{\omega}$ para electrolito 5. Con un potencial de inicio de 1.85 (V/ESC) a 2.48 (V/ESC). Los puntos fueron tomados de las voltamperometrías lineales del electrolito 5.

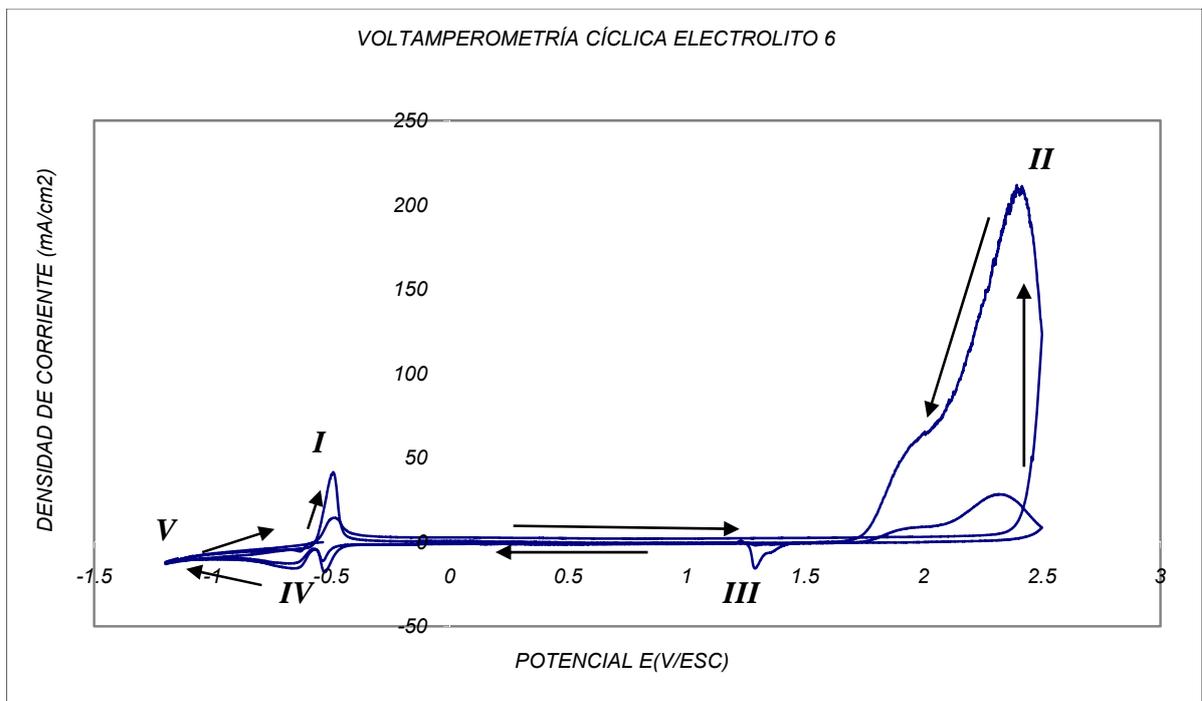


Figura 3.24. Voltamperometría cíclica de placa de plomo con electrolito base y adición de 500 ppm de cobalto y 500 ppm de manganeso. Con un potencial de inicio de -535mV con E1 -1200mV y E2 2500mV, velocidad de barrido de 100mV/s.

Para el electrolito 6 se tiene una constante polarización en el electrodo, lo que impide la transferencia de carga en la interfase electroquímica. Este efecto, se puede observar tanto en el cronoamperograma (figura 3.21), como en las voltamperometrías lineales a diferentes velocidades de rotación (figura 3.22).

En la voltamperometría cíclica (figura 3.25) se observan los picos de oxidación de plomo metálico a plomo (II), en el punto I; y las reducciones de los compuestos de plomo formados en la superficie del ánodo a plomo metálico.

Es importante señalar la reversibilidad del sistema de estudio para cada uno de los electrolitos presentados en esta investigación.

3.2. RAYOS X.

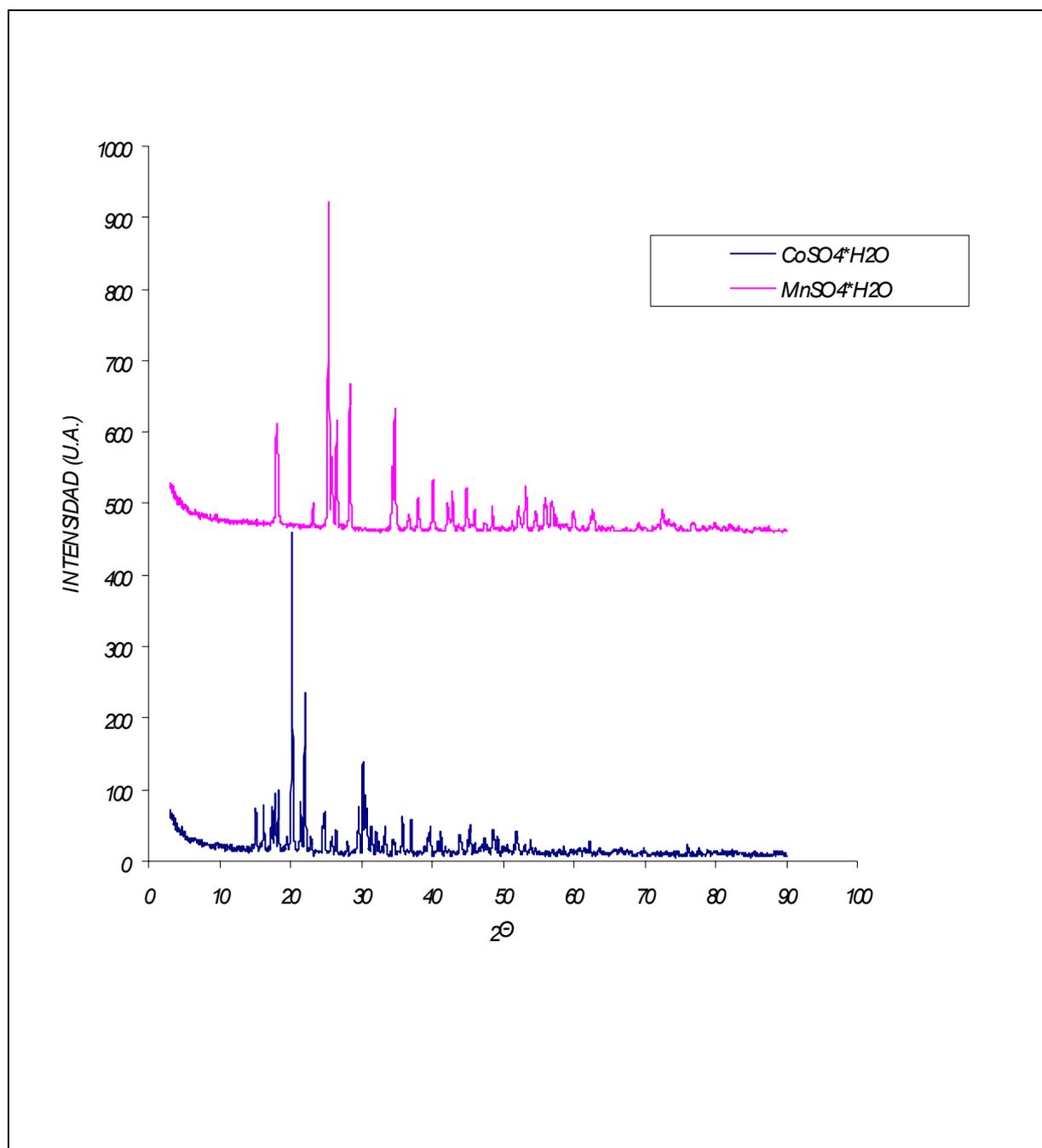


Figura 3.25. Difractogramas de las sales adicionadas en el electrolito base. El inciso (a) muestra los picos de la sal $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. El inciso (b) muestra los picos de la sal $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

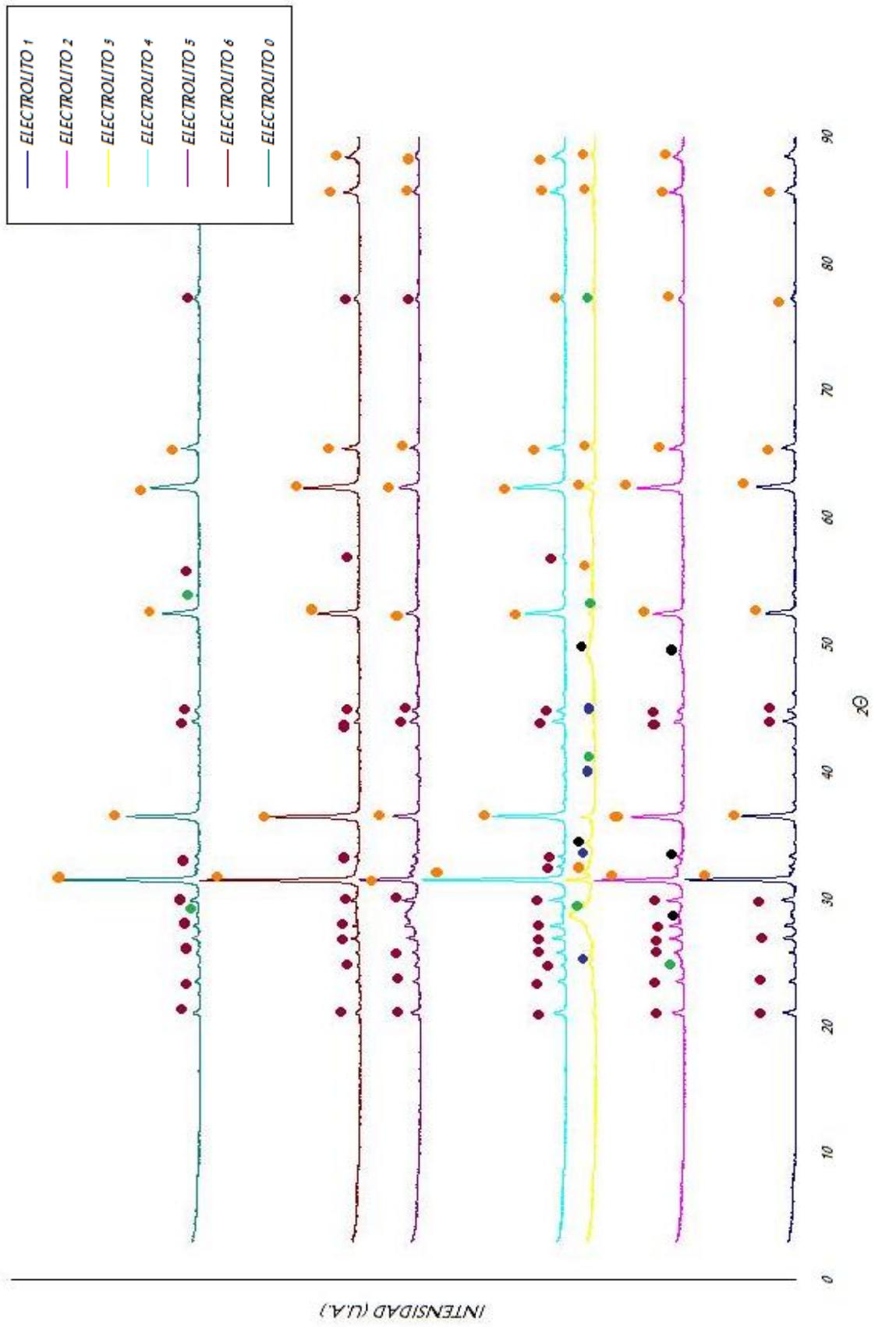


Figura 3.26

La figura 3.26 muestra los difractogramas de la técnica de electrólisis realizada a las diferentes placas en las distintas concentraciones de adiciones de Cobalto y Manganeso.

NOTACIÓN: En la figura 3.26. (véase página 34), se muestran los difractogramas de las distintas placas y el tratamiento que se le dio a cada una de ellas. En la página 28 también se indican los diferentes compuestos formados en la superficie de los ánodos de plomo.

- PbSO_4 – anglesita.
- Pb – plomo.
- PbO – óxido de plomo (II).
- PbO_2 – platanerita, óxido de plomo (IV).
- MnO_2 – óxidos de manganeso.

Los difractogramas obtenidos a partir de la técnica de rayos X, la cual se aplicó a las placas de plomo, proporcionan como información de interés para este proyecto, los diferentes compuestos formados sobre la superficie de los ánodos de plomo.

En primer lugar, la figura 3 muestra el difractograma de la sal de cobalto y la sal de manganeso, las cuales fueron adicionadas al electrolito base.

La fórmula que se obtuvo de la sal de cobalto es $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Moorhousita). Y, para la sal de manganeso $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Szmikita).



a) Moorhousita



b) Szmikita

Figura 3.27. Fotografías de (a) Moorhousita y (b) Szmikita; compuestos de las sales de cobalto y manganeso respectivamente.

Por otra parte, en la figura 3.26., se tienen los difractogramas de las placas de plomo; que se comentarán a continuación:

El primer difractograma, corresponde a la placa tratada con el electrolito 1. Como se indica con los puntos de color, en esta placa sólo está presente el sulfato de plomo (II), y el plomo reducido (Pb^0).

El compuesto $PbSO_4$ se conoce con el nombre de anglesita, y presenta una estructura bipiramidal ortorrómbica.

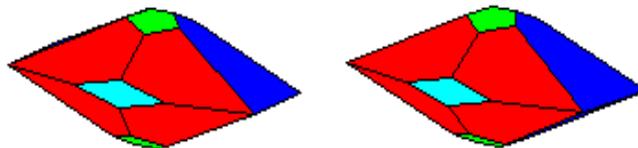


Figura 3.28. Estructura cristalina bipiramidal ortorrómbica. El $PbSO_4$ y el MnO_2 presentan éste arreglo atómico.

El segundo difractograma (color rosa), muestra que, al adicionar 100 ppm de cobalto al electrolito base (electrolito 2), los compuestos que se forman son: anglesita (PbSO_4), litharge (PbO), plattnerita (PbO_2) y plomo reducido (Pb°).

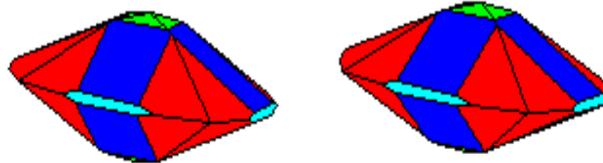


Figura 3.29. Estructura cristalina tetragonal-ditetragonal-bipiramidal. El PbO y PbO_2 presentan este arreglo atómico.

El tercer difractograma muestra los picos de la placa tratada con el electrolito 3. Aquí se tienen datos interesantes: los compuestos formados en la superficie del ánodo son: plattnerita (PbO_2), litharge (PbO), y plomo reducido (Pb°), pero además, se tienen óxidos de manganeso (MnO_2), los cuales presentan también una estructura cristalina bipiramidal ortorrómbica.

Este experimento tiene una importancia relevante, puesto que lo que se desea es precisamente la formación de PbO_2 ; ya que el dióxido de plomo (IV) funciona como una película protectora, compacta y densa, la cual evita la pronta corrosión del ánodo.

El siguiente difractograma muestra los picos de la placa tratada con el electrolito 4. Aquí sólo se tiene el PbSO_4 (anglesita) y el plomo reducido. Esto se puede deber, como se analizará más adelante con detalle, a la concentración de Mn, que en proporción, es mucho mayor que la de cobalto para este experimento; es decir, en presencia de manganeso es probable que

se suprime la oxidación de Pb° a $Pb(II)$ y, a su vez, la oxidación de $Pb(II)$ a $Pb(IV)$, evitando la formación de PbO_2 .

En el quinto difractograma (color morado, que corresponde al electrolito 5, se tienen los compuestos de $PbSO_4$ (anglesita), y plomo reducido (Pb°). Cabe recalcar que la anglesita aparece en mayor porcentaje en comparación con los otros compuestos, y esto es un punto de interés puesto que se relaciona con la influencia del cobalto presente en el electrolito, ya que se sabe que el cobalto favorece la evolución de oxígeno, y a su vez, promueve la formación de los compuestos de plomo.

El siguiente difractograma (color café), presenta el depósito producto del electrolito 6, los compuestos presentes son anglesita ($PbSO_4$), sulfatos no estequiométricos y plomo reducido (Pb°).

Aparentemente se podría esperar que los compuestos formados a partir de la adición de 500 ppm de cobalto y 500 ppm de manganeso (electrolito 6) fueran semejantes a los que se formaron a partir de 100 ppm de cobalto y 100 ppm de manganeso, pero esto ha sido discutido ya con ayuda de los voltamperogramas obtenidos.

Por último, se tiene el depósito del electrolito 0, los compuestos formados son anglesita ($PbSO_4$), óxido de plomo (II) ó litharge (PbO), y plomo reducido (Pb°).

Como se verá más adelante, en las micrografías de las distintas placas; se observa la formación de cristales sobre la superficie del ánodo de plomo, con excepción del experimento con electrolito base y adición de 100 ppm de cobalto con 100 ppm de manganeso (electrolito 3), lo cual se examinará más adelante.

Cabe mencionar, que los difractogramas presentados para los depósitos en las diferentes placas, muestran congruencia con la discusión de los experimentos potencioestáticos y potenciodinámicos expuestos anteriormente.

Como se acaba de señalar, las imágenes obtenidas a partir de la experimentación realizada muestran como las especies de cobalto y manganeso modifican la composición y la morfología de la superficie del ánodo de plomo.

3.3. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO:

En esta sección se presentan las imágenes de microscopía obtenidas del análisis de los ánodos tratados en celda de dos electrodos, en operación galvanostática.

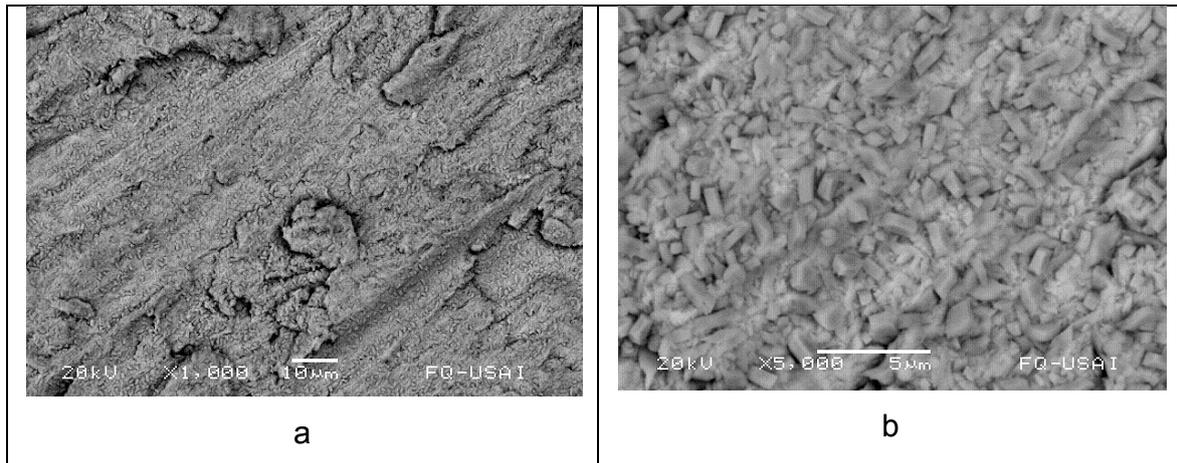


Figura 3.30. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de Pb con el electrolito 0, (Sólo H₂SO₄), (a) ampliación 1000X, (b) ampliación 5000X.

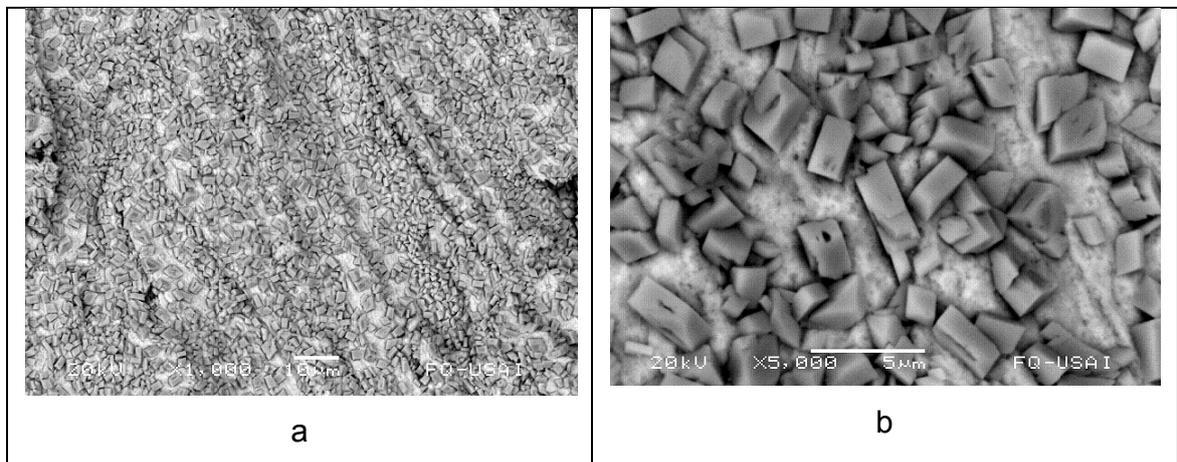


Figura 3.31. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de Pb con el electrolito 1, (100 ppm Mn) (a) ampliación 1000X, (b) ampliación 5000X.

En la superficie del ánodo obtenido con el electrolito 0 (figura 3.30) se observan cristales característicos del sulfato de plomo (anglesita). Al comparar esta imagen con un ánodo obtenido en presencia de manganeso (figura 3.31.) se puede ver que los cristales de anglesita, en el segundo caso, son más abundantes y de mayor tamaño.

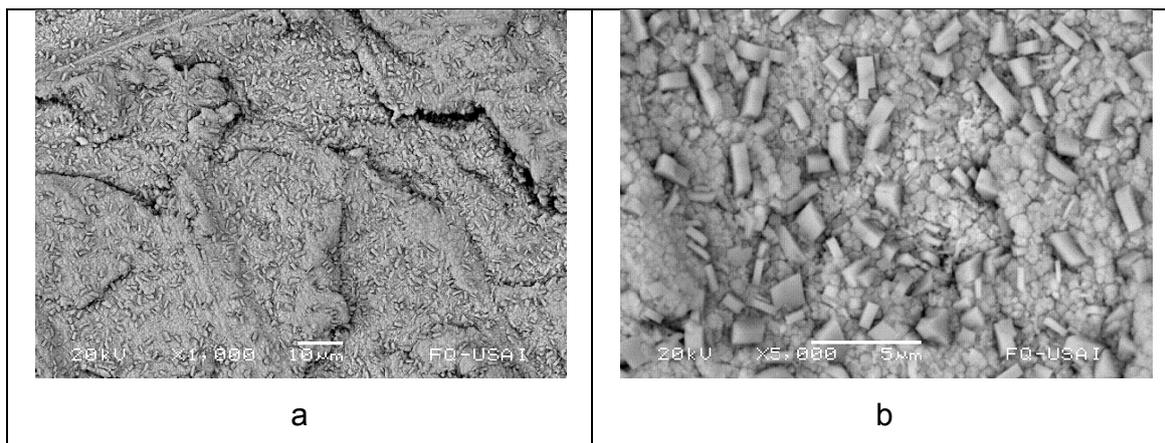


Figura 3.32. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de Pb con el electrolito 2 (100 ppm Co), (a) ampliación 1000X, (b) ampliación 5000X.

El ánodo obtenido en un electrolito con cobalto (figura 3.32.) presenta cristales de PbSO_4 , pero en menor cantidad que sobre los electrodos anteriores (figuras 3.30 y 3.31). Esto indicaría que el cobalto efectivamente tiene un efecto protector en los ánodos, al minimizar la formación de cristales de sulfato de plomo, que causan erosión en la superficie de los electrodos.

Los compuestos formados con el electrolito 2 fueron PbO_2 , PbO , PbSO_4 . La figura 3.32 muestra la morfología de dichos compuestos, se distinguen los cristales de PbSO_4 , viendo detalladamente la imagen se pueden distinguir cristales más pequeños distribuidos a lo largo de la placa; éstos cristales son compuestos de PbO_2 y PbO , los cuales, como se ha mencionado son favorables para evitar la pronta corrosión del ánodo de plomo.

En esta imagen se hace muy notoria la diferencia entre los cristales de dióxido de plomo (con una estructura cristalina tetragonal – ditetragonal – bipiramidal) y los cristales de PbSO_4 (con un arreglo atómico bipiramidal ortorrómbico). Se ve con claridad que el PbO_2 forma una película mucho más densa y compacta en comparación con la formada a partir de PbSO_4 .

En la figura 3.33., se presentan las imágenes del electrodo obtenido en presencia de cobalto y manganeso en la misma concentración. La estructura en forma de pequeñas agujas es característica del dióxido de plomo.

Se puede ver fácilmente como el MnO_2 (con una estructura bipiramidal ortorrómbica) se deposita sobre la película formada por PbO y PbO_2 . Los cristales de Mn (II) formados sobre la superficie del ánodo aparecen en un bajo porcentaje respecto a los compuestos de plomo. Pero tiene un efecto importante sobre los mismos, ya que en condiciones de operación (industriales), el Mn (II) al paso del tiempo degrada al ánodo inhibiendo la oxidación de sulfato de plomo a Pb (IV).

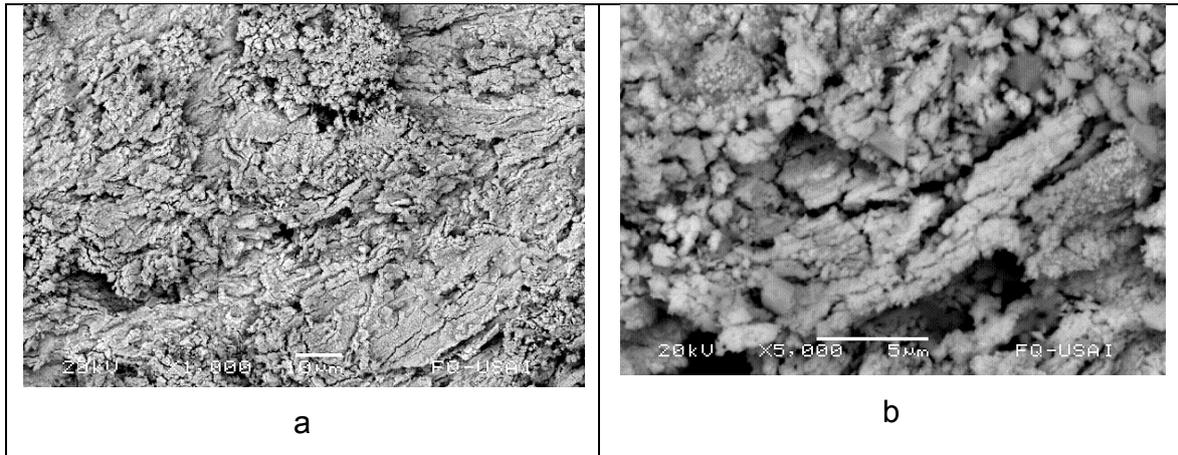


Figura 3.33. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de Pb con el electrolito **3** (100 ppm Co –100 ppm Mn), (a) ampliación 1000X, (b) ampliación 5000X.

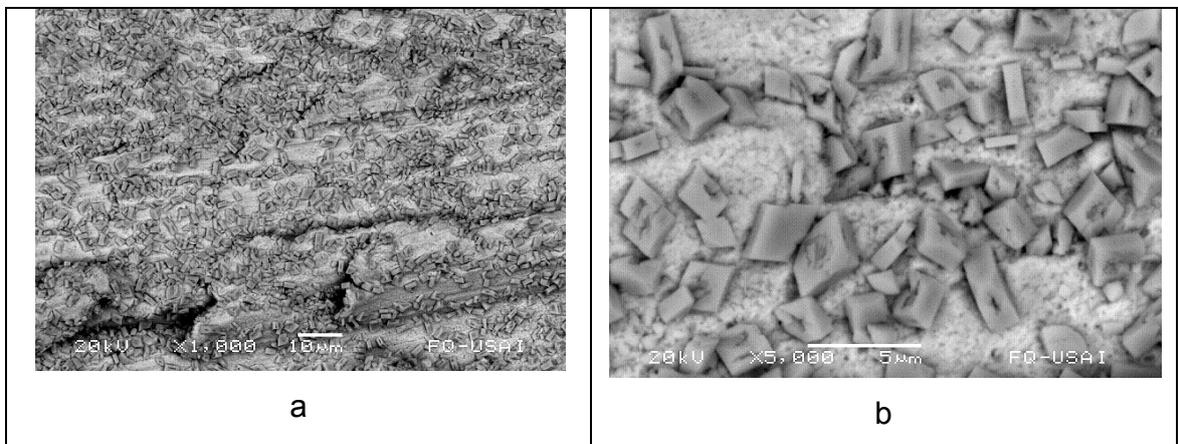


Figura 3.34. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de Pb con el electrolito **4**, (100 ppm Co –500 ppm Mn), (a) ampliación 1000X, (b) ampliación 5000X.

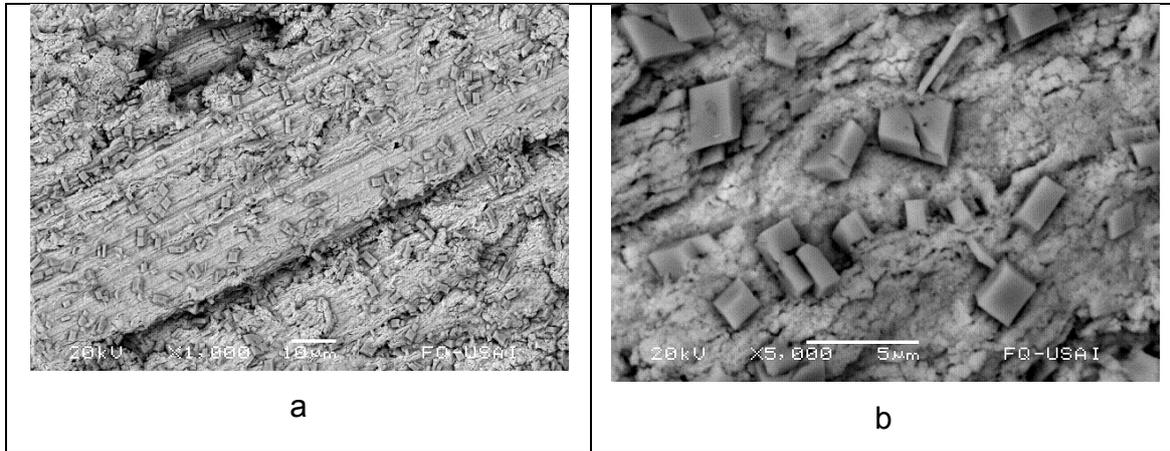


Figura 3.35. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie de Pb con el electrolito **5**, (500 ppm Co –100 ppm Mn), (a) ampliación 1000X, (b) ampliación 5000X.

En las figuras 3.34. y 3.35 se presentan los ánodos obtenidos en presencia de cobalto y manganeso, en distintas proporciones. En este caso se puede apreciar la formación de cristales de PbSO_4 , con características similares y, en el caso del electrodo obtenido con un exceso de cobalto, puede apreciarse, en algunas zonas, lo que podrían ser las agujas del PbO_2 , nuevamente confirmando el efecto positivo de la adición de cobalto.

4. CONCLUSIONES:

Se realizó un estudio del comportamiento de electrodos de plomo en condiciones relevantes para la industria del electrodeposición, en que este material es empleado como ánodo.

En particular, se buscó determinar los efectos asociados con la presencia de especies de cobalto (Co II) y manganeso (Mn II), que están usualmente presentes en estos procesos, el primero como aditivo para mejorar la integridad de los ánodos, y el segundo como impureza proveniente del proceso de lixiviación del mineral.

Se encontró que, en condiciones de trabajo de los ánodos, siempre hay presente una fase de sulfato de plomo en la superficie de los electrodos. Esto fue corroborado tanto por difracción de rayos X como por microscopía electrónica de barrido.

El electrolito formulado con 100 ppm de cobalto y 100 ppm de manganeso mostró una abundancia de PbO_2 mayor que en los otros materiales, además de una cierta cantidad de dióxido de manganeso en la superficie.

Los estudios electroquímicos en electrodo de disco rotatorio mostraron una influencia importante de la presencia de especies de cobalto en el potencial de inicio de las reacciones de oxidación, de lo que se puede concluir que, efectivamente, el cobalto tiene un efecto protector en los materiales estudiados.

La voltamperometría cíclica permitió determinar los potenciales de oxidación del manganeso, que son inferiores al de la descarga de oxígeno, por lo cual no se puede evitar la formación del dióxido de manganeso cuando hay presentes especies Mn II.

En los estudios de cronoamperometría, aplicando potenciales constantes en un valor en que se activan reacciones de reducción (-1200 mV vs. ECS) se observa que, en el electrolito soporte la corriente disminuye en el transcurso del experimento, mientras que, en presencia de especies de Co o Mn hay una disminución inicial de corriente y luego hay un aumento constante de la corriente catódica, lo que indicaría que ambos elementos sufren reacciones de reducción en estas condiciones.

Finalmente, aunque este sistema ha sido estudiado por numerosos investigadores, debido a sus aplicaciones en procesos industriales de electrólisis y a sus aplicaciones en celdas galvánicas (baterías de automóviles), existen aún muchos aspectos que siguen siendo poco conocidos. El presente trabajo pone en evidencia características de las superficies de los ánodos, sometidos a condiciones de trabajo particulares, que hasta ahora no habían sido reportadas.

5. BIBLIOGRAFIA:

1. Bagottsky, V. S., "Fundamentals of Electrochemistry", Second Edition, Wiley-Interscience, 2006, pp:197.
2. Bard, Allen J., "Electrochemical Methods: fundamentals and applications", John Wiley and Sons Inc., Second Edition, 2001, pp: 226-260.
3. Bockris O' M, John, "Modern Electrochemistry", Second Edition, Volume 2A, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1998, pp: 1047-1143, 1401-1454.
4. Brett, Christopher, M. A, Brett Oliveira Ana María, "Electrochemistry: principles, methods, and applications", OxfordUniversity Press, 1993, pp: 199-223.
5. Ewing, Galen. W., "Métodos Instrumentales de Análisis Clínicos", McGraw-Hill de México, 1978, pp: 207-235.
6. Gileali, Eliezer, "Electrode Kinetics: for chemists, chemical engineers and materials scientists", VCH (UK), 1993, pp: 82-100.
7. González Mancera Guillermina, Noguez Amaya Ma. Eugenia, "Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X", Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica, 2006, 13-97.
8. B. K. Mahato, J. Electrochem. Soc, Vol. I26, No. 3, March 1979, pp: 365-373.
9. G. CIFUENTES.L. CIFUENTES and G. CRISOSTOMO, Corrosion Science, Vol. 40, No. 2/3, pp. 225-234, 1998.
10. J. A. Bialacki and N. A. Hampson, J. Electrochem. Sot, Vol. 130, No. 9, September 1983, pp: 1797-1800.

11. Kathryn R. Bullock* and Donald H. McClelland, J. Electrochem. Soc, Vol. 123, No. 3, March 1976, pp: 1478-1482.
12. Nguyen T, Guresin N, Nicol M, Atrens A (2008) J Appl Electrochem 38:215-224.
13. P.Yu and T.J. O'Keefe, J. Electrochem. Soc., 149 (5) A558-A569 (2002), pp: A558-A569.
14. Thomas F. Sharpe, J. Electrochem. Soc, Vol. 124, No. 2, February 1977, pp: 168-173.