

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA



**OBTENCION ELECTROQUIMICA DE BIOXIDO  
DE PLOMO UTILIZANDO MATERIALES  
ELECTRODICOS DE BAJO COSTO**

**TESIS**

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL  
DE  
LICENCIADO EN QUIMICA

LUIS ANTONIO TOKUMARU VILLAORDUÑA

LIMA - PERU

1993

# OBTENCION ELECTROQUIMICA DE BIOXIDO DE PLOMO CON MATERIALES ELECTRODICOS DE BAJO COSTO

## RESUMEN

Como resultado de la presente tesis, se ha logrado electrosintetizar bióxido de plomo de estructura tetragonal ( $\text{PbO}_2 \beta$ ), con una pureza del 96.2%.

El proceso se ha realizado utilizando electrodos de bajo costo, los mismos que reemplazan, en esta electrosíntesis, a los electrodos de metales nobles. Se emplea como material catódico, acero inoxidable de calidad AISI 316L y como material anódico, para la formación del producto, grafito revestido con una capa adherente y lisa de bióxido de plomo, depositado en presencia de ondas ultrasónicas.

Los rendimientos, farádico y energético del proceso, son de 90.28% y 1299  $\text{gPbO}_2/\text{kWh}$  respectivamente.

**Autor :** Luis A. Tokumaru Villaorduña

**Asesor:** Luis A. Quispe Paredes.

Lima, Enero de 1993.

## INDICE

### INTRODUCCION

#### CAPITULO I

##### METODOS PARA LA OBTENCION DE BIOXIDO DE PLOMO

I.1	Métodos químicos.	1
I.2	Métodos electroquímicos.	

#### CAPITULO II

##### ESTUDIO DE LA METODOLOGIA DE OBTENCION Y CARACTERIZACION DE LA SUSTANCIA PORTADORA DE LA ESPECIE ELECTROACTIVA.

II.1	Selección de la sustancia portadora de la especie electroactiva.	4
II.2	Metodología desarrollada para la obtención del $Pb(NO_3)_2$ .	5
	II.2.1 Generalidades.	
	II.2.2 Condiciones para el desarrollo de la reacción.	
II.3	Caracterización estructural del $Pb(NO_3)_2$ obtenido.	13
	II.3.1 Caracterización por espectroscopía infrarroja.	
	II.3.2 Caracterización por difracción de rayos-x.	
II.4	Resultados generales sobre la síntesis y caracterización del $Pb(NO_3)_2$ .	20

#### CAPITULO III

##### ESTABLECIMIENTO DE LA COMPOSICION QUIMICA DEL ELECTROLITO.

III.1	Condiciones generales para la formulación del electrolito.	
III.2	Formulaciones químicas del electrolito y sus evaluaciones directas en la electrosíntesis del $PbO_2$ .	22
	III.2.1 Criterios de formulación.	
	III.2.2 Formulaciones y evaluaciones electroquímicas.	
III.3	Resultados generales sobre el establecimiento de la composición química del electrolito.	28

#### CAPITULO IV

##### SELECCION DEL CATODO ADECUADO MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO ELECTROQUIMICO.

IV.1	El acero inoxidable como cátodo.	29
IV.2	Selección primaria del tipo de acero inoxidable.	29
IV.3	Selección específica mediante el método electroquímico para la determinación de las velocidades de corrosión.	
	IV.3.1 Requerimientos previos para la evaluación de las velocidades de corrosión.	31
	IV.3.2 Disposición y calibración de los instrumentos.	
	IV.3.3 Determinación de la gravedad específica de las muestras de acero seleccionadas.	
	IV.3.4 Procedimiento y resultados de las mediciones.	
IV.4	Resultados generales de la selección del cátodo adecuado para la electrosíntesis del bióxido de plomo.	41

## CAPITULO V

### SELECCION DEL ANODO PROPUESTO PARA LA ELECTROSINTESIS DEL BIOXIDO DE PLOMO.

V.1	Objetivo.	45
V.2	Características electródicas evaluadas.	45
V.3	Ensayos de electrosíntesis del bióxido de plomo.	
	V.3.1 Ensayos de electrosíntesis con ánodos de grafito.	45
	V.3.2 Ensayos de electrosíntesis con ánodos de óxidos conductores.	61
V.4	Resultado general de la selección del ánodo propuesto para la electrosíntesis del bióxido de plomo.	71

## CAPITULO VI

### PARAMETROS DE FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA PROPUESTA PARA LA ELECTROSINTESIS DEL BIOXIDO DE PLOMO.

VI.1	Electrolito.	73
VI.2	Electrodos.	75
VI.3	Potencial de descomposición y potencial aplicado.	76
VI.4	Densidad de corriente.	80
VI.5	Rendimiento.	80
VI.6	Resumen de los parámetros de funcionamiento de la celda propuesta para la electrosíntesis del bióxido de plomo.	82

## CAPITULO VII

### PROPIEDADES, CARACTERIZACION QUIMICA Y ESTRUCTURAL DEL BIOXIDO DE PLOMO ELECTROSINTETIZADO.

VII.1	Propiedades físicas.	84
VII.2	Propiedades químicas.	85
VII.3	Caracterización.	86
	VII.3.1 Análisis químico del contenido de PbO <sub>2</sub> .	
	VII.3.2 Análisis estructural del producto por difracción de rayos-x.	88
	VII.3.3 Resultados generales de la caracterización del bióxido de plomo electrosintetizado.	94

## CAPITULO VIII

### MECANISMOS DE LAS PRINCIPALES REACCIONES ELECTRODICAS DEL PROCEDIMIENTO ESTABLECIDO PARA LA OBTENCION DEL BIOXIDO DE PLOMO.

VIII.1	Establecimiento de la reacción electródica general.	96
VIII.2	Mecanismos.	
	VIII.2.1 Mecanismo plausible de la reacción anódica.	96
	VIII.2.2 Mecanismo probable de la reacción catódica.	103
	VIII.2.3 Contribución del estudio del mecanismo al perfeccionamiento de la electrosíntesis del bióxido de plomo.	105

## INTRODUCCION

El bióxido de plomo ( $PbO_2$ ), posee tres variedades polimórficas, como son la ortorrómbica ( $\alpha$ ), la tetragonal ( $\beta$ ) y la cúbica ( $\gamma$ ). En el presente trabajo se ha electrosintetizado la variedad tetragonal ( $\beta$ ), obteniéndose escamas negras y brillantes de este óxido.

El  $PbO_2$  presenta un comportamiento químico muy interesante<sup>(\*)</sup>, dado que puede actuar anfotéricamente, por un lado como base débil y por otro al reaccionar con las bases fuertes, como por ejemplo, con potasa, sosa y cal para formar metaplumbatos ( $Me_2PbO_3$ ). El máximo estado de oxidación del ión plomo presente en el  $PbO_2$ , le confiere propiedades adicionales, convirtiéndolo por ejemplo en un poderoso oxidante, esto es que las mezclas de este óxido con polvos de metales como el tungsteno, molibdeno, magnesio y aluminio originan una combustión muy fuerte.

Cabe resaltar, como propiedad adicional del  $PbO_2$ , su inercia química ante algunas sustancias conocidas por su alto poder corrosivo. Así por ejemplo, si el  $PbO_2$  está bien cristalizado, no es atacado por el  $HF$ , el  $H_2SO_4$ , el  $Cl_2$ , a  $25\text{ }^\circ C$  y tampoco por el  $HNO_3$ . El  $HCl$ , si muestra reacción originando  $PbCl_4$ .

Estas cualidades y la propiedad de ser un material semiconductor, convierten al  $PbO_2$  en una sustancia de interés industrial. Para su obtención se han planteado diversos métodos químicos y electroquímicos, los cuales se exponen brevemente en el primer capítulo. Así mismo en dicha sección se indican las razones que justifican el presente proyecto, teniendo como base el resultado de la evaluación de la metodología adoptada por nuestro país para la obtención de bióxido de plomo y los requerimientos de esta sustancia a nivel nacional.

(\*) Las propiedades y reacciones adicionales del  $PbO_2$ , pueden revisarse en la bibliografía

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Conclusiones.	106
Recomendaciones.	107

## ANEXO

ANEXO I.	Fundamento teórico de los procesos electródicos.	109
ANEXO II.	Volumen de exportación e importación de bióxido de plomo en el Perú.	115
ANEXO III.	Materias primas (información comercial).	116
ANEXO IV.	Distancias interplanares del bióxido de plomo.	118
ANEXO V.	Uso de la parafina líquida en la caracterización del nitrato de plomo.	119
ANEXO VI.	Preparación de las probetas para los estudios de corrosión.	120
ANEXO VII.	El capilar de Luggin.	120
ANEXO VIII.	El grafito y las variedades empleadas en la electrosíntesis del bióxido de plomo.	121
ANEXO IX.	Pautas para la construcción de un electro-cronómetro.	124
ANEXO X.	Aislamiento con resina epóxica.	124

BIBLIOGRAFIA.	126
---------------	-----

# CAPITULO I

## METODOS PARA LA OBTENCION DE BIOXIDO DE PLOMO

Entre los métodos para la obtención del  $PbO_2$ , destacan los siguientes:

### 1.1 METODOS QUIMICOS.[21]

#### Métodos de extracción del $PbO_2$ .

Se ataca el minio ( $Pb_3O_4$ ) con  $HNO_3$  ó  $CH_3COOH$  concentrados e hirvientes. En el caso del ataque con  $HNO_3$ , el  $PbO_2$  se aísla directamente y en el caso del ataque con  $CH_3COOH$ , se obtiene indirectamente por hidrólisis del  $(CH_3COO)_2Pb$  formado.

#### Métodos químicos de oxidación del $Pb^{+2}$ .

Se han ensayado diversos oxidantes, como el gas cloro, haciéndolo burbujear sobre medios adecuados, como por ejemplo:  $Pb(OH)_2$  en una lejía alcalina e hirviente, en  $PbSO_4$  alcalinizado y en  $PbCO_3$ . Otros oxidantes utilizados con este mismo fin, son el  $O_3$ , el  $H_2O_2$ , el  $NaClO$  y el  $Ca(ClO)_2$ .

#### Métodos por fusión oxidante.

Se ha preparado  $PbO_2$  por fusión oxidante del  $PbO$  con  $KClO_3$  o con una mezcla de  $KClO_3$  y  $Pb(NO_3)_2$ .

La principal desventaja de los métodos químicos, son los bajos valores de rendimiento y pureza del producto obtenido.

### 1.2 METODOS ELECTROQUIMICOS

En términos generales, la electrosíntesis del  $PbO_2$  consiste en realizar la electro oxidación de la especie electroactiva  $Pb^{+2}$  hasta  $Pb^{+4}$ . El ión tetravalente, mediante el mecanismo electródico mostrado en el capítulo VIII, origina  $PbO_2$ , el cual se deposita en el ánodo.

#### Método de Griesheim.[1]

Se realiza la electrólisis en una celda en cuyo espacio anódico se coloca litargirio ( $PbO$ ) o minio ( $Pb_3O_4$ ) y en el espacio catódico, aislado por un diafragma, se dispone una solución concentrada de  $NaCl$ . El hipoclorito generado en el cátodo ( de cualquier metal ), se pasa de vez en cuando al

espacio anódico, que contiene como electrodo platino o grafito

Método de Fedotev-Pozin-Shibasaki.[2],[3]

Por este método se electroliza una solución de  $Pb(NO_3)_2$  y  $Cu(NO_3)_2$  a  $18.5^\circ C$  y a una densidad de corriente de  $5 A/dcm^2$ , utilizando un ánodo de platino y cátodo de acero inoxidable. Se deposita  $PbO_2$  en el ánodo y cobre en el cátodo.

Método de electrólisis del  $Pb(NO_3)_2$ . [4]

Cuando se electroliza una solución de  $Pb(NO_3)_2$  acidificada con  $HNO_3$  a  $93^\circ C$  y a una densidad de corriente de  $2.5 A/dcm^2$ , utilizando electrodos de platino, se deposita  $PbO_2$  en el ánodo y cristales de plomo en el cátodo.

Otros métodos electroquímicos similares recomiendan el uso de electrodos de platino platinado.

Los métodos electroquímicos mencionados presentan el inconveniente de la formación del depósito catódico, el cual debido a su crecimiento, muchas veces dendrítico, ocasionan el corto circuito de los electrodos y en otros casos dificultan la separación del producto principal. Otras de las desventajas es el uso de metales nobles (principalmente como ánodo) para la electrosíntesis del  $PbO_2$ .

Nuestra industria química produce  $PbO_2$ , generalmente por métodos químicos, los cuales se ven desfavorecidos principalmente en dos aspectos: Uno de ellos es el de rendimiento y pureza del producto obtenido y el otro es el problema de contaminación ambiental inherentes a la mayoría de los métodos químicos empleados.

Durante los años 1988 a 1991 el Perú a exportado 22,3 ton. de  $PbO_2$ , mientras que solo en 1991 a importado 47.5 ton. de este producto (véase el anexo II).

Considerando los aspectos desfavorables mencionados, los volúmenes de exportación e importación, los requerimientos del producto por el país, como en la fabricación de cerillas fosfóricas, explosivos, colorantes (como el verde de malaquita), en la purificación del alcohol, en la desodorización de la nafta, en la formulación de materiales refractarios, (frita), en la fabricación de baterías etc. y la ventaja de que el Perú es productor de las materias primas

principales, como el plomo y el ácido nítrico (véase el anexo III), es que pretendemos contribuir con el presente trabajo, a la obtención del bióxido de plomo por la vía electroquímica \*, con una técnica más eficiente, limpia desde el punto de vista ambiental y sin la utilización de electrodos de platino.

(\*) El presente trabajo pertenece al área de la electroquímica, una línea de investigación relativamente nueva, que en los últimos años viene siendo desarrollada aceleradamente, después que sufriera un retraso en varias décadas como consecuencia del uso forzado de la ecuación de Nernst, en la interpretación de situaciones alejadas del equilibrio (5), como sucede en los procesos de electrosíntesis. Criterio que siguió usándose en las aulas universitarias hasta 1969. Se recomienda revisar detalladamente los alcances de dicha expresión y estudiarlas como un caso especial de la ecuación de Butler-Volmer, considerada como la expresión fundamental de la electrodica. En la bibliografía y en el anexo se dan algunos alcances al respecto.

# CAPITULO II

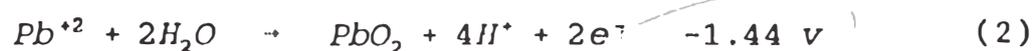
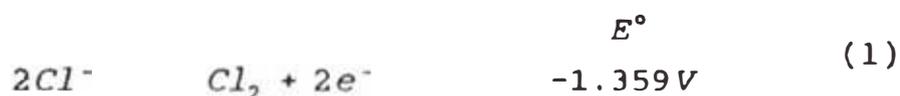
## ESTUDIO DE LA METODOLOGIA DE OBTENCION Y CARACTERIZACION DE LA SUSTANCIA PORTADORA DE LA ESPECIE ELECTROACTIVA

### II.1 SELECCION DE LA SUSTANCIA PORTADORA DE LA ESPECIE ELECTROACTIVA.

La especie electroactiva para la electrosíntesis del  $PbO_2$  es obviamente el ión  $Pb^{+2}$ , cuya sustancia portadora debe cumplir con los siguientes requerimientos básicos:

- Debe tener una solubilidad considerable en agua.
- El anión no debe interferir en el proceso de oxidación de la especie electroactiva.
- Debe ser de bajo costo y de fácil obtención.

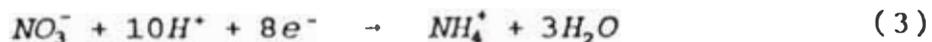
Como posibles sustancias se han considerado el  $PbCl_2$ , el  $PbSO_4$  y el  $Pb(NO_3)_2$ . Las dos primeras presentan entre otras dificultades, la de ser muy poco solubles, como en el caso del  $PbSO_4$  y la de presentar interferencias por parte del anión en el caso del  $PbCl_2$ . Esta dificultad se origina como consecuencia de que el ión  $Cl$  es oxidado con mayor facilidad que el ión  $Pb^{+2}$ , evitando la obtención del bióxido de plomo.



Además, la generación del cloro se ve favorecida debido a que la sobretensión de este gas, es por lo general menor que el correspondiente a la deposición del  $PbO_2$ .

Por estas razones se ha elegido la sal  $Pb(NO_3)_2$ , como portadora de la especie electroactiva, constituyéndose así, en la principal materia prima del proceso.

La sal seleccionada  $Pb(NO_3)_2$  presenta una elevada solubilidad (Fig.1) en agua y el anión  $NO_3$  no interfiere en el proceso anódico, sino que contrariamente actúa sobre los procesos catódicos, y en algunos casos se comporta como un despolarizante catódico regulando el desprendimiento de hidrógeno, debido a que la reacción:



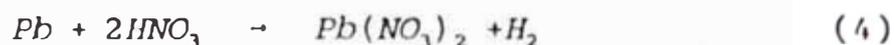
se produce con mayor facilidad.

Finalmente la sal es fácil de obtener por el procedimiento indicado en la sección II.2.

## II.2 METODOLOGIA PARA LA OBTENCION DEL NITRATO DE PLOMO

### II.2.1 Generalidades

La producción del  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  se basa en la siguiente reacción:



aparentemente simple, sin embargo dos problemas hacen que este proceso se complique; uno de ellos es la pasivación del metal y el otro es el de la generación excesiva de gases nitrosos especialmente de  $\text{NO}_2$  (color pardo) que al absorberse sobre el producto dificulta el posterior proceso de purificación. Por este motivo, en esta sección indicamos el procedimiento desarrollado para la obtención del  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  como materia prima principal para la electrosíntesis del  $\text{PbO}_2$  y a la vez como reactivo de alta pureza.

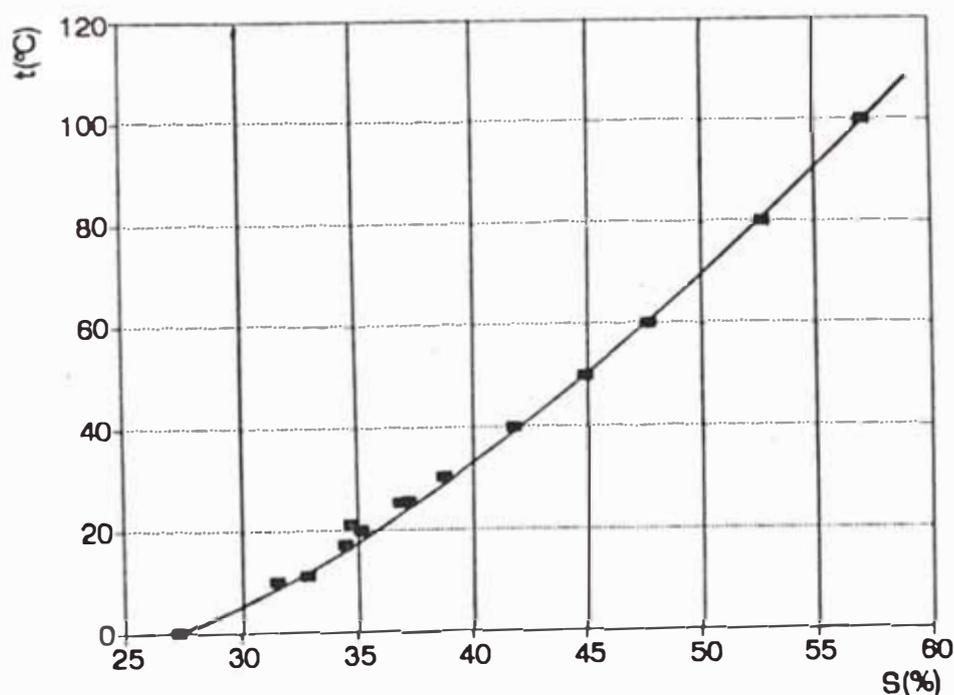


Fig. 1 Influencia de la temperatura sobre la solubilidad(s) del  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  en agua [9]

a. Insumos

Se han utilizado las sustancias indicadas en el cuadro 1.

Cuadro 1

Sustancia	Especificaciones
Plomo	M <sub>1</sub> de 96.0%
	M <sub>2</sub> de 97.5%
HNO <sub>3</sub>	Baker, según espec. A.C.S. HNO <sub>3</sub> ..... 69.071% Grav. Esp ..... 1.416-1.424 Cl <sup>-</sup> ..... 0.00001 SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> ..... 0.0001 As ..... 0.000001 Pb ..... 0.00002 Fe ..... 0.00002 Cu ..... 0.00002 Ni ..... 0.00002 Rayón y Celanase Peruana S.A.

b. Análisis del plomo a utilizar

Se ha procedido mediante la técnica polarográfica (método de la adición estándar) optimizada a través de ensayos previos.

1. Solución estándar de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Se prepara una solución de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.035 g/ml disolviendo 1.75g del reactivo (considerando la pureza) en 50 ml de H<sub>2</sub>O destilada.

2. Electrolito soporte.

Se prepara disolviendo 20g de NaOH en 500 ml de agua destilada.

3. Muestra problema.

Se toman 10g de muestra representativa (virutas 0.5cm x 0.5cm) y se lavan utilizando detergente, seguidamente se sumergen en ácido nítrico (1:1) durante 15 minutos, agitando ocasionalmente. Se elimina el ácido lavando con agua destilada, luego se hace una inmersión en la mezcla acetona-cloroformo por 15 minutos. Finalmente se seca a 60°C, se transfiere a un desecador y se pesan dos muestras de alrededor de 1g.

4. Procedimiento de análisis.

Ataque de la muestra (solución N<sup>o</sup> 1): la muestra pesada se transfiere a un matraz de 50 ml y se le añaden 20 ml de HNO<sub>3</sub> (1:1) calentando lentamente la mezcla hasta lograr la total

disolución; enseguida se evapora el ácido remanente calentando el precipitado a unos 70°C, se deja enfriar, se transvasa a una fiola de 50 ml y se enrasa con agua destilada.

Solución N<sup>o</sup> 2: se diluyen 2 ml de la solución N<sup>o</sup> 1 en 100 ml de NaOH 1M.

Solución N<sup>o</sup> 3: se toman 2 ml de la solución N<sup>o</sup> 1 y se le adiciona 1 ml de la solución estándar de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.035 g/ml, enrasando luego a 100 ml con NaOH 1M.

Registros Polarográficos: con las soluciones N<sup>o</sup>2 y N<sup>o</sup>3 se procede al registro polarográfico en las condiciones indicadas. Los polarogramas obtenidos se muestran en las figuras 2 y 3.

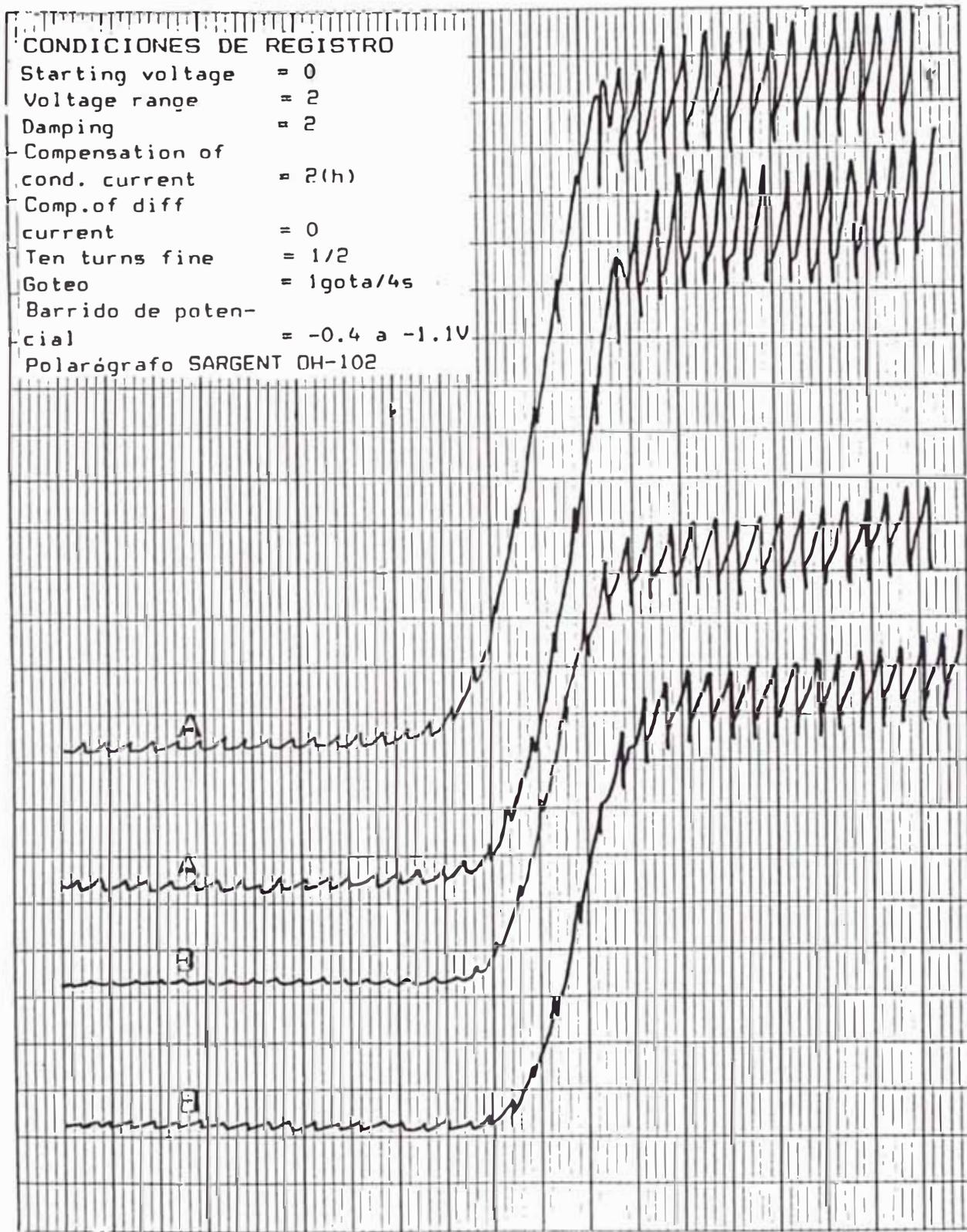


Fig. 2 Polarogramas obtenidos con equipo SARGENT OH-102, correspondientes a la muestra de plomo M1. Con (A) y sin (B) la adición del estándar de  $Pb(NO_3)_2$  35 g/l en un soporte NaOH 1M. Las alturas de los escalones polarográficos (h) son los siguientes: hA (promedio) = 10.5cm y hB (promedio) = 5.75 cm.

5. Resultados:

Cuadro 2

	MUESTRAS DE PLOMO ANALIZADAS	
	M1	M2
% Pb	96.00	97.48
w (g)	1.084	1.029
$h_B$ (cm)	6.75	7.00
$h_A$ (cm)	10.5	14.50
$V_e$ (l)	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$
$V_l$ (l)	0.1	$5.0 \times 10^{-2}$
$V_m$ (l)	$99.0 \times 10^{-3}$	$49.0 \times 10^{-3}$
w :	Peso de muestra para el análisis	
$h_A$ y $h_B$ :	Alturas de los escalones polarográficos con y sin adición del estándar	
$V_e$ :	Volumen del estándar (l)	
$V_l$ :	Volumen final incluyendo el estándar (l)	
$V_m$ :	$V_l - V_e$	
Ce :	Concentración del estándar 0.035 g/ml	

El contenido de plomo en las muestras se determina con la ec.(5).

$$\% Pb = \frac{h_B Ce Ve}{w (h_A V_L - h_B V_m)} \times 1.564 \times 10^5 \quad (5)$$

c. Tratamiento previo del plomo, para su posterior uso en la obtención de  $Pb(NO_3)_2$

Se ha encontrado experimentalmente que realizando el tratamiento previo al plomo, como se indica a continuación, se logran mejores resultados, debido a que los problemas originados por la pasivación del plomo se minimizan.

1. La muestra de plomo debe ser viruteada y cortada en pequeñas tiras de aproximadamente  $0.5 \text{ cm}^2$ .
2. En seguida se lavan utilizando alguna solución detergente.
3. Posteriormente se tratan con HCl técnico, agitando mecánicamente por aproximadamente 10 min., se enjuagan con agua de cano y luego con agua desionizada.
4. Finalmente se tratan con la mezcla acetona-

cloroformo, agitando mecánicamente por 10 min y luego se les enjuaga con agua desionizada.

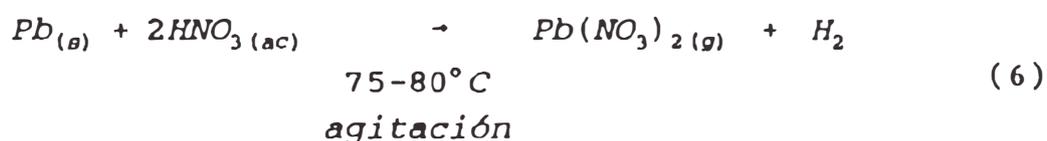
El plomo así tratado, no debe secarse en la estufa, encontrándose listo para la reacción principal de obtención del  $Pb(NO_3)_2$ .

También es posible lograr el tratamiento previo requerido, mediante el decapado electrolítico de las virutas en una solución 0.1N de HCl, sin embargo las etapas siguientes de este proceso pueden variar.

## II.2.2 Condiciones para el desarrollo de la reacción

### a. Reacción química

El proceso se desarrolla mediante la siguiente reacción:



$$\Delta H^{\circ} - -107350 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^{\circ} - -60300 \text{ cal/mol}$$

Debido a que la reacción es exótermica, se hace necesario controlar estrictamente la temperatura del reactor, con la finalidad de no sobrepasar el rango de temperatura establecido.

### b. Condiciones de reacción

#### 1. Condiciones externas

Añadiendo el plomo recientemente tratado, como se indicó en el inciso c de la sec. II.2.1, a una solución de ácido nítrico caliente y manteniendo una agitación vigorosa durante todo el proceso, se logran solucionar los problemas enunciados en dicha sección

Las consecuencias de estos problemas, en el caso de la pasivación, implica el incremento del tiempo de ataque y de la temperatura del reactor. En el caso del desprendimiento excesivo de gases nitrosos ( $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ) se compromete el rendimiento y pureza del producto.

#### 2. Condiciones internas

La cantidad de ácido añadido se encuentra en exceso para evitar la formación del nitrato básico [ $Pb(NO_3)(OH)$ ].

Así mismo, la concentración de  $\text{HNO}_3$  se ha elegido teniendo en cuenta su influencia sobre la pasivación del metal y su estabilidad frente a la temperatura de la reacción. La concentración elegida corresponde, como se observa en la Fig.4 a la mayor temperatura de ebullición.

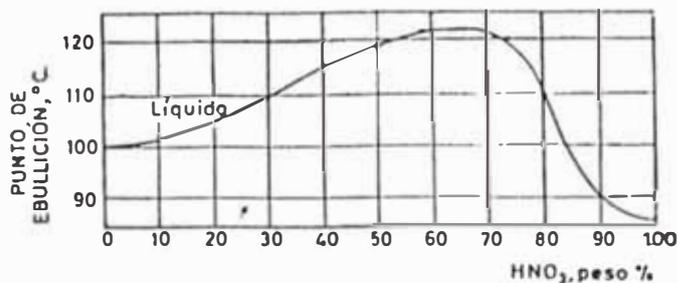


Fig. 4 Curvas de composición y punto de ebullición de mezclas de  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  a 760 mm.

### c. Desarrollo de la reacción

La reacción se desarrolla teniendo en consideración lo especificado en el cuadro 3.

Cuadro 3

ELEMENTOS	OBSERVACION
Pb	100g, pequeños trozos de 0.5 cm <sup>2</sup> aproximadamente.
$\text{HNO}_3$	80 ml, $d=1.416-1.424 \text{ g/cm}^3$
$\text{H}_2\text{O}$	115 ml, desionizada
Temperatura de operación	75-80°C
Agitación	Constante, se recomienda paletas con revestimiento de teflón.
Reactor	Vaso Pyrex, 1 lt.

### d. Cuadro de rendimiento

Cuadro 4

TIPO DE $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	PESO PLOMO (g)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ TEORICO (g)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ EXPERIM. (g)	RENDIM. (%)
Para la obtención de $\text{PbO}_2$	200.3817	320.3070	317.7237	99.2
Como producto de calidad reactivo	100.0268	159.8913	107.8593	67.4

En el caso de mayor rendimiento, el producto fue secado sobre el mismo reactor a una temperatura de 90 a 100°C, suficiente (Fig. 4) para evaporar los restos de ácido. En el segundo caso, el bajo rendimiento, se atribuye la elevada solubilidad del producto (Fig. 1), aún cuando para el proceso de lavado se ha utilizado agua entre 2 y 3°C.

### **II.3 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DEL $Pb(NO_3)_2$ OBTENIDO**

#### **II.3.1 Caracterización por espectroscopia infrarroja**

##### **a. Procedimiento:**

En este caso se ha descartado la técnica del comprimido con KBr, debido a que las interacciones del anión bromuro con el  $Pb(NO_3)_2$  pueden falsear el espectro [10]. Se ha optado por la técnica de la pasta procediéndose del modo siguiente: Se toman aproximadamente 20 mg de la muestra y se mezclan con 4 gotas de nujol<sup>(†)</sup> espectroscópico en un mortero de ágata limpio y seco. Debe lograrse una consistencia pastosa, sin grumos y con la fluidez suficiente para formar una película homogénea sobre una ventana de KCl.

(†) El nujol o parafina líquida tiende a absorber agua. (Anexo V).

b. Resultados:

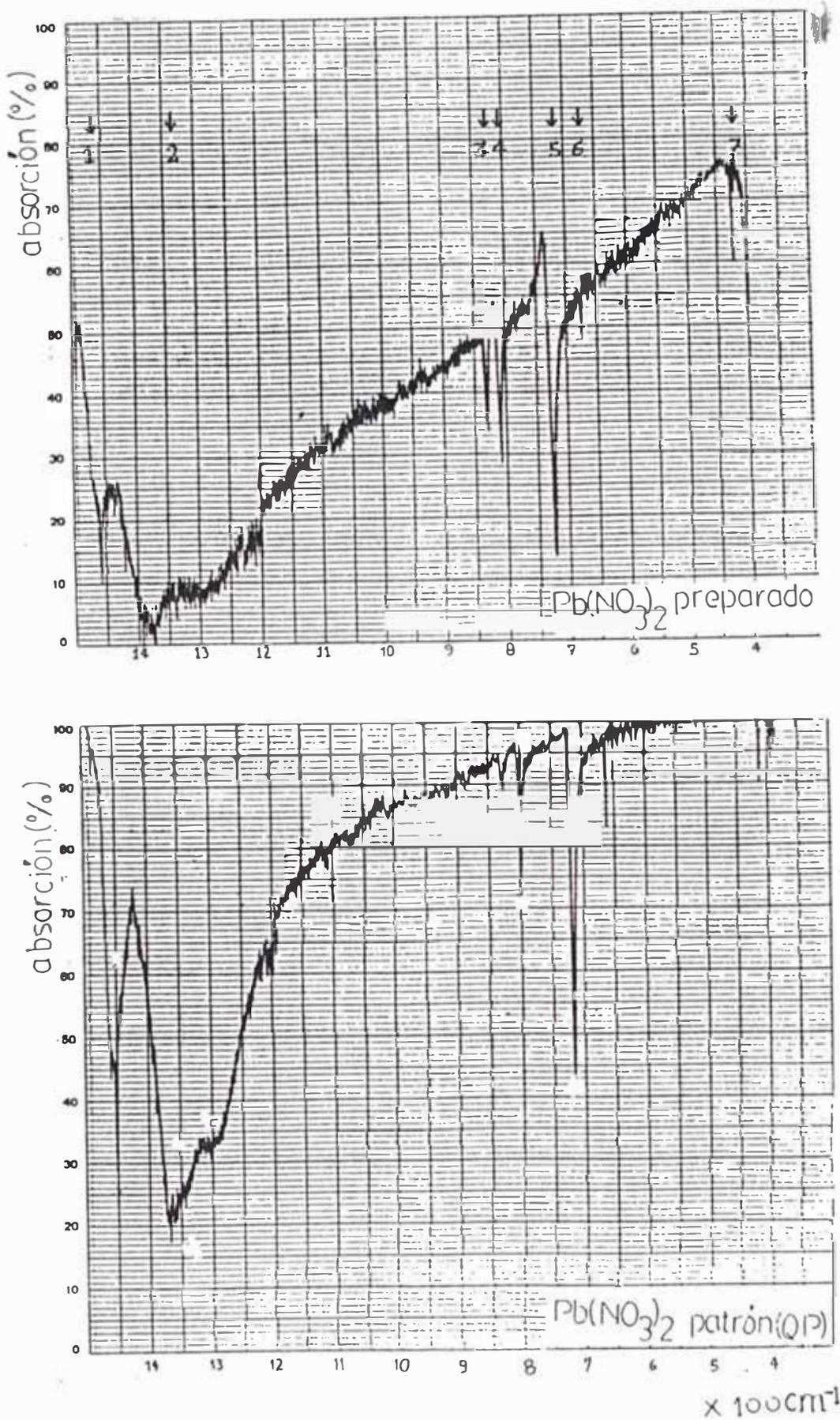


Fig. Espectros infrarrojo, obtenidos con un equipo SPECORD 75 IR, del  $Pb(NO_3)_2$  preparado en el laboratorio, frente a un patrón de la misma sustancia. Obsérvese la notable coincidencia.

c. Análisis de los espectros infrarrojos:

El análisis consiste en la comparación de los espectros de la muestra, obtenidos en un equipo ESPECORD 75 IR, del  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  preparado en el laboratorio y la de un patrón de la misma sustancia químicamente pura. Asociando a cada pico el número de onda que caracterizan a los modos vibracionales de la molécula. (véase la fig.5)

1. Picos en el espectro IR del  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  preparado

Cuadro 5

NUMERO DE PICOS	UBICACION (mm)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	OBSERVACION
1	5.5	1463.3	Pico del nujol
2(banda)	15-35	1400-1266.67	pico $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
3	99.8	834.67	probable pico de $\text{H}_2\text{O}$
4	103.0	813.3	pico $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
5	115.5	730.0	pico $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
6	123.0	680.0	probable pico de $\text{H}_2\text{O}$
7	161.0	426.7	probable pico de $\text{H}_2\text{O}$

2. Picos en el espectro IR del  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  patrón (Q.P.):

Cuadro 6

NUMERO DE PICOS	UBICACION (mm)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	OBSERVACION
1	6.0	1460.0	Pico del nujol
2(banda)	18.5-22.0	1376-1313.3	pico del $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
3	99.5	836.7	probable pico del $\text{H}_2\text{O}$
4	103.5	810.0	pico del $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
5	116.0	726.67	pico del $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
6	124.0	673.33	probable pico del $\text{H}_2\text{O}$
7	162.0	420.0	probable pico del $\text{H}_2\text{O}$

La concordancia de los espectros IR de la muestra preparada y del patrón de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Q.P.) confirman la idéntica naturaleza química de las sustancias.

Cuadro comparativo de los picos encontrados y de los indicados en la bibliografía [11] para el  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Cuadro 7

PICO	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [11]	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ SINTETIZADO	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Q.P.
$\nu_1$	1400-1310	1400-1266.70	1376-1313.3
$\nu_2$	1018	no encontrado	no encontrado
$\nu_3$	807,831	813.3	810.0
$\nu_4$	723	730.0	726.7
Otros	—	836.71 673.3 420.0	834.7 680.0 426.6

Es preciso indicar que no se ha observado, en ninguno de los espectros de las dos muestras de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  el pico a ( $1018 \text{ cm}^{-1}$ ) previstos por la literatura [11]. Los picos extras corresponden probablemente al agua.

### II.3.2 Caracterización por difracción de rayos X

#### a. Procedimiento:

Las muestras de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  se redujeron a polvo fino (<200 mallas) para luego proceder a la obtención de los espectros de rayos-x correspondientes en un difractómetro TUR-M62, en las condiciones de operación indicadas en el cuadro 8.

#### b. Resultados:

Los patrones de difracción obtenidos se muestran en la Fig. 6.

Nº MUESTRA	SUSTANCIA	BARRIDO	ESCALA	RADIACION
1	supuesto $Pb(NO_3)_2$ Preparado	$7^\circ - 34^\circ$	$1^\circ = 2\text{cm}$	Co $K\alpha$
2	$Pb(NO_3)_2$ Q.P.	$8^\circ - 40^\circ$	$1^\circ = 1\text{cm}$	Co $K\alpha$

Co  $K\alpha$ :  $\lambda = 1,7899 \text{ \AA}$

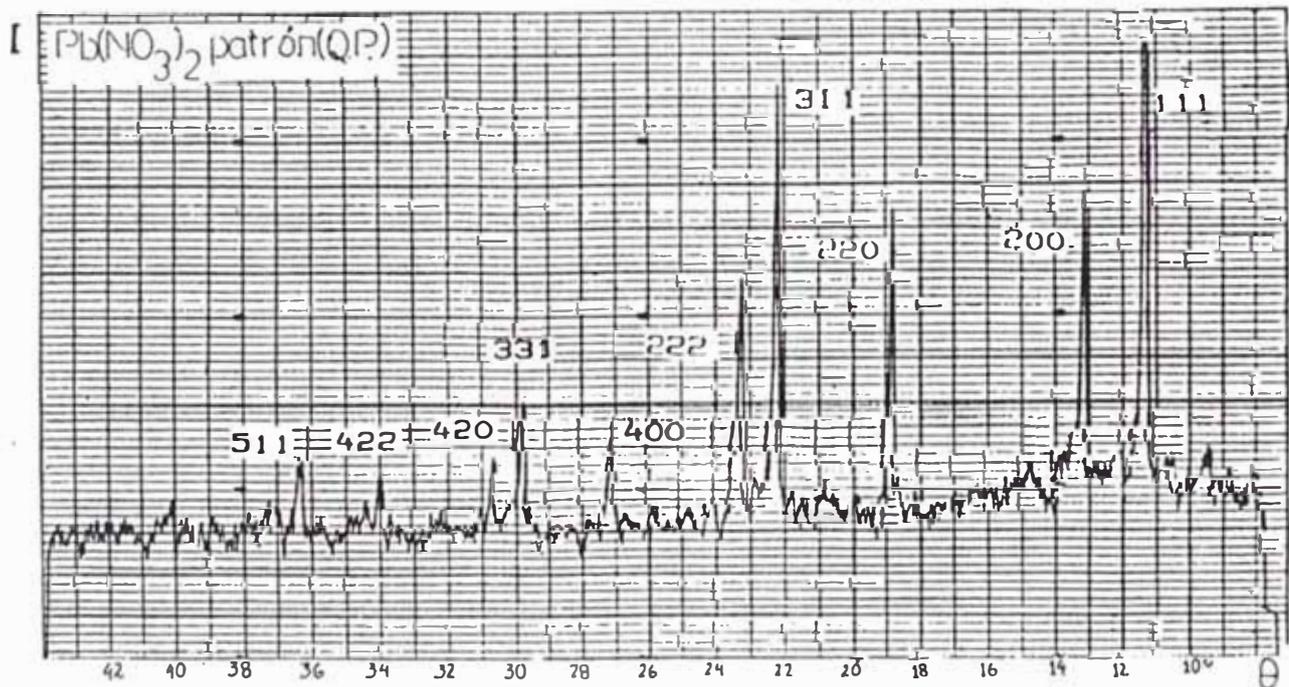
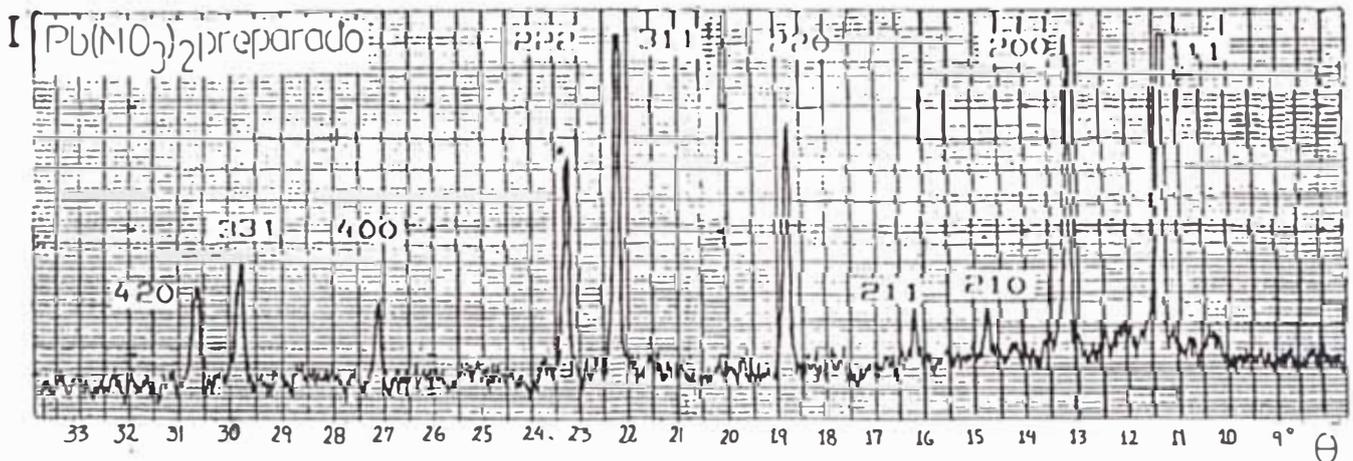


Fig. 6 Difractogramas de rayos-x, obtenidos en un equipo TUR-M62, correspondientes a las muestras de  $Pb(NO_3)_2$  preparado y del patrón (Q.P.).

c. Análisis de los espectros de rayos X obtenidos:

El análisis consiste en la comparación de las distancias interplanares calculadas según la ley de Bragg ( $d \sin \theta = n\lambda$ ), para los patrones de difracción obtenidos, con los indicados en la literatura, (cuadro 10), [12].

1. Patrón de difracción del  $Pb(NO_3)_2$  Q.P.

Cuadro 9

NUMERO DE PICO	UBICACION (cm)	$\theta$ (grad.cen.)	d(Å)	hkl
1	3.3	11.3	4.5648	111
2	5.1	13.1	3.9464	200
3	10.75	18.75	2.7826	220
4	14.1	22.1	2.3774	311
5	15.2	23.2	2.2705	222
6	19.1	27.1	1.9635	400
7	21.65	29.65	1.8081	331
8	22.5	30.5	1.7623	420
9	25.85	33.85	1.6058	422
10	28.20	36.20	1.5145	511

Las distancias interplanares tabuladas en este cuadro son coincidentes con las mostradas en el cuadro 10 que corresponden al  $Pb(NO_3)_2$ .

Distancias interplanares (d) correspondientes a  
 $Pb(NO_3)_2$  [12]

Cuadro 10

d	4.54	2.37	2.78	4.54	$Pb(NO_3)_2$						
I/I <sub>1</sub>	100	76	40	100	LEAD NITRATE	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
Rad. CuK $\alpha$	λ 1.5405		Filter Ni			4.54	100	111	1.0895	4	640
IMA	Cut off		Coll.			3.929	35	200	1.0499	4	642
I/I <sub>1</sub>	DIFFRACTOMETER		d corr. obs?			3.514	8	210	1.0228	6	731
Ref.	SWANSON ET AL., RES CIRCULAR 539 VOL 7(1951)					3.208	6	211	0.9820	<1	800
						2.778	40	220	.9598	2	733
System	Cubic		S.G. P43 (205)			2.370	70	311	.9527	4	820
a	7.8568	b	A	C		2.268	40	222	.9259	4	822
Ref. Ibid.			Z 4			1.964	12	400	.9071	4	751
						1.802	25	331	.9012	2	662
						1.757	18	420	.8783	2	840
λ	1.780	n = 8	f y	Sign		1.604	14	422	.8623	4	911
ZV	D <sub>24,54</sub>	mp	Color	COLORLESS		1.512	12	511	.8571	2	842
Ref. Ibid.						1.389	8	440	.8375	2	664
						1.328	12	531	.8236	2	931
SAMPLE FROM JOHNSON, MATTHEY AND CO LTD.						1.309	8	600	.8019	2	844
SPECT. ANAL. ± 0.001 % Ca, Na ± 0.0001 %						1.242	4	620	.7897	2	933
Fe, Al, Cu, Mo.						1.1980	6	533	.7857	2	10.0.0
X-RAY PATTERN AT 25°C.						1.1844	4	622			
						1.1341	2	444			
						1.1001	4	711			

## 2. Patrón de difracción del $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sintetizado:

Cuadro 11

NUMERO DE PICO	UBICACION (cm)	(GRAD. CEN.)	d(Å)	hKl
1	6.69	11.345	4.5469	111
2	11.3	13.650	3.7902	200
3	13.54	14.770	3.5085	210
4	16.45	16.225	3.2012	211
5	21.6	18.800	2.7755	220
6	28.4	22.200	2.3673	311
7	30.49	23.245	2.2664	222
8	38.09	27.045	1.9672	400
9	43.49	29.745	1.8028	331
10	45.19	30.595	1.7574	420

Del mismo modo, las distancias interplanares tabuladas en el cuadro 11 son coincidentes con las correspondientes al patrón del  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Q.P.). Por lo que la sustancia sintetizada es también  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , con una red cristalina cúbica.

Los difractogramas de rayos-X de las muestras de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  patrón y del preparado son coincidentes, excepto por los picos  $d_{210}$  y  $d_{211}$  de este último, los que aparecen como consecuencia de la diferente velocidad de barrido, sin embargo es preciso indicar que dichos picos son también propios de esta sustancia, tal como se puede verificar con los valores de las distancias interplanares del cuadro 10.

### II.4 RESULTADOS GENERALES SOBRE LA SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL NITRATO DE PLOMO

a. Los principales problemas de la síntesis del  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a partir de plomo y ácido nítrico, como son la pasivación del metal y la contaminación del producto por los gases nitrosos generados en abundancia y la posibilidad de obtener el compuesto  $\text{Pb}(\text{NO}_3)(\text{OH})$ , quedaron solucionados al realizar el tratamiento previo de las virutas del metal, al utilizar una solución de  $\text{HNO}_3$  (cantidad en exceso) de la temperatura de ebullición más elevada y al realizar el proceso con una permanente y vigorosa

agitación. Obteniéndose rendimientos del 67.4% para el  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  de calidad reactivo y de 99.2% para el  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  destinado a la electrosíntesis del  $\text{PbO}_2$ .

b. La caracterización por espectroscopía infrarroja demuestra que el compuesto sintetizado corresponde al  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  cuyo espectro es plenamente coincidente con el espectro de la sal patrón. No se encontraron evidencias de la presencia de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)(\text{OH})$ .

c. La caracterización por difracción de rayos X, revela también que el compuesto es el  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , con una estructura cristalina cúbica. Para discernir el tipo de red de Bravais correspondiente se han comparado las distancias interplanares de los máximos de difracción encontrándose que la red es cúbica de cara centrada.

Muestra sintetizada:

$$d_{200} : d_{220} : d_{111} = 3.7902 : 2.7755 : 4.5469$$

$$d_{200} : d_{220} : d_{111} = 0.5 : 0.3661 : 0.5998$$

Muestra patrón:

$$d_{200} : d_{220} : d_{111} = 3.9464 : 2.7826 : 4.5648$$

$$d_{200} : d_{220} : d_{111} = 0.5 : 0.3525 : 0.5783$$

Estas relaciones pertenecen al sistema cúbico de caras centradas, en donde:

$$d_{200} : d_{220} : d_{111} = 1/2 : 1/2\sqrt{2} : 1/\sqrt{3}$$

Finalmente usando la ecuación (7), se obtienen los parámetros de red mostrados en el cuadro 12.

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + L^2)^{1/2} \quad (7)$$

Cuadro 12

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	PARÁMETRO DE RED (Å)
Químicamente puro (patrón)	7.8831
Sintetizado	7.8595
Referencia bibliográfica	7.8568

# CAPITULO III

## ESTABLECIMIENTO DE LA COMPOSICION QUIMICA DEL ELECTROLITO

### III.1 CONDICIONES GENERALES PARA LA FORMULACION DEL ELECTROLITO

El electrolito debe cumplir con las siguientes condiciones:

- a. Obviamente, debe contener la especie electroactiva  $Pb^{+2}$ ; debiendo estar ausentes otros iones metálicos reducibles como el  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  etc, u oxidables conjuntamente con el ión  $Pb^{+2}$ , como el  $Mn^{+2}$  y  $Co^{+2}$ . En muchos casos el crecimiento dendrítico (Fig.23) del depósito metálico o su desprendimiento por la generación de hidrógeno ocasionan el corto circuito de los electrodos.
- b. Debe poseer una buena conductividad a fin de no originar caídas de tensión considerables.
- c. La agresividad química del medio debe ser compatible con los materiales electródicos utilizados.
- d. Debe contener la cantidad necesaria del ácido adecuado para evitar la reducción simultánea de la especie electroactiva.

Tomando en consideración las condiciones indicadas antes, se ha elegido al ácido nítrico como el más adecuado. El sistema  $Pb(NO_3)_2$   $HNO_3$ , debido al efecto del ión común, tiene una agresividad química disminuida, y además el  $HNO_3$  tiene la posibilidad de actuar como despolarizante catódico, mediante la reacción indicada en la ec. (3).

### III.2 FORMULACIONES QUIMICAS DEL ELECTROLITO Y SUS EVALUACIONES DIRECTAS EN LA ELECTROSINTESIS DEL $PbO_2$

#### III.2.1 Criterios de formulación

La composición química básica del electrolito quedó establecida de manera general, con la selección de  $Pb(NO_3)_2$  y  $HNO_3$  cuyas cantidades precisas formularemos en esta parte.

En muchos procesos electroquímicos la temperatura del electrolito se mantiene por encima de la temperatura del

ambiente con la finalidad de lograr principalmente, un incremento en la conductividad del medio que implique el mayor rendimiento farádico del proceso. En base a este criterio, la formulación básica del electrolito sería en principio la de una concentración de la sal correspondiente a la máxima solubilidad a unos 70°C, sin embargo la posterior acidificación del medio con HNO<sub>3</sub>, provocará por efecto del ión común, alteraciones en la solubilidad del Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, que son necesarias conocer.

Los cuadros N°13 y 14 muestran los resultados experimentales de dichas alteraciones.

Alteraciones de la máxima solubilidad del Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 20°C (Cuadro 13) y a 70°C (cuadro 14) con la adición de HNO<sub>3</sub>

Cuadro 13

N° ENSAYO	VOLUMEN (ml) Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.35 g/ml	VOLUMEN (ml) HNO <sub>3</sub> 15N	HNO <sub>3</sub> 15N % (v/v)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> FRECIPITADO (g)	SOLUBILIDAD Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mol/l)
1	10.00	0.00	0.00	0.00	1.0566
2	9.60	0.40	4.00	0.00	1.0566
3	9.50	0.50	5.00	0.5862	0.8797
4	9.20	0.80	8.00	1.2332	0.6844
5	9.00	1.00	10.00	1.7700	0.5223
6	8.00	2.00	20.00	2.6958	0.2428

Cuadro 14

N° ENSAYO	VOLUMEN (ml) Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.47 g/ml	VOLUMEN (ml) HNO <sub>3</sub> 15	HNO <sub>3</sub> 15N % (v/v)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> FRECIPITADO (g)	SOLUBILIDAD Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mol/l)
1	10.00	0.00	0.00	0.00	1.4189
2	9.20	0.80	8.00	0.00	1.4189
3	9.00	1.00	10.00	0.00	0.4189
4	8.00	2.00	20.00	2.49	0.6672
5	7.00	3.00	30.00	4.50	0.0604

Las concentraciones de 0.35 g/ml y 0.47 g/ml corresponden a la máxima solubilidad de la sal a 20°C y 70°C respectivamente. Los valores indicados en la 6ta. columna de cada cuadro son aproximados.

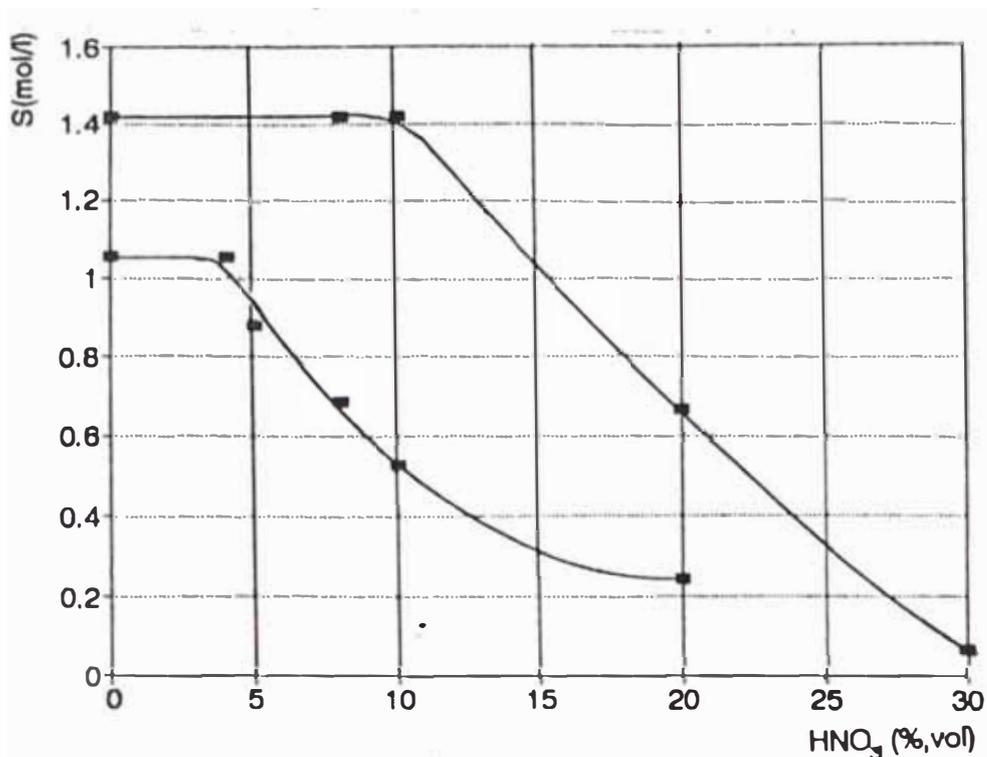


Fig. 7 Curvas de alteración de la solubilidad del  $Pb(NO_3)_2$  a  $20^\circ C$  (A) y a  $70^\circ C$  (B), con la adición de  $HNO_3$  15N.

### III.2.2 Formulaciones y evaluaciones electroquímicas

Las curvas A y B (Fig.7) presentan una meseta entre 0-5% y 0-10% de  $HNO_3$  respectivamente región en la que las solubilidades máximas a las temperaturas indicadas permanece prácticamente invariable.

En base a este resultado se ha propuesto la siguiente formulación de partida:

#### a. Electrolito E-1

Cuadro 15

COMPONENTES	CANTIDAD
$Pb(NO_3)_2$	47 g
$HNO_3$ ( $d=1.416 \text{ g/cm}^3$ )	10 ml
$H_2O$	90 ml

La precipitación de la sal no tendrá lugar, siempre que la temperatura del electrolito se mantenga a  $70^\circ C$  y el contenido de  $HNO_3$  ( $d=1.416 \text{ g/cm}^3$ ) no sea mayor al 10% (v/v).

#### Evaluación del electrolito E-1

Los resultados del ensayo N°1 (capítulo V) para la electrosíntesis del  $PbO_2$  realizados con el electrolito de

formulación E-1 demuestran que la generación excesiva de oxígeno evita la formación del  $PbO_2$  y provoque al deterioro prematuro del ánodo, fenómenos que se han atribuido al contenido de ácido en el medio, el que actúa catalizando la formación de dicho gas.

En consecuencia se ha propuesto una segunda formulación (E-2) de menor contenido de  $HNO_3$ .

b. Electrolito E-2

Cuadro 16

COMPONENTES	CANTIDAD
$Pb(NO_3)_2$	47 g
$HNO_3$ ( $d=1.416 \text{ g/cm}^3$ )	7 ml
$H_2O$	93 ml

Con esta formulación no se originan precipitaciones de la sal, aún cuando la temperatura del electrolito es inferior a los  $70^\circ C$ .

Evaluación del electrolito E-2

Los resultados del ensayo II (capítulo V) indican que con esta formulación es posible obtener el producto buscado  $PbO_2$ , pero aún de manera simultánea a la generación del oxígeno, lo que implica un bajo rendimiento en la producción del óxido.

En la siguiente formulación se ha disminuido tanto el contenido del  $Pb(NO_3)_2$  como el de  $HNO_3$ . Las cantidades exactas se determinaron de manera análoga al procedimiento seguido para la formulación del electrolito E-1.

c. Electrolito E-3

Cuadro 17

COMPONENTES	CANTIDAD
$Pb(NO_3)_2$	35 g
$HNO_3$ ( $d=1.416 \text{ g/cm}^3$ )	4 ml
$H_2O$	96 ml

De igual manera, la cantidad de  $HNO_3$  presente en esta formulación es la máxima permitida a  $20^\circ C$  sin que tenga lugar la precipitación de la sal.

Evaluación del electrolito E-3

Con esta formulación se han realizado los ensayos III y IV del capítulo V, cuyos resultados indicaron lo siguiente:

Ensayo III: Que el electrolito E-3, entre 20-25°C proporcionan las condiciones necesarias para la electrosíntesis del PbO<sub>2</sub> con buen rendimiento, debido a que la generación de oxígeno se atenúa. Sin embargo la velocidad de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, tal como lo predice la ecuación (8)

$$\bar{I} = 2FK_1 C_{H_2O} \cdot (1-\theta) e^{BFA\phi/RT} \quad (8)$$

disminuye con el descenso de la concentración de la especie H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, lo que da lugar a la formación de plomo en este electrodo originando los problemas mencionados al inicio de este capítulo.

Ensayo IV: Que el ensayo con electrolito E-3 entre 40-80°C evita la reducción del plomo. Sin embargo la primera dificultad de esta formulación es la de originar depósitos de PbO<sub>2</sub> con fuerte adherencia al sustrato, siendo necesario el calentamiento para poder retirar el producto, procedimiento que provocaría el deterioro del material anódico en corto plazo.

Es conocido el uso de aditivos orgánicos e inorgánicos con la finalidad de alterar la naturaleza de los depósitos electródicos. En el presente trabajo se ensayaron algunos aditivos, cuyos resultados se resumen a continuación:

Cuadro 18

ADITIVO	EFEECTO
Goma de tragacanto 0.9% (w/v)	Actúa principalmente sobre el cátodo produciendo un depósito de plomo-esponja <sup>(*)</sup> .
Urea 0.9%(w/v)	El depósito de PbO <sub>2</sub> es adherente y poroso

Nota: La composición del electrolito usado en estos ensayos no corresponden a las formuladas en esta sección.

El reemplazo de los ánodos de grafito por los de grafito-PbO<sub>2</sub> con un valor de la sobretensión de oxígeno que excede al potencial para el depósito de PbO<sub>2</sub> y las mejores propiedades mecánicas de este electrodo nos permiten ahora, formular un electrolito de composición química similar a E-2 excepto por la disminución en el contenido de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, lo que permite

(\*) Esta característica del depósito de plomo puede tener importancia industrial.

disminuir la temperatura de operación. La presencia del agente de adición  $\text{KClO}_3$  evitará la fuerte adherencia del producto al electrodo grafito- $\text{PbO}_2$ .

d. Electrolito E-4

Cuadro 19

COMPONENTES	CANTIDAD
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	41 g
$\text{HNO}_3$ (d=1.416 g/cm <sup>3</sup> )	7 ml
$\text{KClO}_3$	1.65 g
$\text{H}_2\text{O}$	93 ml

Siempre que la temperatura del electrolito no sea inferior a los  $55^\circ\text{C}$ , no se encontrará precipitación de la sal, cuando esto ocurra, los cristales del  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  no serán transparentes, sino blancos por la presencia del agente de adición  $\text{KClO}_3$ .

Evaluación del electrolito E-4

El resultado de los ensayos realizados con esta formulación entre  $55$  y  $60^\circ\text{C}$  indican que solo es adecuado para la producción de  $\text{PbO}_2$  con el ánodo de grafito  $\text{PbO}_2$ . El depósito obtenido es quebradizo, fácilmente retirable, sin provocar el deterioro del electrodo.

La cantidad del aditivo  $\text{KClO}_3$  no produce contaminación apreciable en el producto final tal como se deduce de los espectros de rayos X del óxido obtenido.

### III.3 RESULTADOS GENERALES SOBRE EL ESTABLECIMIENTO DE LA COMPOSICION QUIMICA DEL ELECTROLITO

La composición química del electrolito para la electrosíntesis del  $PbO_2$  con ánodos de grafito recubiertos con una capa permanente del mismo óxido, se ha establecido con la siguiente formulación, (E-4):

Cuadro 19

COMPONENTES	CANTIDAD
$Pb(NO_3)_2$	41 g
$HNO_3$ (d=1.416 g/cm <sup>3</sup> )	7 ml
$KClO_3$	1.65 g
$H_2O$	93 ml

Algunas de sus propiedades son la de tener un bajo valor deresistencia específica, 0.58  $\Omega \cdot cm$  la de requerir una temperatura de operación de unos 55°C. En el capítulo VI se indican otras propiedades de este medio.

# CAPITULO IV

## SELECCION DEL CATODO ADECUADO MEDIANTE EL PROCEDIMIENTO ELECTROQUIMICO

### IV.1 El acero inoxidable como cátodo

Se conocen diversos tipos de aceros inoxidables, destacando entre ellos el acero amorfo (ejemplo: Metglass, Fe40, Ni38, B18, Mo4) por su menor velocidad de corrosión respecto de los aceros policristalinos (ejemplo: ASSAB-8416, 3.72% Ni, 0.29 Mo, 0.23C, 0.15 Mn 0.02Si) [13]

Nuestra industria metalúrgica aún no produce las variedades de aceros mencionados, **sin embargo el mercado nacional los ofrece** aunque con algunas limitaciones.

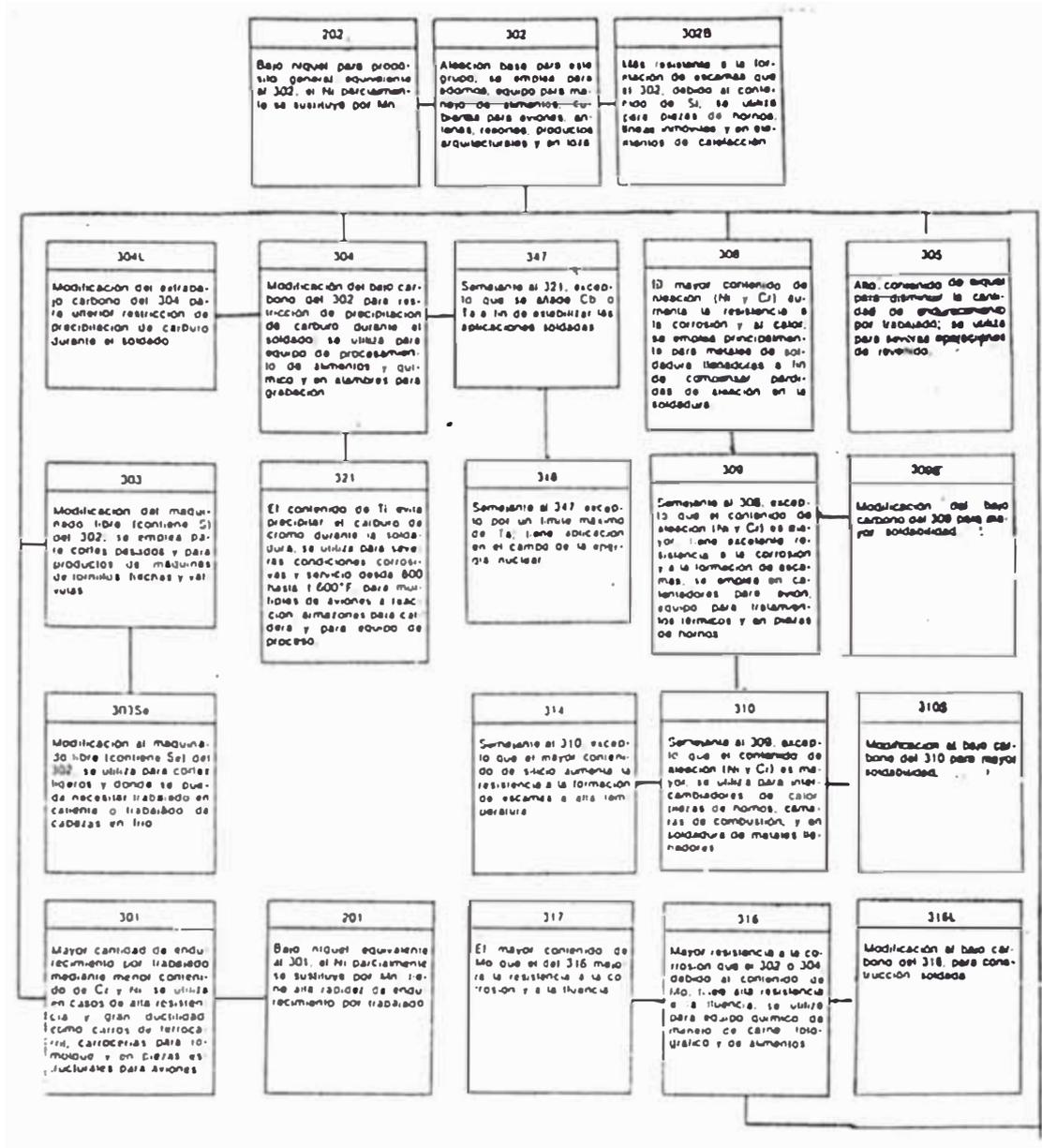
En este trabajo, se ha pensado que algún tipo de acero inoxidable policristalino podría actuar satisfactoriamente como cátodo, debido a que sobre este electrodo no tienen lugar reacciones electroquímicas con pérdidas de electrones por parte del metal (oxidación) y la agresividad química del electrolito no es elevada.

Por ello en esta sección se presentan los resultados de la evaluación de la velocidad de corrosión por el método electroquímico, sobre la variedad de aceros inoxidables policristalinos seleccionados (AISI 431, AISI 316L y AISI 304L) con la finalidad de establecer el tipo de acero adecuado para la elaboración del cátodo destinado a la electrosíntesis del  $PbO_2$ .

### IV.2 SELECCION PRIMARIA DEL TIPO DE ACERO INOXIDABLE

Se ha realizado una selección primaria (gruesa) atendiendo al concepto de que dentro de la clasificación de los aceros inoxidables en martensíticos, ferríticos y austeníticos, son estos últimos los que poseen una mayor resistencia a la corrosión. [14]

Cuadro 20



Es preciso indicar que la resistencia a la corrosión de las calidades indicadas con el diagrama del cuadro 20, son referenciales dependiendo finalmente de la naturaleza química del electrolito utilizado.

literatura especializada en la selección de la calidad de acero adecuado según la naturaleza química del medio [15], [16] nos permitieron seleccionar, para el electrolito de la composición química E-4 (cuadro 19), donde la especie activa es el  $\text{HNO}_3$  de concentración 1.05N, las siguientes calidades:

CALIDAD	ESTRUCTURA
AISI 304L	Austenítica
AISI 316L	Austenítica
AISI 431	Martensítica

La calidad AISI 431 se ha considerado de manera adicional solo por curiosidad científica, la literatura [15] no lo recomienda.

#### **IV.3 SELECCION ESPECIFICA MEDIANTE EL METODO ELECTROQUIMICO PARA LA DETERMINACION DE LAS VELOCIDADES DE CORROSION**

No es el objetivo de esta parte del trabajo, realizar un estudio integral sobre la cinética de corrosión de los materiales seleccionados, si no el de establecer sus velocidades de corrosión por los métodos electroquímicos de la resistencia a la polarización y de Tafel, escogidos por su elevada sensibilidad y rapidez frente al método gravimétrico.

Lo concerniente a la ecuación, sobre la cual se basan estas técnicas (Ecuación Butler-Volmer), al uso de tres electrodos y al empleo del capilar de Luggin se trataron en el anexo VIII.

##### **IV.3.1 Requerimientos previos para la evaluación de las velocidades de corrosión**

###### **a. Preparación de las probetas:**

La finalidad de contar con estas probetas, es la de lograr exponer un área determinada del material, así como la de aislar las conexiones externas de este con el electrolito de ensayo.

Las operaciones de cortado y pulido al espejo se realizan en frío, con la finalidad de no provocar modificaciones estructurales como consecuencia de las altas temperaturas desarrolladas durante dichos procesos.

La resina utilizada para el empotramiento es inerte a la agresividad química del electrolito.

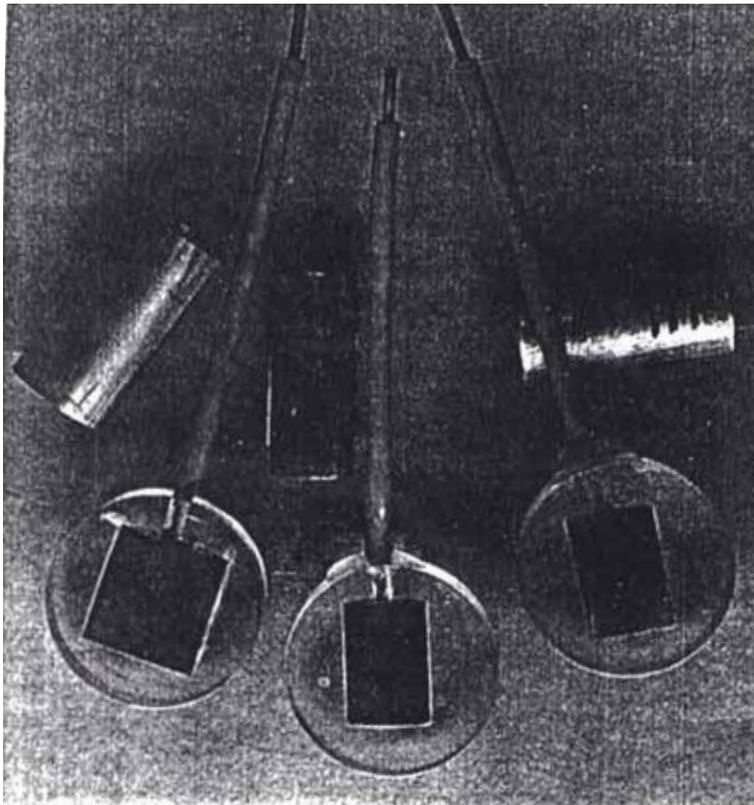


Fig. 8 Probetas de acero inoxidable, empotradas en resina polyester termoestable.  
(Anexo VI).

b. Electrodos:

Se utilizaron los siguientes:

Electrodo de trabajo (E.T.)	:	Probeta del acero inoxidable seleccionada
Electrodo auxiliar (E.A.)	:	Platino
Electrodo de referencia (E.R.)	:	E.C.S. - Capilar de Luggin (E.C.S., $dE/dT = -0.67 \text{ mV}/^\circ\text{K}$ )

El capilar de Luggin consiste en un tubo de vidrio con un extremo curvo capilar, en cuyo interior se coloca agar en KCl y una vez solidificado se le añade un sobrenadante de la misma concentración de la sal utilizada, finalmente sobre esta solución se introduce el extremo del electrodo de referencia. (Anexo VII).

c. Electrolito:

Las mediciones se han realizado teniendo en consideración como base la composición química del electrolito E-4 (Cuadro 19):

COMPONENTES	CANTIDAD
$Pb(NO_3)_2$	41 g
$HNO_3$ ( $d=1.42 \text{ g/cm}^3$ )	7 ml
$KClO_3$	1.65 g
$H_2O$	93 ml

La temperatura del mismo se mantuvo a  $55.00^\circ\text{C}$  logrado con ayuda de un ultratermostato con la finalidad de evitar valores oscilantes del potencial del electrodo de referencia y no provocar alteraciones en el proceso electródico que se investiga.

#### IV.3.2 Disposición y calibración de los instrumentos

##### a. Disposición:

La disposición básica es la mostrada en la fig.9 en la cual puede observarse la ubicación de los electrodos para efectos de esta medición, sin embargo pueden modificarse en el caso de utilizar luz láser para la inspección in situ de los cambios superficiales de la muestra en estudio o cuando se han de evaluar los potenciales de descomposición.

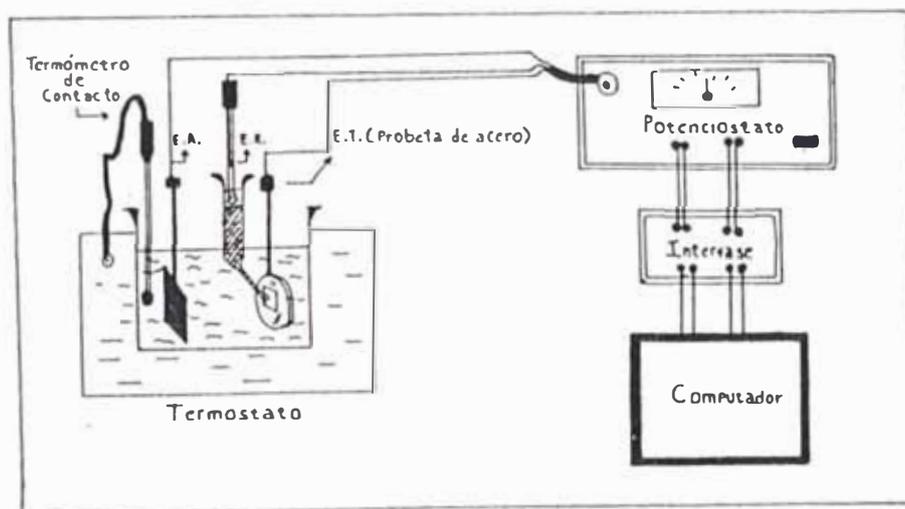


Fig. 9 Disposición básica de los instrumentos para la determinación de la velocidad de corrosión

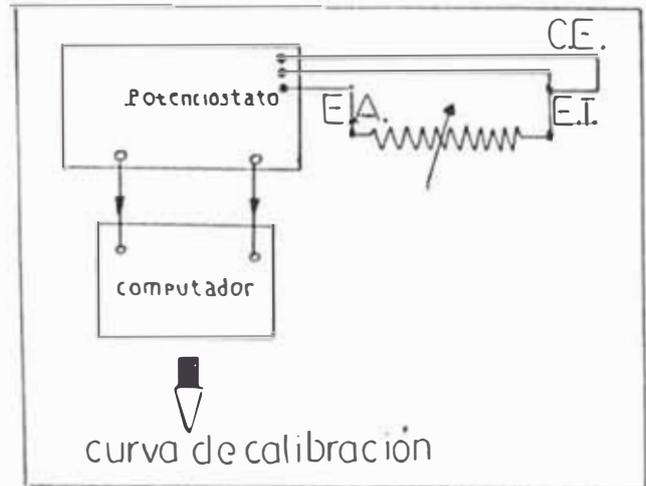
##### b. Calibración:

Tanto el potenciostato (Wenkin Model POS73) como el ultratermostato requieren de una calibración previa. Con el primer instrumento se ha procedido a la determinación de las curvas de calibración para el cálculo de la corriente. Los

resultados se muestran en el cuadro 22. Con respecto al ultratermostato, la calibración consiste en encontrar la posición correcta en el termómetro de contacto correspondiente a la temperatura deseada en el electrolito.

Cuadro 22

RANGO (mA)	CURVA DE CALIBRACION
0.1	$i(\text{mA}) = 0.0333 v^*$
0.3	= 0.1000
1.0	= 0.3333
3.0	= 1.1547
10.0	= 2.7248
30.0	= 11.0988
100.0	= 24.8756
300.0	= 97.0874
1.0A	= 188.6792



Calibración de la escala de corriente del potenciómetro según el rango seleccionado.

(\* )  $v$  : voltaje leído (voltios), correspondiente a la corriente de celda.

Fig. 10 Circuito empleado para la calibración.

### IV.3.3 Determinación de la gravedad específica ( $\rho$ ) de las muestras de acero seleccionadas.

Para expresar la velocidad de corrosión de las muestras en mm/año se precisan de los valores de  $\rho$ , los cuales se han determinado por el conocido método del picnómetro.

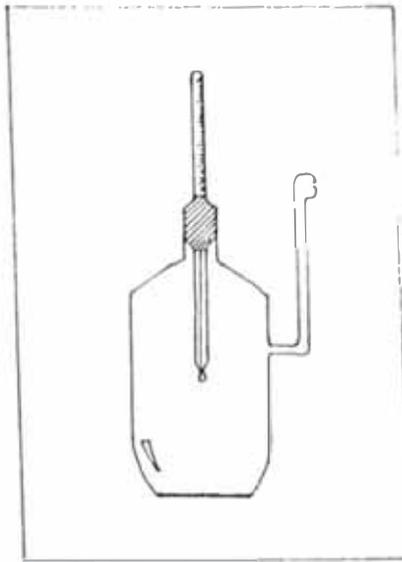


Fig. 11 Picnómetro utilizado en la determinación de las gravedades específicas.

Resultados:

Cuadro 23

ACERO INOXIDABLE	GRAVEDAD ESPECIFICA (g/cm <sup>3</sup> )
AISI 431	7.9154
AISI 304L	8.0599
AISI 316L	8.1596

#### IV.3.4 Procedimiento y resultados de las mediciones.

##### a. Procedimiento

Para la evaluación de la velocidad de corrosión de los materiales seleccionados, se ha procedido de acuerdo a la siguiente secuencia de mediciones:

1. Polarizaciones pequeñas alrededor del potencial de equilibrio (método de la resistencia a la polarización, R.P.).
2. Polarizaciones mayores alrededor del potencial de equilibrio (método de Tafel).
3. Polarizaciones cíclicas.

Los datos de corriente y sobrepotencial se obtuvieron directamente con el computador, gracias a la utilización de una interfase (INNOTECH, Fac. Ciencias (Física), Universidad Nacional de Ingeniería).

## b. Resultados

Los resultados, obtenidos con un potencióstato Wenkin Model Pos 73 ,se muestran en las páginas siguientes. Las condiciones de evaluación se indican al pie de cada serie de gráficos. Al respecto es necesario indicar lo siguiente:

1. Los valores de  $E(v)$  representan los sobrepotenciales impuestos por el potencióstato.
2. Las mediciones por los métodos indicados en a. se han realizado consecutivamente.
3. El tiempo indicado en dichos gráficos se refiere al momento en que se realizó la medición, contados a partir de la inmersión del electrodo.
4. La manera de encontrar los parámetros  $R_p$  (Resistencias de la interfase a la polarización) e  $I_o$ , se indican solo en uno de los gráficos de cada serie.

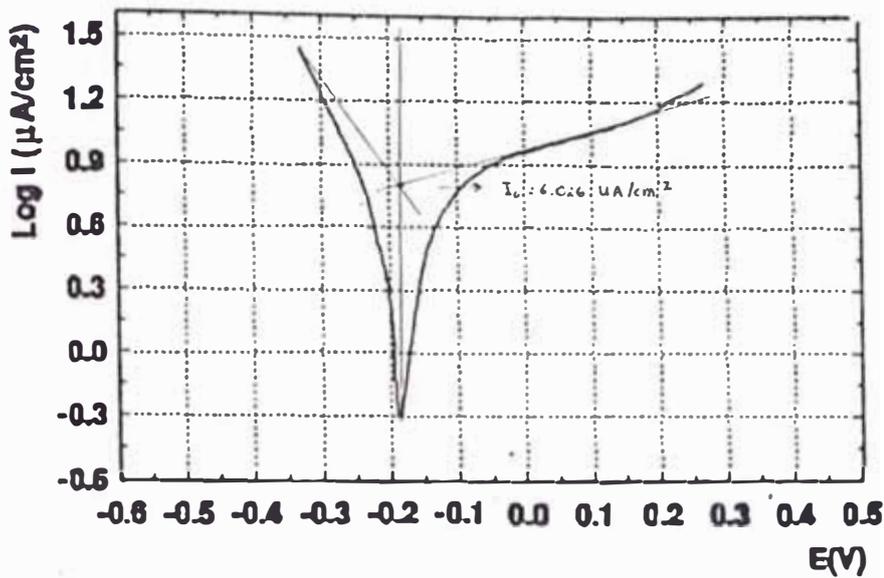


Fig. 19 Curvas de Tafel para la determinación de  $I_0$  para la probeta AISI 304L en  $\text{HNO}_3$  1N a  $55.00^\circ\text{C}$   
 E.R.:Calonel 0.1N, E.A.:Platino, Velocidad de barrido : 10 mV/s.

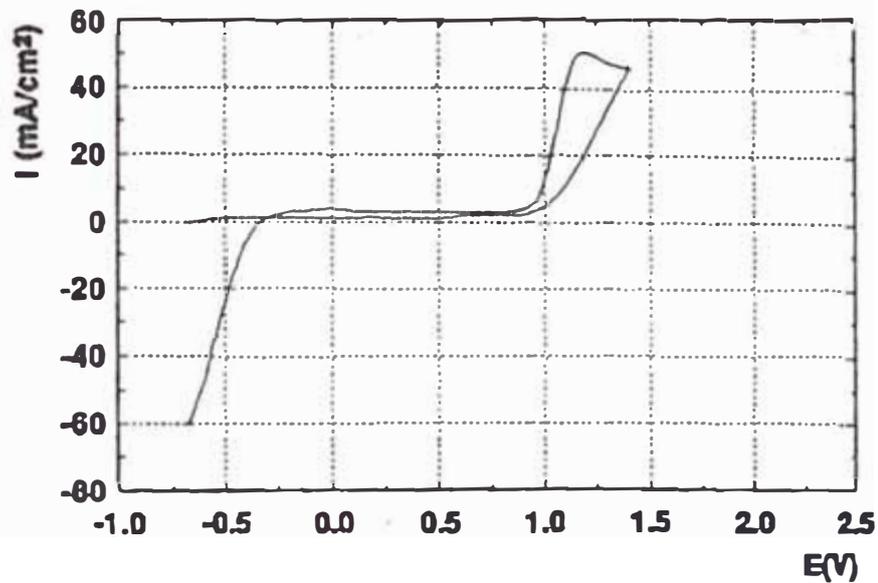


Fig. 20 Curvas de polarización cíclica de la probeta AISI 304L en  $\text{HNO}_3$  1N a  $55.00^\circ\text{C}$   
 E.R.:Calonel 0.1N, E.A.:Platino, Velocidad de barrido : 5 mV/s.

#### IV.4. Resultados generales de la selección del cátodo adecuado para la electrosíntesis del bioxido de plomo.

##### a. Cálculos:

Con los datos obtenidos de los gráficos de las figuras 14-22 y las fórmulas (9) y (10) las cuales son deducibles a partir de la ley de Faraday, se encontraron las velocidades de corrosión indicadas en el cuadro 24.

$$V(\text{g/m}^2\text{día}) = 8.954 \times 10^{-3} \cdot \text{eq-g} \cdot I_0(\mu\text{A/cm}^2) \quad (9)$$

$$V(\text{mm/año}) = V(\text{g/m}^2\text{día}) \cdot 0.365 \cdot \rho(\text{g/cm}^3) \quad (10)$$

Velocidades de corrosión de las probetas de acero inoxidable seleccionadas en HNO<sub>3</sub> 1N a 55.00°C.

Cuadro 24

ACERO INOX.	COMPOSICION QUIMICA	$\rho(\text{g/cm}^3)$	MASA ATOMICA PROMEDIO	VELOCIDAD DE CORROSION ( $\text{g/m}^2\text{día}$ )	VELOCIDAD DE CORROSION ( $\text{mm/año}$ )
AISI 431	C : 0.19 Cr : 15.9 Ni : 1.6 Mn : 0.40 Si : 0.25	7.9154	55.3404	0.0348	0.0016
AISI 316L	C : 0.03máx Si : 0.7 Mn : 1.1 Cr : 17.0 Mo : 2.2 Ni : 11.5	8.1596	56.2439	0.7456	0.0334
AISI 304L	C : 0.03máx Si : 0.7 Mn : 1.1 Cr : 18.5 Ni : 9.5	8.0599	55.1920	1.4890	0.0674

En el cuadro 24 se observa que la menor velocidad de corrosión corresponde al acero inoxidable de calidad AISI 431 sin embargo la velocidad del acero AISI 316L es también aceptable para el proceso de electrosíntesis que nos ocupa.

b. Análisis:

Los valores de la resistencia de la interfase metal-electrolito ( $R_p$ ) para las probetas de acero inoxidables estudiadas se resumen en el siguiente cuadro:

Variaciones de la resistencia de la interfase metal-electrolito con el tiempo. Para las probetas de acero inoxidable AISI 431, 316L y 304L.

Cuadro 25

ACERO	RESISTENCIA DE LA INTERFASE POR SUPERFICIE DE ELECTRODO (Rp) ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
AISI 431	Rp (t = 46 min) = 756000 Rp (t = 50 min) = 855310 Rp (t = 60 min) = 718750 Rp (t = 68 min) = 225022
AISI 316L	Rp (t = 40 min) = 3742 Rp (t = 45 min) = 15625
AISI 304L	Rp (t = 40 min) = 8022 Rp (t = 45 min) = 13965

Como se puede observar, el acero AISI 431 presenta variaciones suaves de los valores de Rp en el tiempo, mientras que en los aceros AISI 316L y AISI 304L las variaciones son bruscas pero con tendencia a incrementarse. Esto nos indica que el AISI 431 es un material estructuralmente más homogéneo que las dos restantes. Las variaciones bruscas de Rp se atribuyen al crecimiento de las corrientes de transferencia en los bordes de grano, que tiene lugar hasta el surgimiento de las capas pasivantes.

Los gráficos de polarización cíclica (Fig. 14, 17 y 20) permiten evaluar algunas de las propiedades del compuesto que corresponde al pico observado en la región de sobrepotenciales de 1 a 1.5V. El área encerrada por las curvas de barrido directo e inverso, representan la carga total involucrada con ambos procesos. El orden relativo encontrado para tales áreas es el siguiente:

$$A_{431} > A_{304L} \gg A_{316L}$$

lo cual indica que el compuesto correspondiente al pico del acero AISI 431 en la zona de potenciales indicados, presenta una mayor transferencia electrónica como consecuencia de su menor resistencia eléctrica respecto a los aceros AISI 304L y AISI 316L. Este hecho advierte sobre la mayor susceptibilidad del acero AISI 431, respecto a el acero AISI 316L cuando el efecto corrosivo es mas energético.

Este comportamiento se ha considerado en la elección del material para la elaboración del cátodo.

De acuerdo con los resultados de este breve estudio de corrosión, los aceros AISI 431 y AISI 316L resultan satisfactorios para la elaboración del cátodo.

Debido al mejor comportamiento exhibido por el acero AISI 316L a las polarizaciones anódicas extremas (fig. 17), se le ha elegido como material alternativo para la elaboración del cátodo destinado al proceso de electrosíntesis del bióxido de plomo.

# CAPITULO V

## SELECCION DEL ANODO PROPUESTO PARA LA ELECTROSINTESIS DEL BIOXIDO DE PLOMO

### V.1 OBJETIVO

El objetivo principal de esta parte del trabajo es el de encontrar un material de bajo costo, adecuado para funcionar como ánodo en el proceso de electrosíntesis del bióxido de plomo.

### V.2 CARACTERISTICAS ELECTRODICAS EVALUADAS

La selección del material anódico se ha realizado mediante la evaluación directa de su comportamiento en los ensayos de electrosíntesis del  $PbO_2$ , desarrollados en condiciones controladas. Principalmente se han evaluado los siguientes aspectos:

1. Estabilidad de material anódico propuesto a las elevadas densidades de corriente.
2. Comportamiento frente a la reacción secundaria de formación de oxígeno.
3. Evaluación de la naturaleza del depósito obtenido en lo que respecta a su pureza, rendimiento y facilidad para la separación del sustrato.

Los resultados de estos ensayos se indican resumidamente en las páginas siguientes:

### V.3 ENSAYOS DE ELECTROSINTESIS DEL BIOXIDO DE PLOMO.

#### V.3.1 Ensayo de electrosíntesis con ánodos de grafito

La elección del grafito como posible material anódico, obedece a la observación de la actividad industrial, como es el caso de la electrólisis del cloruro de sodio, en cuyo proceso se ha utilizado alguna variedad de grafito como ánodo para la generación de cloro. Por ello se ha pensado que este material puede ser utilizado en la síntesis electroquímica del óxido mencionado. Es más, los avances realizados en el proceso de obtención del grafito y la existencia de diversas calidades con diferentes propiedades físicas y mecánicas (Anexo VIII),

ofrecen aun mayores posibilidades de utilización de este material para los fines expuestos.

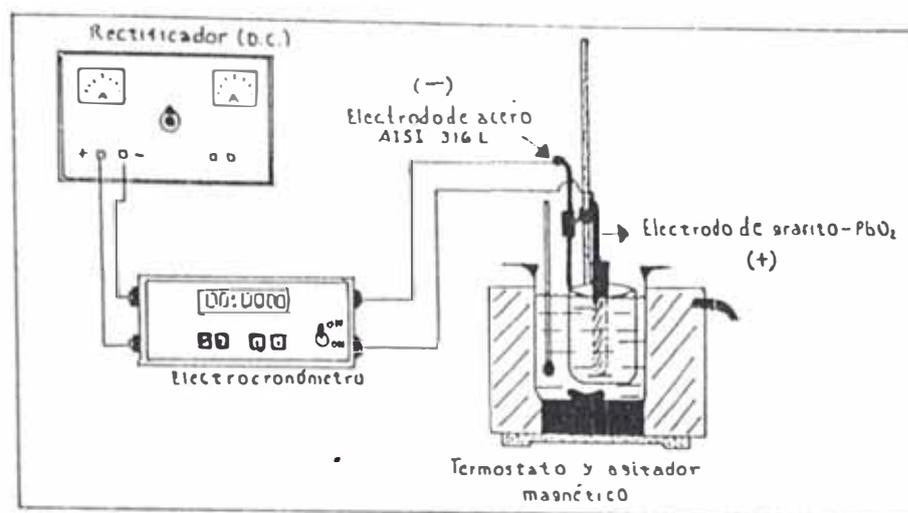


Fig. 21 Equipo básico utilizado para los ensayos de electro síntesis del bióxido de plomo. 1. Rectificador D.C., 2. Electrocronómetro <sup>(\*)</sup>, 3. Reactor, 4. Plancha de calentamiento con agitación magnética.

Nota: Los resultados de esta parte del trabajo estuvieron precedidos principalmente por dos tipos de dificultades, una de ellas es debido a la gran variedad de calidades de grafito existentes y la otra por tener que realizar el proceso de selección del material anódico en forma simultánea con la formulación de la composición química del electrolito. Sin embargo lo que se expone en este capítulo corresponde exclusivamente al tema de esta parte del escrito.

(\*) Consútese el Anexo IX

ENSAYO I

a. Resultados

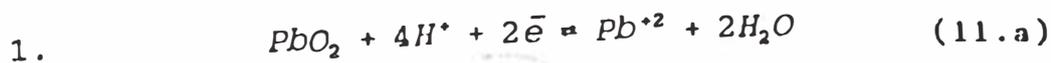
Cuadro 26

Vc (V)	ic (A)	Ia (A/dcm <sup>2</sup> )	FENOMENOS ELECTRODICOS
0.5	5x10 <sup>-4</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	Oxígeno adsorbido
1.0	1.5x10 <sup>-2</sup>	0.25	Hidrógeno adsorbido
1.5	0.1	0.1	No se reduce el ión Pb <sup>2+</sup>
2.0	0.24	2.4	Mayor desprendimiento de oxígeno que de hidrógeno
2.5	0.9	9.0	Desprendimiento abundante de oxígeno
2.8	1.4	14.0	Deterioro del grafito Ausencia de PbO <sub>2</sub>
Condiciones de operación: 1. Anodo : Grafito A-1 de 10 cm <sup>2</sup> 2. Cátodo : Acero inox. austenítico de 10 cm <sup>2</sup> 3. Electrolito : E-1 (cuadro 15) entre 70-80°C 4. L = 4.5 cm, te = 30 min			

b. Análisis

La principal razón de no haber obtenido el óxido buscado, es atribuible a la acidez del electrolito, que influye catalizando la generación de oxígeno, la que hace imposible, por el incremento brusco de la corriente, el posterior aumento del potencial de la celda para los efectos de lograr el depósito de PbO<sub>2</sub>.

Utilizando la ecuación de Nemst. se pueden estimar los potenciales anódicos reversibles para la generación de PbO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.



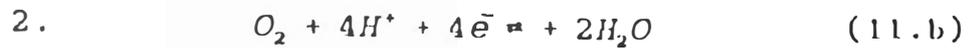
$$\text{a } 25^\circ\text{C}, E_1 = E^\circ_{(25^\circ\text{C})} = 1.46 \text{ v}$$

$$dE/dT = -0.238 \text{ mV}/^\circ\text{K}$$

$$\text{a } 75^\circ\text{C}, E_1 = E^\circ_{(75^\circ\text{C})} + (RT/nF) \text{Ln}([H^+]^4/[Pb^{+2}]),$$

$$pH = 1.11$$

$$E_1 = 1.2896 \text{ v}$$



$$\text{a } 25^\circ C, E_2 = E^\circ_{(25^\circ C)} = 1.229 \text{ v,}$$

$$dE/dT = -0.846 \text{ mV/}^\circ K$$

$$\text{a } 75^\circ C, E_2 = E^\circ_{(75^\circ C)} + (RT/nf) \ln[H^+]^4,$$

$$E_2 = 1.2896 \text{ v}$$

Este resultado indica que el depósito de  $PbO_2$  no ocurrirá a menos que el valor de la sobretensión de oxígeno sobre el grafito se incrementa en un mínimo equivalente a la diferencia de los potenciales  $E_1$  y  $E_2$  es decir en 0.2562 V.

Para lograr este resultado, primero deberá disminuirse el contenido de ácido en el electrolito y luego, según como consta en la curva (a) de la fig 45, desarrollar el proceso a una densidad de corriente anódica adecuada que permita la obtención del óxido con buen rendimiento y sin el deterioro del material anódico.

Es oportuno señalar aquí que la ecuación de Nernst no puede aplicarse en situaciones en desequilibrio, como durante el desarrollo de la electrólisis, en cuyo caso debe usarse la ecuación de Butler-Volmer [5].

## ENSAYO II

Para la realización de este ensayo se ha modificado la composición química del electrolito E<sub>1</sub>, disminuyéndo el contenido de ácido.

### a. Resultados

Cuadro 27

Vc (v)	i <sub>c</sub> (A)	I <sub>a</sub> (A/dcm <sup>2</sup> )	FENOMENOS ELECTRODICOS
0.5	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-2</sup>	Ausencia de gases adsorbidos
1.0	6x10 <sup>-3</sup>	6x10 <sup>-2</sup>	Ausencia de gases adsorbidos
1.5	0.13	1.3	Oxígeno adsorbido
2.0	0.25	2.5	Desprendimiento débil de oxígeno hidrógeno adsorbido
2.5	0.41	4.1	Desprendimiento de ambos gases
2.6	1.0	10.0	No se reduce el ión Pb <sup>4+</sup>
2.8	1.1	11.0	Desprendimiento abundante de oxígeno
3.2	1.3	13.0	Deterioro de grafito. Escasa formación de PbO <sub>2</sub>
Condiciones de operación: 1. Anodo : Grafito A-1 de 10 cm <sup>2</sup> de área expuesta, superficie lisa. 2. Cátodo : Acero inoxidable austenítico de 10 cm <sup>2</sup> de área expuesta, superficie lisa. 3. Electrolito : E-2 (cuadro 16), entre 60-75°C 4. L = 4.5cm <sup>2</sup> , t <sub>c</sub> = 30 min			

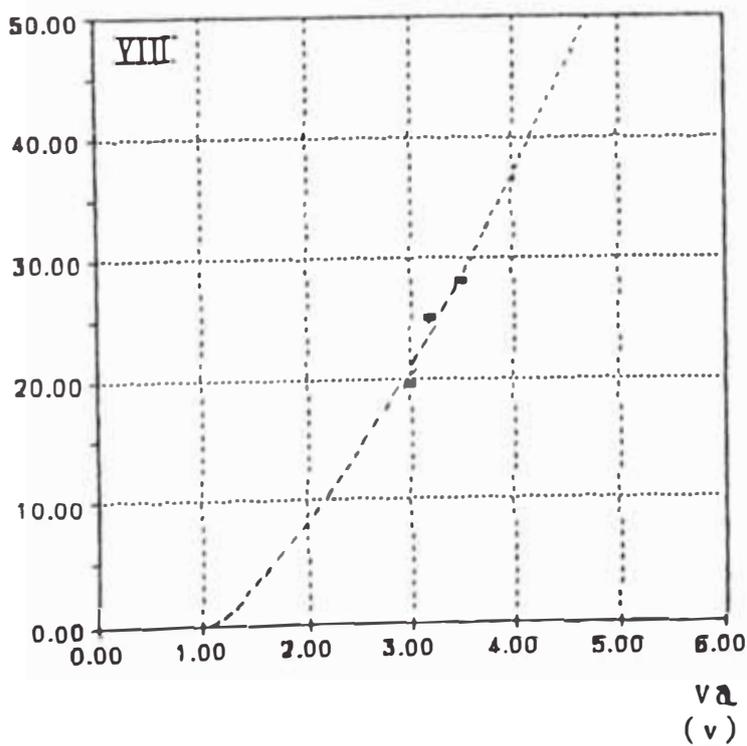
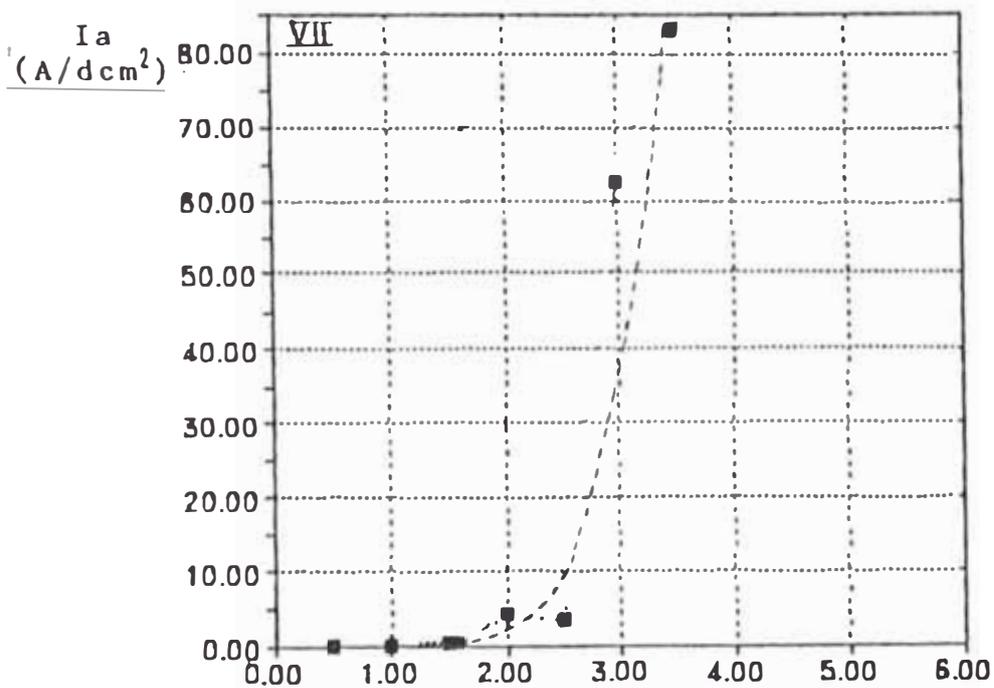
### b. Análisis

Los electrodos, la temperatura y demás condiciones de electrólisis son prácticamente las utilizadas en el ensayo I, excepto por la disminución de la acidéz del electrolito. El resultado de este ensayo es la obtención de PbO<sub>2</sub> pero simultáneamente con el desprendimiento de oxígeno, lo cual implica un bajo rendimiento en la obtención de este producto, además del deterioro acelerado del material anódico.

Este ensayo pone en evidencia que el control de la velocidad de generación de oxígeno tiene notable influencia sobre el proceso de electrosíntesis del PbO<sub>2</sub>.

La velocidad cualquier proceso electroquímico es función de la densidad de corriente aplicada, por ello si se comparan, los valores de este parámetro a un determinado potencial, en los ensayos I y II, se verificará que en este último, se tienen valores disminuidos y que por consiguiente la velocidad de generación de oxígeno en este ensayo es menor.

Gráficamente se manifiesta por una menor pendiente en la curva Ia vs Vc. (Fig. 22, curvas I y II).



ENSAYO 111

Según los resultados de los ensayos anteriores se hace necesario seguir optimizando la composición química del electrolito E-2 con la finalidad de lograr un mayor rendimiento en el proceso.

La composición química del electrolito para el presente ensayo contiene menos ácido respecto a las anteriores formulaciones

a. Resultados

Cuadro 28

V <sub>c</sub> (v)	i <sub>c</sub> (A)	I <sub>a</sub> (A/dcm <sup>2</sup> )	FENOMENOS ELECTRODICOS
1.0	7.6x10 <sup>-4</sup>	7.6x10 <sup>-3</sup>	Ausencia de gases adsorbidos
1.5	3x10 <sup>-3</sup>	3x10 <sup>-2</sup>	Ausencia de gases adsorbidos
2.0	7.2x10 <sup>-3</sup>	0.72	Ausencia de gases adsorbidos
3.0	0.30	3.0	Reducción del ión Pb <sup>+2</sup>
3.5	0.78	7.8	Reducción del ión Pb <sup>+2</sup>
4.0	0.9	9.0	Oxígeno adsorbido formación de PbO <sub>2</sub>
5.0	1.3	13.0	Desprendimiento débil de oxígeno

Condiciones de operación:

1. Anodo : Grafito A-1 de 10 cm<sup>2</sup> de área expuesta superficie lisa.
2. Cátodo : Acero inoxidable austenítico de 10 cm<sup>2</sup> de área expuesta, superficie lisa.
3. Electrolito : E-3(cuadro 17) entre 20-25°C
4. L = 4.5cm, t = 30 min

b. Análisis

El principal resultado de este ensayo es el de haber logrado depositar PbO<sub>2</sub> en mejores condiciones que las obtenidas anteriormente, esto es, sin la generación excesiva y simultánea de oxígeno y, por consiguiente sin el deterioro prematuro del grafito. Esto se refleja en la menor pendiente de la curva (III) I<sub>a</sub> vs V<sub>c</sub> (Fig. 22).

Empero los resultados satisfactorios obtenidos en este ensayo, se ven dificultados por la formación de plomo, lo que constituye un problema, debido a que el crecimiento, muchas veces dendrítico de este metal sobre la superficie del cátodo, originan cortos circuitos en el reactor, lo cual debe tratar de

evitarse por los perjuicios y complicaciones que este causa en el control del proceso.

De las experiencias obtenidas en la síntesis química del  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , respecto a la influencia de la temperatura sobre el metal es que se ha propuesto realizar el ensayo IV a mayores temperaturas, antes de proponer la modificación de otros parámetros.

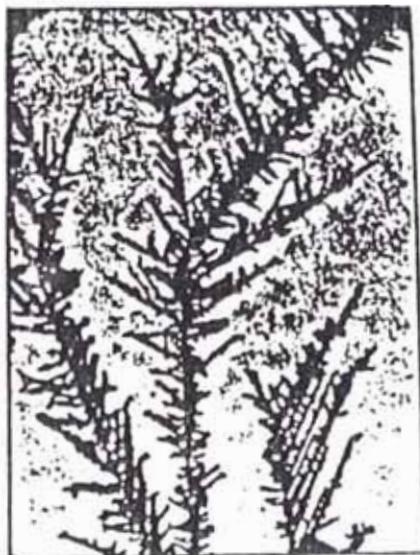


Fig. 23

Depósito metálico en un típico crecimiento dendrítico.

## ENSAYO IV

Las condiciones de operación son las mismas del ensayo III excepto por el incremento de la temperatura del electrolito ( $t_m$ )

### a. Resultados

Cuadro 29

$V_c$ (v)	$i_c$ (A)	$I_a$ (A/dcm <sup>2</sup> )	$t_m$ (°C)	FENOMENOS ELECTRODICOS
0.5	0	0	40	
1.0	$0.5 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-3}$	40	Ausencia de gases adsorbidos
1.5	$40.0 \times 10^{-3}$	0.4	42	Oxígeno adsorbido
2.0	$80.0 \times 10^{-3}$	0.8	43	Oxígeno adsorbido
2.5	0.16	1.6	45	Reducción del ión $Pb^{+2}$
3.0	0.33	3.3	51	Reducción del ión $Pb^{+2}$
3.5	1.0	10.0	60	Hidrógeno adsorbido
3.5	1.1	11.0	73	Desprendimiento débil de ambos gases.
3.5	1.2	12.0	73	Disminución del depósito de plomo. Formación de $PbO_2$
4.0	1.5	15.0	83	Disminución del depósito de plomo. Formación de $PbO_2$
Condiciones de operación: Las indicadas en el ensayo III, $t_e = 30$ min				

### b. Análisis

Este ensayo confirma la influencia del incremento de la temperatura del electrolito sobre el depósito de plomo, reduciendolo apreciablemente. Obviamente la densidad de corriente en los electrodos aumenta tal como se puede verificar si se comparan las curvas III y IV del gráfico de la fig. 22

c. Características organolépticas del depósito de  $PbO_2$

1. Depósito de  $PbO_2$  (negro) en la cara expuesta del electrodo

2 Superficie lisa, con agujeros linealmente dispuestos.

3. Fuerte adherencia al substrato, siendo necesario el calentamiento para lograr su separación.

Logros realizados (ensayos I-IV)

Es indudable que los ensayos realizados hasta aquí, nos han permitido establecer la composición química básica del electrolito y las condiciones de operación, que si aún no son las óptimas, superan a las iniciales.

La optimización del proceso requiere adicionalmente de los siguientes logros:

1. Alto rendimiento y pureza elevada.

2. Fácil separación del producto.

3. Formación preferente del hidrógeno en lugar de plomo.

4. Mínimo deterioro del material anódico.

Las limitaciones encontradas en la máxima densidad de corriente anódica aplicable al grafito de los ensayos precedentes, nos ha llevado a la realización de pruebas adicionales con otros tipos de grafito, cuyos resultados se muestran en las páginas siguientes.

### ENSAYO V

En los ensayos sucesivos se han puesto a prueba 3 nuevos tipos de grafito, con una supuesta mayor resistencia a las altas densidades de corriente.

#### a. Resultados

Cuadro 30

Vc (v)	ic (A)	Ia (A/dcm <sup>2</sup> )	FENOMENOS ELECTRODÍCOS
0.5	6x10 <sup>-4</sup>	8x10 <sup>-3</sup>	Ausencia de gases adsorbidos
1.0	6x10 <sup>-3</sup>	8x10 <sup>-2</sup>	Ausencia de gases adsorbidos
1.5	0.10	1.3	Oxígeno adsorbido
2.0	0.18	2.4	Hidrógeno adsorbido Desprendimiento de oxígeno
2.5	0.32	4.3	Desprendimiento de ambos gases
3.0	1.0	13.3	No se reduce el ión Pb <sup>+2</sup> Escasa formación del PbO <sub>2</sub>
			Deterioro del grafito
Condiciones de operación: 1. Anodo : Grafito A-2, 7.50 cm <sup>2</sup> de área expuesta superficie lisa. 2. Cátodo : Acero inoxidable austenítico de 10 cm <sup>2</sup> de área expuesta, superficie lisa. 3. Electrolito : E-1 (cuadro 15) entre 65-70°C 4. t = 4.5cm <sup>2</sup> , tc = 30 min			

Al utilizar este tipo de grafito (A-2), no se ha logrado depositar, con buen rendimiento, el óxido buscado, debido a la generación simultánea de oxígeno. Esta variedad no ha mostrado la resistencia esperada a las densidades de corriente elevadas.

### Ensayo VI

A diferencia del ensayo V se ha utilizado la variedad de grafito A-3

#### a. Resultados

Cuadro 31

Vc (v)	ic (A)	Ia (A/dcm <sup>2</sup> )	FENOMENOS ELECTRODICOS
0.7	45x10 <sup>-6</sup>	6.4x10 <sup>-4</sup>	Ausencia de gases adsorbidos
1.0	2x10 <sup>-3</sup>	2.8x10 <sup>-2</sup>	Oxígeno adsorbido
1.5	0.14	2.0	Hidrógeno adsorbido. Desprendimiento débil de oxígeno
2.0	0.32	4.5	Hidrógeno adsorbido. Desprendimiento débil de oxígeno
2.5	0.48	6.8	No se reduce el ión Pb <sup>+2</sup>
2.4	1.0	14.3	Desprendimiento de gases en ambos electrodos
3.4	2.0	28.6	Escasa formación de PbO <sub>2</sub>
Condiciones de operación: 1. Anodo : Grafito A-3, 7 cm <sup>2</sup> de área expuesta (0.07 dcm <sup>2</sup> ), superficie lisa. 2. Cátodo : Acero inoxidable austenítico de 10 cm <sup>2</sup> de área expuesta, superficie lisa. 3. Electrolito : E-1 (cuadro 15) entre 65-70°C 4. L = 4.5cm, tc = 35 min			

Con este ensayo se ha evidenciado la mayor resistencia del grafito A-3 a las condiciones de operación. Si bien se ha logrado depositar PbO<sub>2</sub> con bajo rendimiento, no se ha encontrado deterioro importante en esta variedad.

## ENSAYO VII

El material anódico para este ensayo corresponde a la variedad de grafito A-4.

### a. Resultados

Cuadro 32

Vc (v)	ic (A)	Ia (A/dcm <sup>2</sup> )	FENOMENOS ELECTRODICOS
0.5	$8 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-3}$	Ausencia de gases adsorbidos
1.0	$2 \times 10^{-3}$	$8.3 \times 10^{-2}$	Ausencia de gases adsorbidos
1.5	$83 \times 10^{-4}$	0.3	Oxígeno adsorbido
2.0	0.1	4.2	Desprendimiento débil de oxígeno. No se reduce el ión Pb <sup>2+</sup>
2.5	0.9	37.5	Desprendimiento abundante de ambos gases
3.0	1.5	62.5	Desprendimiento abundante de ambos gases
3.5	2.0	83.0	Deterioro de grafito

Condiciones de operación: Las indicadas en el ensayo VI, excepto por:

1. Anodo : Grafito A-4, 24 cm<sup>2</sup> de área expuesta (0.024 dcm<sup>2</sup>), superficie lisa.
2. Temperatura del electrolito: 65°C.

El resultado general de los tres últimos ensayos es el de haber seleccionado una variedad de grafito (A-4) con mayor resistencia a las altas densidades de corriente. Si bien con el electrolito E-1 el depósito de PbO<sub>2</sub> es escaso, con la formulación E-3, el problema de la generación simultánea de oxígeno queda solucionado.

## ENSAYO VIII

Como ánodo se utiliza la variedad de grafito A-4, seleccionada en el ensayo VIII y como electrolito el de la formulación E-3.

### a. Resultados

Cuadro 33

Vc (v)	ic (A)	Ia (A/dcm <sup>2</sup> )	FENOMENOS ELECTRODICOS
3.0	0.7	19.4	Oxígeno adsorbido Reducción del ión Pb <sup>+2</sup>
3.2	0.9	25	Hidrógeno adsorbido
3.5	1.0	28	Desprendimiento abundante de hidrógeno
5.0	2.0	55	No hay deterioro de grafito. Escaso desprendimiento gaseoso

Condiciones de operación:

1. Anodo : Grafito A-4, 0.036dcm<sup>2</sup> de área expuesta (superficie lisa).
2. Cátodo : Acero inoxidable austenítico, 1.1 dcm<sup>2</sup> de área expuesta, (superficie lisa)
3. Electrolito : E-3 (cuadro 17) entre 70-80°C
4. L = 4.5cm, tc = 45 min

### b. Análisis

La composición química del electrodo E-3 y las características del electrodo de grafito utilizado en el ensayo son los factores principales a los que se les atribuye la obtención de un depósito de PbO<sub>2</sub> en las mejores condiciones logradas hasta esta parte del trabajo, esto es sin la generación excesiva de oxígeno y en ausencia del depósito de plomo.

Para explicar los resultados obtenidos, se ha supuesto que el estado superficial del grafito es de considerable importancia.

Una superficie rugosa (Fig.24a) catalizará la formación de oxígeno, como consecuencia de la existencia de zonas con densidades de corriente comparativamente mayores.

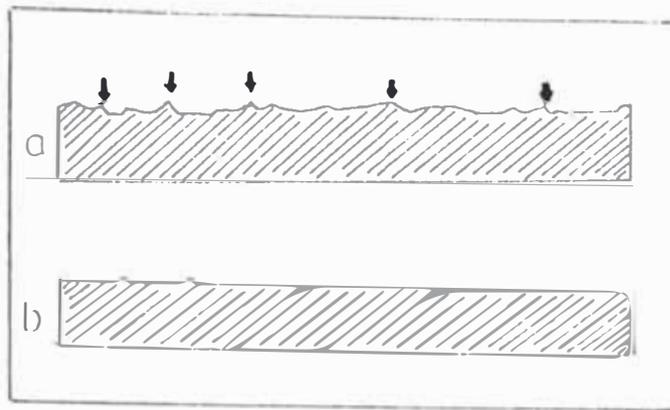


Fig. 24 Superficie de un electrodo de grafito

- a. Rugosa, indicando las zonas de mayor densidad de corriente, respecto al resto de la superficie.
- b. Lisa, ausencia de dichas zonas

En una superficie lisa y compacta como se supone correspondería al grafito del tipo A-4, este fenómeno no tendría lugar.

Para confirmar lo recientemente expuesto, se han realizado dos pruebas adicionales en las condiciones del ensayo VIII, excepto por la naturaleza de la superficie del grafito (A-4) que fue modificado artificialmente.

Cuadro 34

GRAFITO	ESTADO SUPERFICIAL	RESULTADO
A-4	Rugoso	Depósito de $PbO_2$ con bajo rendimiento y deterioro del material anódico.
A-4	Liso	Depósito de $PbO_2$ aceptable, sin deterioro del material anódico.

Por las dificultades observadas en los ensayos precedentes, para la electrosíntesis del  $PbO_2$ , es razonable suponer que la etapa limitante de la velocidad del proceso sobre ánodos de grafito, probablemente sea la etapa del crecimiento cristalino. Esta se ve notablemente afectada por el desprendimiento de oxígeno.

En el capítulo VIII se presentan comentarios adicionales al respecto.

### **V.3.2 Ensayos de electrosíntesis con ánodos de óxidos conductores.**

El ensayo VIII, nos ha permitido la obtención del  $PbO_2$  utilizando como material anódico, una variedad específica de grafito. Sin embargo persiste el inconveniente creado por la dificultad con la que el  $PbO_2$  depositado logra desprenderse del sustrato, lo que constituye un problema, debido a que el calentamiento que se aplique para lograr la separación puede tener efectos no deseado sobre el producto y la superficie del grafito.

#### **a. Propuesta**

Como material anódico alternativo se ha propuesto ahora la utilización de un ánodo de grafito recubierto con un depósito adecuado de bióxido de plomo. Dicha propuesta surge debido a que los depósitos de este óxido presentan una dureza considerable y poca resistencia eléctrica (Pag.95).

#### **b. Ventajas**

El depósito de  $PbO_2$  permanente sobre el grafito, lo protegería del posterior deterioro, permitiendo incluso el uso de mayores densidades de corriente. Las características de esta capa de óxido protector son su homogeneidad y su fuerte adherencia al sustrato, que combinados con el uso de agentes de adición, evitarían que el producto formado posteriormente se adhiera a este electrodo.

#### **c. Agentes de adición**

No es novedoso el uso de aditivos con la finalidad de modificar la naturaleza del depósito. Así, se han utilizado compuestos como el bromuro de cetil trimetil amonio, coloides hidrofílicos, gelatina, P-tolueno sulfonamida [17], entre otros con la finalidad de lograr que el depósito de  $PbO_2$  sobre grafito tenga las características mencionadas en b. con este mismo fin se han publicado diversos trabajos sobre los efectos de las ondas ultrasónicas en los procesos electroquímicos.

## A. Electrosíntesis con ánodos de PbO<sub>2</sub> sobre substratos de grafito

La información bibliográfica revisada para la preparación del ánodo indica en detalle el procedimiento y las condiciones de operación requeridos. Sin embargo no hace referencia al tipo de grafito que deba utilizarse. Los ensayos realizados en esta parte, revelan que este proceso solo es posible con algunas variedades de este material, los cuales se especifican aquí.

### A.1 Procedimiento para la preparación del ánodo

El método consiste en realizar la deposición del bióxido de plomo en presencia de un campo ultrasónico y en las condiciones que se especifican posteriormente.

#### Tratamiento previo del electrodo del grafito

La varilla de grafito, con la punta debidamente redondeada, se electroliza previamente con la finalidad de crear las condiciones de pureza y porosidad superficial adecuadas.

Electrolito : Solución de NaOH al 10% (w/v).

Anodo : Grafito

Cátodo : Acero inoxidable cilíndrico  
de preferencia austenítico.

Densidad de  
corriente anódica : 10 A/dcm<sup>2</sup>

Tiempo de  
electrólisis : 10 - 15 minutos

Luego del transcurso de la electrólisis, se le sumerge en una solución de HNO<sub>3</sub> al 10% (v/v) por cinco minutos y finalmente se enjuaga con agua destilada. Evitándose en todo momento manipular el electrodo directamente.

### b. Electrólisis

La electrólisis se realiza sumergiendo la celda conteniendo los electrodos y el termómetro en el tanque ultrasónico, el cual debe contener, como medio de propagación de las ondas, la cantidad de agua necesaria para tener el efecto en la parte del grafito que desea recubrirse. La electrolisis debe transcurrir con el constante monitoreo de la corriente y del potencial aplicado.

Electrolito

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  .....35g  
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  .....2.5g  
 $\text{H}_2\text{O}$ .....100 ml

Electrodos

Anodo : Grafito pre-tratado

Catodo : Cilindro hueco de acero inoxidable

Condiciones de operación

Densidad de corriente anódica  $5\text{A}/\text{dcm}^2$

Temperatura del electrolito :  $30-60^\circ\text{C}$

Aditivos :  $2\text{Pb}(\text{CO}_3)\text{Pb}(\text{OH})_2$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

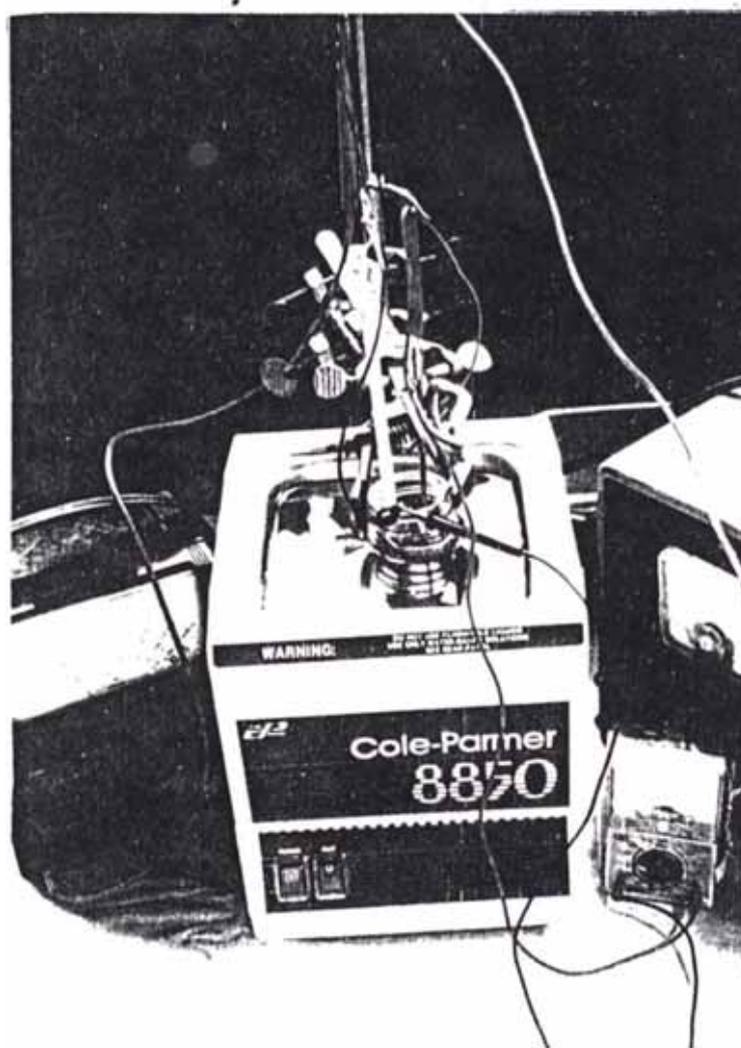


Fig. 25 Equipo para la electrodeposición del  $\text{PbO}_2$  en presencia de ondas ultrasónicas, en la figura se exhiben el tanque ultrasónico (154W, 55KHZ), los monitores de corriente, voltaje y el generador D.C.

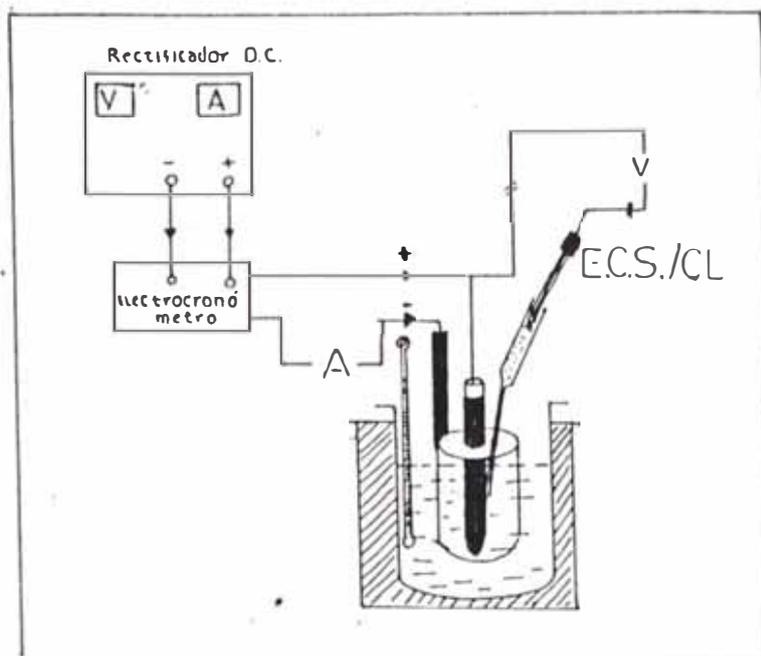


Fig. 29 Disposición instrumental para la electrosíntesis del  $PbO_2$  (Ensayo IX) C.L. : Capilar de Luggin.

b. Resultados

Cuadro 36

$V_c$ (v)	$i_c$ (A)	$V_{an}$ (v)	$V_{cat}$ (v)
0.96		1.23	0.27
2.47		2.84	0.37
3.27	1.0	2.88	0.37
3.27	1.0	2.86	0.37
3.27	1.0	2.93	0.34
3.32	1.0	2.92	0.34
3.34	1.0	2.99	0.34
3.34	1.0	2.96	0.34
3.38	1.0	2.96	0.34
3.39	1.0	2.99	0.32
3.37	1.0	2.97	0.32
3.32	1.0	2.99	0.31
3.29	1.0	2.96	0.31
3.33	1.0	2.99	0.31
3.34	1.0	2.96	0.31

$V_{an}$  y  $V_{cat}$  son los potenciales anódicos y catódicos respecto al e.c.s. En el cuadro 36 se muestran los resultados del ensayo IX obtenidos a corriente constante de 1A o equivalente a una densidad de corriente anódica de 14 A/dcm<sup>2</sup>.

### c. Análisis

El ensayo realizado presenta dos variantes esenciales con respecto a los anteriores; por haberse utilizado un ánodo de grafito-PbO<sub>2</sub> y el electrolito (E-4) en cuya composición se tiene la presencia del aditivo KClO<sub>3</sub>. Finalmente se ha obtenido como resultado un depósito de PbO<sub>2</sub> quebradizo, fácilmente separable del substrato, con buen rendimiento, esto es sin el desprendimiento excesivo y simultáneo de oxígeno, y sin la formación de plomo en el cátodo.

El potencial de reposo del electrodo grafito-PbO<sub>2</sub> en este electrolito es de 1.25V. El potencial de descomposición ( $E_d$ ) es de 1.83v (Fig. 35), de modo que la electrosíntesis solo tiene lugar a potenciales de celda ( $V_c$ ) mayores a este valor.

En este ensayo, la electrólisis se ha realizado a un potencial anódico de 2.9V, sin el desprendimiento de oxígeno, esto significa que la sobretensión del gas en el substrato de PbO<sub>2</sub>, a densidades de corriente anódica de 14 A/dcm<sup>2</sup>, es superior a 1.87V, hecho que explica su ausencia, aunque estrictamente, debe indicarse que se ha observado la formación de algunas burbujas del gas adsorbidas al electrodo.

### d. La acción del aditivo KClO<sub>3</sub>

Se conocen los efectos de diversos aditivos orgánicos e inorgánicos sobre los depósitos electródicos, sin embargo actualmente se carece de una teoría que los explique. Desde este contexto, la información que puede darse sobre el comportamiento de este aditivo en el depósito del PbO<sub>2</sub> es muy genérica.

El proceso mediante el cual un ión se electrodeposita es comentado en diversos textos [6] [7] [8] Básicamente consiste en la difusión de la especie activa hacia la interfase electrodo-electrolito en donde el ión hidratado experimenta el proceso de transferencia de carga, seguidamente según se demuestra, la especie pasa a los intersticios de la superficie electródica, ya sea a un plano, escalón, ángulo o directamente a un hueco. (Fig. 43), pero con una carga parcial y por lo

tanto todavía solvatado, estas moléculas de agua se van perdiendo a medida que el ión se difunde por la superficie (transporte de masa) y pasa a formar parte de la estructura cristalina.

Se sospecha que la acción de este aditivo ocurre justamente al actuar sobre los intersticios mencionados alterando el proceso de crecimiento del  $\text{PbO}_2$ .

#### B. Electrosíntesis con ánodos de $\text{SnO}_2$ sobre substratos de vidrio:

Tanto el  $\text{SnO}_2$  como el  $\text{PbO}_2$ , poseen propiedades conductoras que se han aprovechado adecuadamente para la realización de la electrosíntesis que nos ocupa.

En los ensayos se ha utilizado como ánodo un substrato de vidrio con un depósito de óxidos de estaño logrados mediante la técnica de spray-pirólisis. [18]

No es nuestra intención profundizar en la investigación de este material actuando como ánodo en el proceso de electrosíntesis del  $\text{PbO}_2$ , sino simplemente el de dar a conocer algunos resultados a fin de sugerir una línea de investigación relativamente nueva en la electrosíntesis de productos químicos, con el uso de electrocatalizadores de óxidos conductores, como el  $\text{SnO}_2$ .

a. Resultados:

Cuadro 37

PARAMETROS \ N° Ensayo	X	XI
Anodo	SnO <sub>1</sub> - vidrio	SnO <sub>1</sub> - Vidrio
Cátodo	Acero inoxidable 316L	Acero inoxidable 316L.
Area anódica (cm <sup>2</sup> )	8.75	11.76
Area catódica (cm <sup>2</sup> )	10.5	10.5
Resistencia anódica (Ω)	80-100	30-40
Ia (mA/dcm <sup>2</sup> )	7-57	2126
Vc(V)	3-3.5	8
Electrolito	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ....35g Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ....2.5g H <sub>2</sub> O.....200ml	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ....35g Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ....2.5g H <sub>2</sub> O.....200ml
tm(°C)	21	21
te(min)	30	55

b. Análisis

La utilización del óxido de estaño como material anódico merece especial atención por el comportamiento mostrado en la electrosíntesis del PbO<sub>2</sub>:

1. El depósito de PbO<sub>2</sub> logrado a bajas densidades de corriente es adherente, mientras que el obtenido a valores más elevados es quebradizo, desprendiéndose fácilmente del substrato sin el uso de agentes de adición.

2. El material anódico tampoco muestra señales de deterioro, debido en parte a la escasa generación de oxígeno en el electrodo y a la adherencia del depósito de SnO<sub>1</sub> lograda mediante la técnica de Spray-Pirólisis.

3. El material tiene la ventaja de ser más económico que el electrodo de grafito - PbO<sub>2</sub> y la desventaja de poseer una resistencia eléctrica elevada. Sin embargo

con las técnicas de dopaje pueden mejorarse sus propiedades conductoras. [18]

En las fotografías de la Fig. 30 se observan las diferencias sustanciales de los sustratos de  $\text{SnO}_2$ , así mismo el distinguo de los depósitos de  $\text{PbO}_2$  logrados.

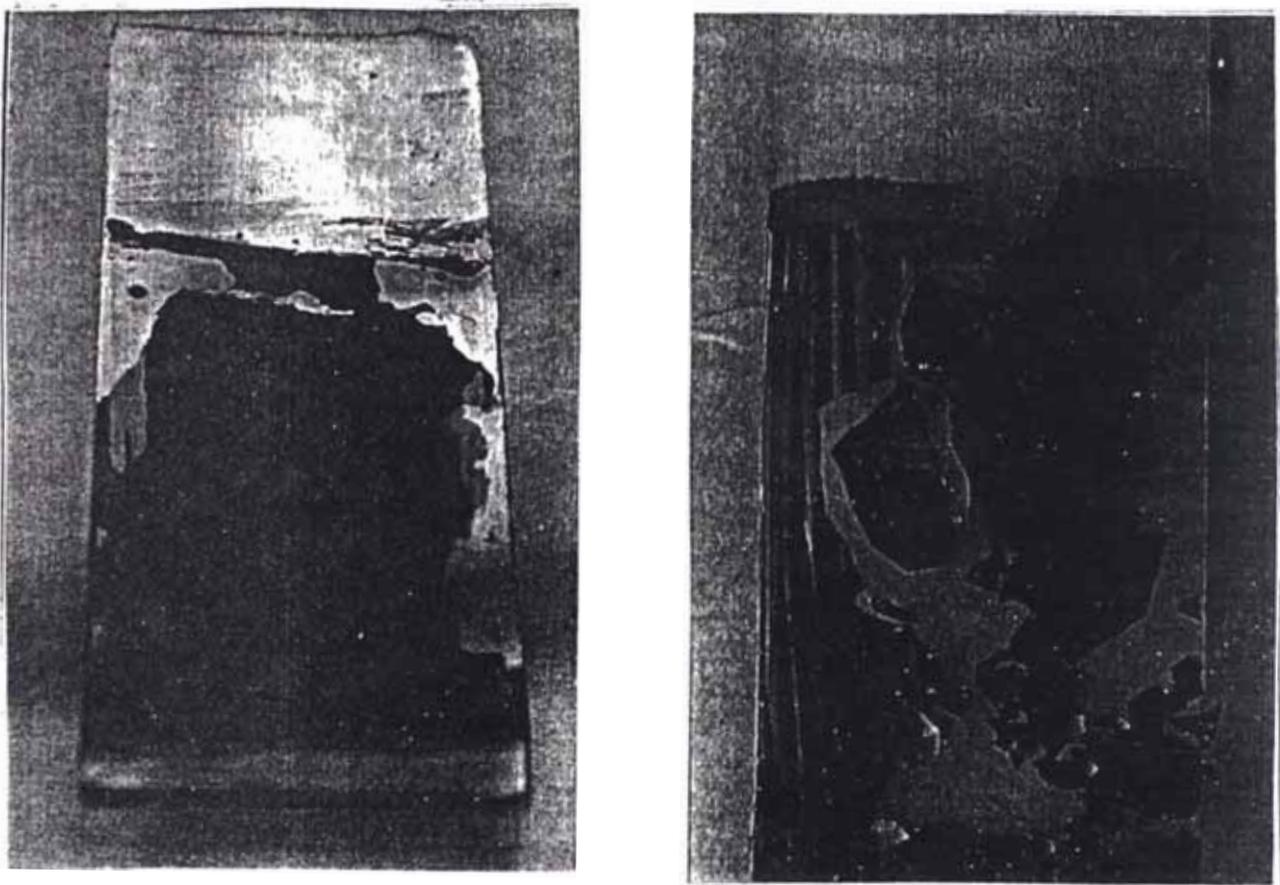


Fig. 30 Fotografías que muestran la naturaleza del ánodo (sustrato) y el depósito de  $\text{PbO}_2$  obtenido sobre estos, A. Anodo de  $\text{SnO}_2$ -vidrio (80-100 $\Omega$ ), B. Anodo de  $\text{SnO}_2$ -vidrio (30-40 $\Omega$ ).

#### **V.4 RESULTADO GENERAL DE LA SELECCION DEL ANODO PROPUESTO PARA LA ELECTROSINTESIS DEL BIOXIDO DE PLOMO**

Como ánodo para la electrosíntesis del bióxido de plomo se ha propuesto el electrodo mixto de grafito ( $\Lambda$ -5)- $\text{PbO}_2$ , por su mejor comportamiento en relación al grafito desnudo, sin embargo se recomienda profundizar en el estudio de los ánodos de  $\text{SnO}_2$  Vidrio, debido a que se ha estimado que se comportaría como un excelente electrocatalizador para este proceso

Características del ánodo de grafito(A-4)-PbO<sub>2</sub> seleccionado

Cuadro 38

Substrato base	Grafito del tipo A-5, cilíndrico o plano, con el extremo o bordes redondeados.
Recubrimiento	Capa de PbO <sub>2</sub> de 0.3-0.5 mm depositados en presencia de ondas ultrasónicas.
Resistividad	$9.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ (20°C)
Ia	11.4 A/dcm <sup>2</sup>
Temperatura de operación	55-60°C

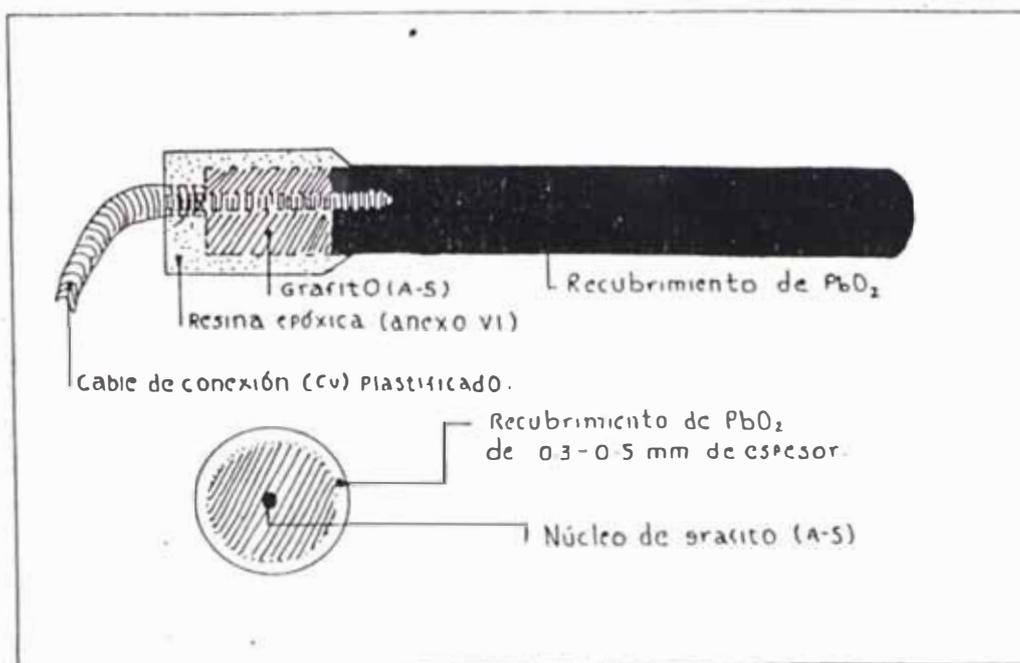


Fig. 31 Prototipo de ánodo adoptado para la electrosíntesis del PbO<sub>2</sub>.

# CAPITULO VI

## PARAMETROS DE FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA PROPUESTA PARA LA ELECTROSINTESIS DEL BIOXIDO DE PLOMO

### VI.1 ELECTROLITO

#### a. Composición química:

Se evaluó en los capítulos III y V, estableciéndose la siguiente formulación: (cuadro 19)

COMPUESTO	CANTIDAD
$Pb(NO_3)_2$	41 g
$HNO_3$ ( $d=1.416 \text{ g/cm}^3$ )	7 ml
$H_2O$	93 ml
$KClO_3$ (agente de adición)	1.65 g

Durante la electrólisis la temperatura del electrolito debe mantenerse entre 55 y 60°C (temperatura de disolución del  $Pb(NO_3)_2$  en el medio indicado).

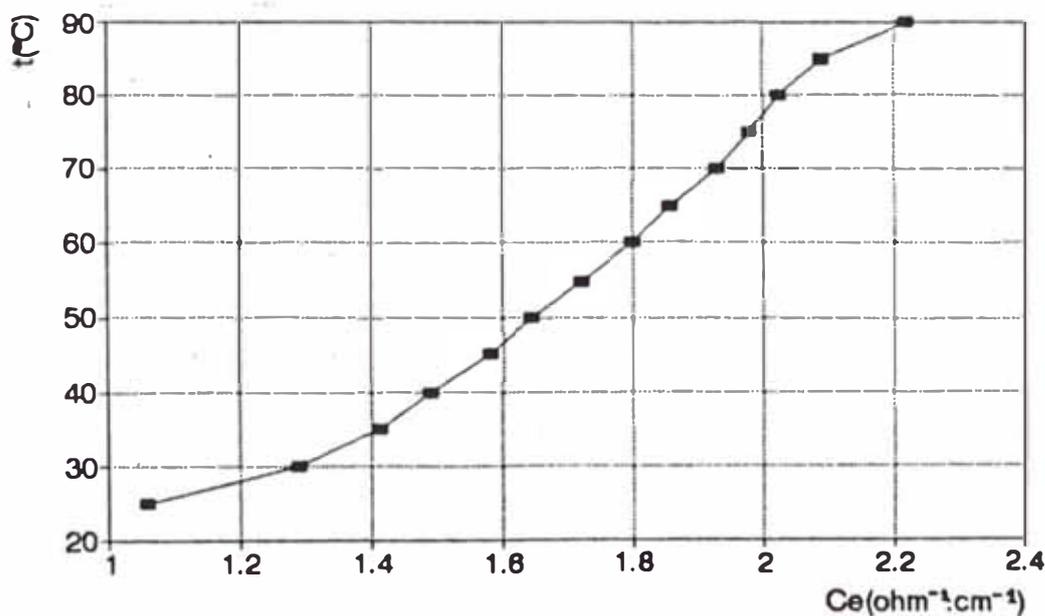


Fig. 32 Variación, en ausencia de electrólisis, de la conductividad específica ( $C_e$ ) del electrolito con la temperatura ( $\theta = 0.1557 \text{ cm}$ ).

## b. Conductividad y parámetro de control del electrolito

### 1.1 Conductividad

En ausencia de electrólisis la variación de la conductividad específica ( $C_e$ ) con la temperatura, se muestra gráficamente en la fig.32. En el rango de 35-70°C la variación es lineal y puede representarse por la ec.(12).

$$C_e(\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 0.0154 t(^{\circ}\text{C}) + 0.836 \quad (12)$$

expresión que permite evaluar la conductividad del medio en el equilibrio, cuando se conocen el área y separación de los electrodos. En plena electrólisis, a una temperatura constante de 55°C la conductividad aumenta principalmente por la acidificación del medio debido a la formación de  $\text{HNO}_3$ , según como se indica en la ec. (13)

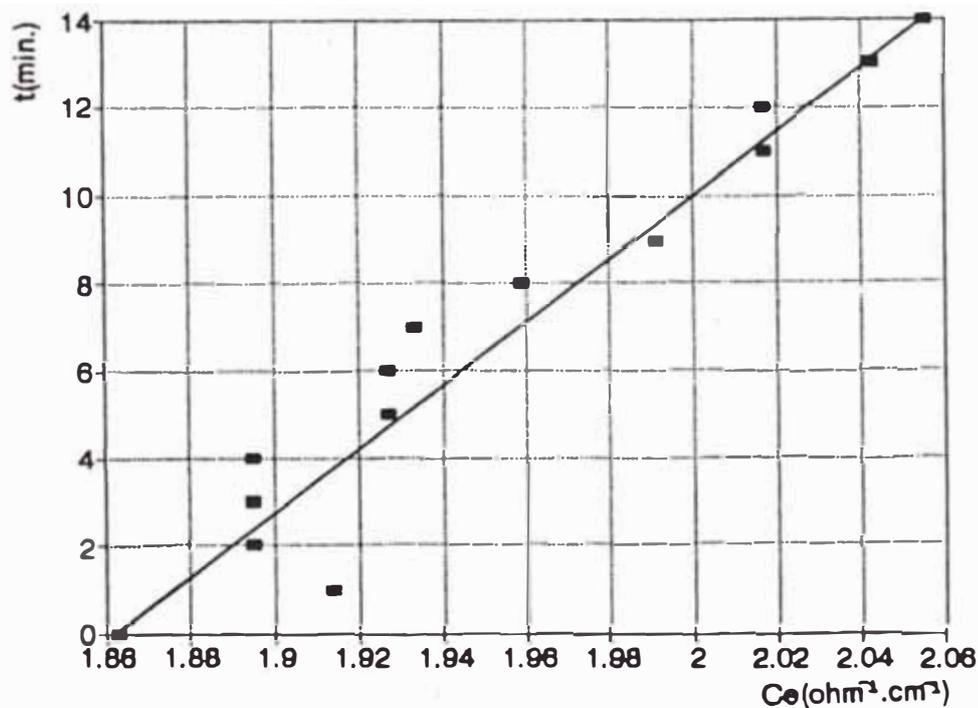


Fig. 33 Variación, con el tiempo de electrólisis, de la conductividad específica del electrolito a la temperatura constante de 55°C.

La variación puede representarse por la ecuación:

$$C_e(\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 0.015 t(\text{min}) + 1.8519 \quad (13)$$

Durante la medición de la conductividad, no se agitó la solución, por ello se tiene la dispersión de puntos observados en la fig.33

## 2. Parámetro de control

El monitoreo de la conductividad del electrolito durante la electrólisis, constituye el elemento adecuado para el control del proceso, siendo recomendable que no exceda el intervalo de  $1.7-1.9 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , procediendo a neutralizar el exceso de ácido en alguna etapa adecuada del proceso.

## **VI.2 ELECTRODOS**

### a. Cátodo

El material seleccionado (capítulo IV) es el acero inoxidable de calidad AISI 316L.

Recomendaciones:

1. Todas las operaciones de corte y lijado y pulido deben realizarse en frío, con la finalidad de no provocar modificaciones estructurales en el material, como consecuencia de las altas temperaturas desarrolladas
2. El acabado final debe corresponder a la de una superficie pulidas al espejo (incluyendo los bordes).
3. La geometría de este electrodo debe adaptarse a la del ánodo. Así por ejemplo, si este es cilíndrico, se recomienda que se disponga de un cátodo concéntrico.
4. Las conexiones extras del electrodo deben realizarse preferentemente con soldaduras de contacto. Si se utilizan otros tipos debe evitarse crear uniones de pares galvánicos activos.

### b. Anodo

El material de base seleccionado es el grafito de calidad A-5, cuya superficie se ha recubierto con un depósito permanente de bióxido de plomo, logrando en presencia de un campo ultrasónico, técnica que posibilita la creación de una superficie lisa, adherente y libre de agujeros.

Recomendaciones:

Es recomendable no exceder el valor de la densidad de corriente establecido para este electrodo, así mismo deben evitarse los impactos fuertes sobre este material.

### VI.3 POTENCIAL DE DESCOMPOSICION ( $E_d$ ) Y POTENCIAL APLICADO.

La determinación de este parámetro permite el establecimiento de la mínima tensión que deberá aplicarse a los electrodos para lograr la electrolización del medio con una velocidad apreciable.

El valor experimental de  $E_d$  es de 1.83V, para la celda con el electrolito E-4 a 55°C y los electrodos de acero inoxidable AISI 316L y grafito -  $PbO_2$ .

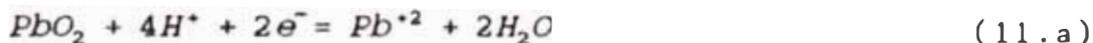
La diferencia con el valor del potencial de descomposición reversible teórico a 1.3667V, se atribuye a los fenómenos de polarización en cada uno de los electrodos y principalmente a la sobretensión de hidrógeno.

De esta manera, para el desarrollo de la electrosíntesis del  $PbO_2$ , el potencial aplicado a la celda deberá ser mayor a 1.83V. En el trabajo se ha fijado entre 2.4-2.5V para efectos de alcanzar la densidad de corriente requerida.

a. Cálculo teórico del potencial reversible de descomposición



Anodo



$$E_1 = E^\circ_{(55^\circ C)} + (RT/nF) \ln([H^+]^4/[Pb^{+2}]) = 1.2894V.$$

Cátodo



$$E_2 = (RT/nF) \ln[H^+]^2 = -0.0773V$$

$$E_d = E_1 - E_2 = 1.3667 V$$

b. Determinación experimental:

Para la determinación del valor de  $E_d$  se procede en forma manual o automática con la ayuda de un potencióstato.

En ambos casos se registra la variación de la corriente circulante ( $i$ ) en función del potencial aplicado a la celda ( $E_c$ ). En la forma automática también es posible determinar  $E_d$  por la medición del potencial del ánodo ( $E_a$ ) y el potencial de celda ( $E_c$ ).

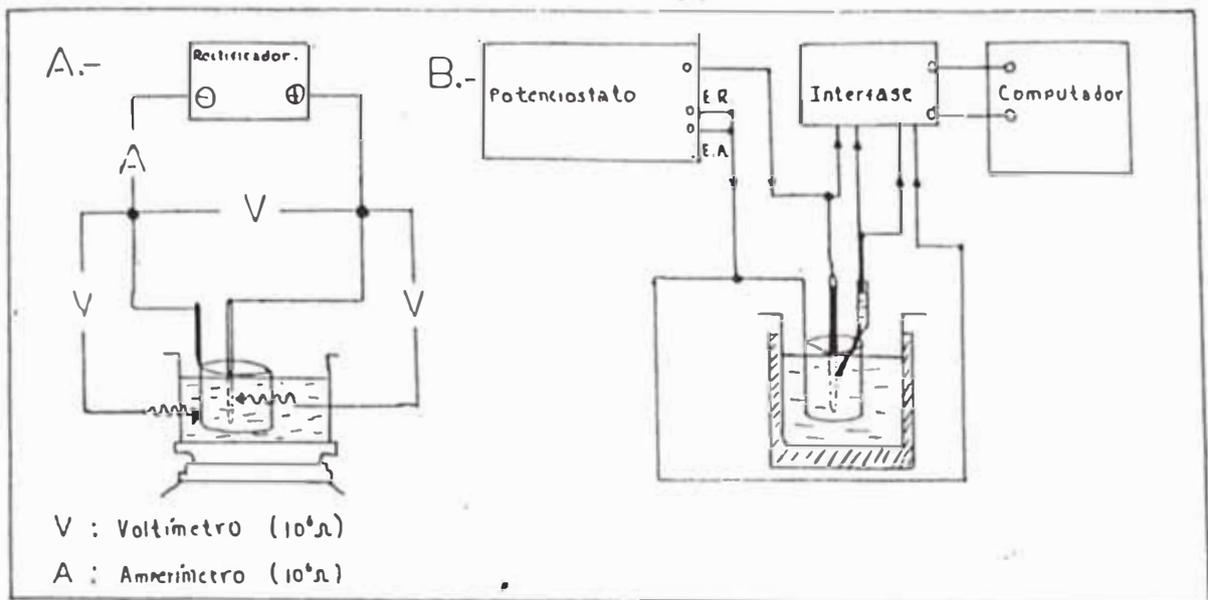


Fig. 34 Circuitos para la determinación del potencial de descomposición. A: En forma manual. B: Con el potenciostato mediante la evaluación de  $E_t$  y  $E_c$ .

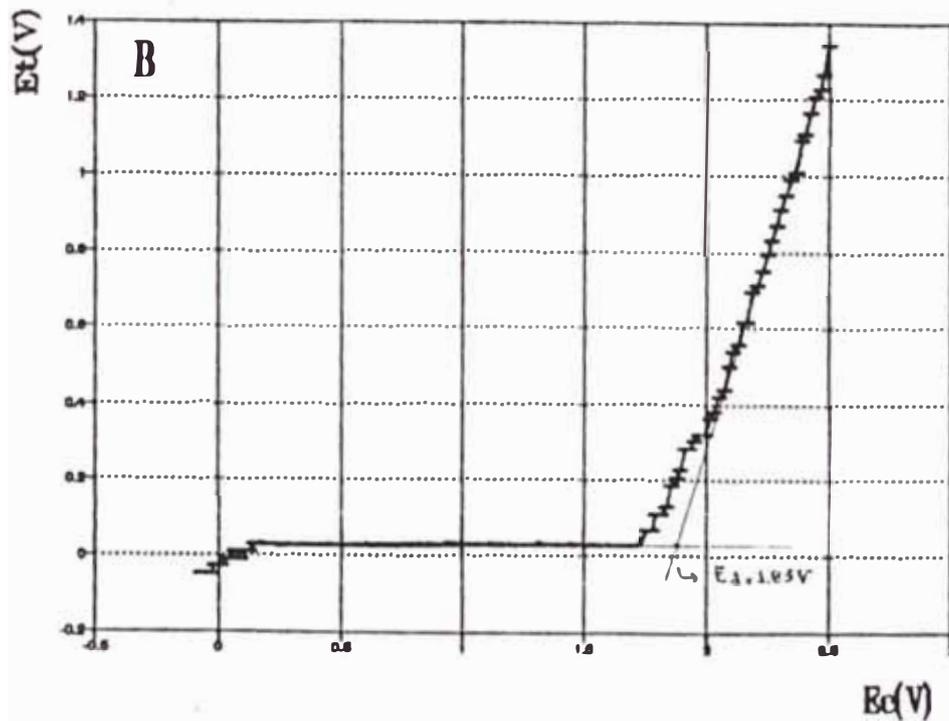
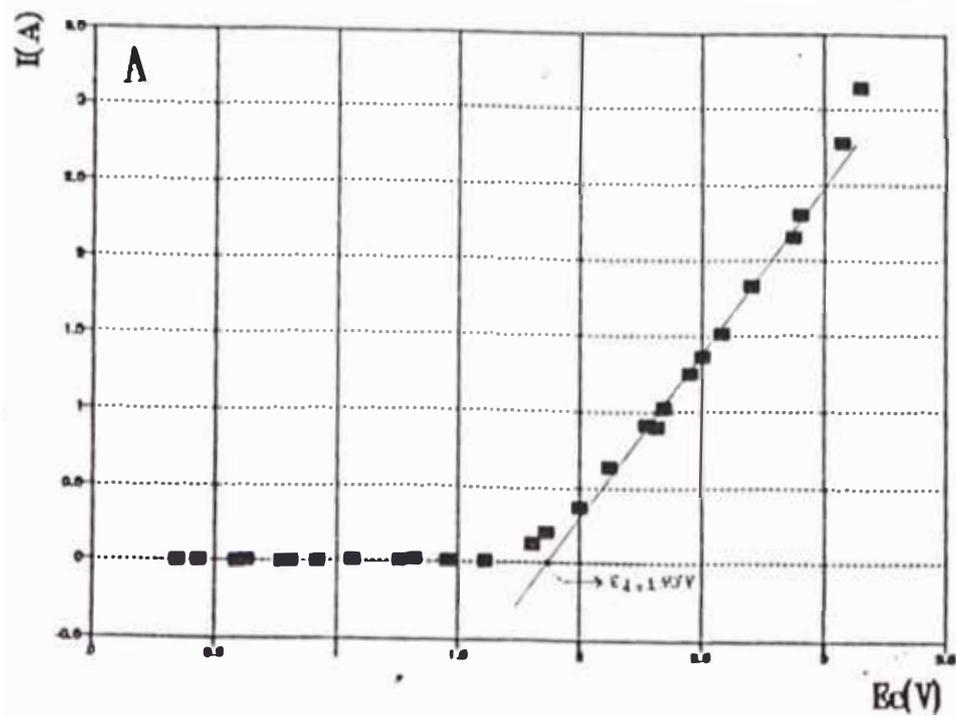


Fig. 35 Dos maneras para el cálculo del potencial de descomposición. A: En forma manual mediante el registro de  $I_{\text{celda}}$  vs.  $E_{\text{celda}}$  y B: Con el potencióstato mediante el registro del potencial del ánodo ( $E_t$ ) vs  $E_{\text{celda}}$ , con un barrido de 5mV/s.

El segundo método de evaluación de  $E_d$ , solo es posible con el potencióstato y tiene la ventaja de poder realizarse rápidamente sin limitaciones del instrumento al paso de corrientes elevadas.

Por lo general en la literatura no ha mencionado esta última metodología.

## VI.4 DENSIDAD DE CORRIENTE

En la determinación del valor de este parámetro, intervienen diversos factores, dependiendo de la naturaleza del proceso electroquímico del que se trate. Por ejemplo en las fábricas de electrólisis del aluminio, cobre y hierro fundido se emplea el criterio de la densidad de corriente económica, mientras que en los procesos de recubrimiento galvánico la densidad de corriente se limita en parte por la naturaleza que debe conseguirse en los depósitos.

En el presente trabajo el valor de este parámetro se ha elegido tomando en consideración los siguientes factores:

1. La susceptibilidad del material anódico de base (grafito-PbO<sub>2</sub>) al paso de altas densidades de corriente.
2. El surgimiento de reacciones secundarias en el ánodo, como la generación de oxígeno, al incrementar la densidad de corriente.
3. La naturaleza del depósito de PbO<sub>2</sub> que es necesario lograr, esto es, con poca adherencia al substrato.
4. La fragilización del material catódico por el burbujeo de hidrógeno.

Tomando en consideración los factores señalados en los incisos 1, 2 y 3, se han establecido los siguientes valores para las densidades de corriente.

Densidad de corriente anódica - 11.4 A/dcm<sup>2</sup>

Densidad de corriente catódica - 1.8 A/dcm<sup>2</sup>

## VI.5 RENDIMIENTO [19],[20]

a. Rendimiento farádico (Rf)

Es una medida de la eficiencia de la celda empleada respecto del valor establecido por la ley de Faraday, se calcula con la ec.(15)

$$Rf = 100 (W_e/W_t) \quad (15)$$

en donde  $W_e$  y  $W_t$  representan los pesos de sustancia experimental y teórico respectivamente.  $W_t$  se calcula con la ec. (16).

$$Wt_{(g)} = (96487)^{-1} (I(A) \cdot t(s) \cdot eq-g (g/mol)) \quad (16)$$

Para el cálculo del Rf, correspondiente a la celda en estudio, se ha considerado el ensayo de electrosíntesis final, debido a su mayor reproductibilidad, los parámetros que le corresponden se muestran en el cuadro 40.

$$Rf = 100(1.8057/2.0001) = 90.28 \%$$

b. Rendimiento energético (Re)

Este parámetro cuantifica la energía empleada para la producción de una determinada cantidad del producto. Se calcula con la ec. (17)

$$Re = (10\alpha Rf(\%))/\Delta V \quad (17)$$

en donde,  $\alpha$  es la cantidad de sustancia depositada en gramos, por el paso de un amperio durante una hora ( $\alpha_{PbO} = 4.4622g$ ),  $\Delta V$  es la diferencia de potencial en voltios aplicada a los electrodos. Con los datos del cuadro 40 el rendimiento energético resulta:

$$Re = (10 \times 4.4622 \times 90.28) / 3.1$$

$$Re = 1299.51 \text{ g PbO}_2 / \text{KWh}$$

Para la obtención del valor real del rendimiento energético debe multiplicarse el valor de Re encontrado por la eficiencia del rectificador de corriente. En los cálculos precedentes se ha asumido que este valor es del 100%. Los buenos rectificadores tienen una eficiencia entre 90-95%.

**VI.6 RESUMEN DE LOS PARAMETROS DE  
FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA PROPUESTA PARA LA  
ELECTROSINTESIS DEL BIXIDO DE PLOMO**

Cuadro 40

PARAMETRO	DESCRIPCION
Electrolito	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....41g/ml HNO <sub>3</sub> (d=1.416 g/cm <sup>3</sup> )....7ml KClO <sub>3</sub> .....1.65g H <sub>2</sub> O.....93ml
Temperatura de operación	50-60°C
Anodo	Cilindro de grafito de calidad A-5, con una capa permanente de PbO <sub>2</sub> electrodepositada en presencia de un campo ultrasónico.
Resistencia específica del grafito	0.00268 Ω.cm
Resistencia específica del (PbO <sub>2</sub> )	8.91x10 <sup>-5</sup> Ω.cm (55.5°C)
Cátodo	Cilindro de acero inoxidable, AISI 316L pulido al espejo, circundante al ánodo.
Resistencia específica del cátodo	0.75x10 <sup>-5</sup> Ω.cm
Separación entre electrodos (concéntricos)	1.7 cm
Densidad anódica de corriente	11.4 A/dcm <sup>2</sup>
Densidad de corriente catódica	1.8 A/dcm <sup>2</sup>
Corriente de celda	1.1 A
Tensión en el rectificador	3.1 V
Tensión en los electrodos	2.4 - 2.5 V

Para un tiempo de electrólisis de 1466.97, en las **condiciones** indicadas en el cuadro 40, el peso de PbO obtenido es de 1.8059 g y los rendimientos correspondientes son los indicados en el cuadro 41.

Cuadro 41

RENDIMIENTO	TEORICO	EXPERIMENTAL
Farádico	100%	90.28%
Energético (Rectificador de onda completa)	1439.42 g PbO <sub>2</sub> /Kwh	1299.51 g PbO <sub>2</sub> /Kwh

Recomendaciones para la optimización del rendimiento:

1. Tal como puede verificarse en el cuadro 40, la tensión medida directamente entre los electrodos es inferior a la señalada por el rectificador en 0.65 v, pérdida que surge debido a las conexiones provisionales de los electrodos en la celda prototipo. Por tanto el rendimiento mejorará al realizar un mejor sistema de conexión.
2. La diferencia observada entre el rendimiento farádico teórico y experimental, se atribuye principalmente a la formación de oxígeno adsorbido. Siendo recomendable el uso de algún aditivo químico para efectos de evitar la formación de este gas.
3. Con la finalidad de incrementar el rendimiento de la electrólisis, se recomienda el monitoreo continuo de la conductividad del electrolito, manteniéndolo en el rango de 1.7 a 1.9  $\Omega^{-1}, \text{cm}^{-1}$  mediante la neutralización del ácido generado, en alguna etapa adecuada del proceso.

# CAPITULO VII

## PROPIEDADES, CARACTERISTICAS QUIMICA Y ESTRUCTURAL DEL BIOXIDO DE PLOMO ELECTROSINTETIZADO

### VII.1 PROPIEDADES FISICAS [21]

a. Estructura y polimorfismo:

Cuadro 42

VARIEDAD	ESTRUCTURA	PARAMETROS DE RED ( $\text{\AA}$ )
$\text{PbO}_2\alpha$	Ortorr3mbica	a=4.977, 0.004 b=5.948, 0.006 c=5.444, 0.004
$\text{PbO}_2\beta$ (3xido pulga)	Tetragonal	a=4.97, 4.913, 4.955 $\pm$ 0.001 c=3.40, 3.367, 3.38 $\pm$ 0.002
$\text{PbO}_2\gamma$	C3bica	a=5.349

La variedad  $\alpha$  es estable a temperaturas m3s bajas respecto a la variedad  $\beta$ , y la variedad  $\gamma$  es estable en altas presiones (50k bars). Las distancias interplanares (d) de las tres variedades de bi3xido de plomo se muestran en el anexo V.

b. Constantes: (Son escasos los datos para las variedades  $\alpha$  y  $\gamma$ ).

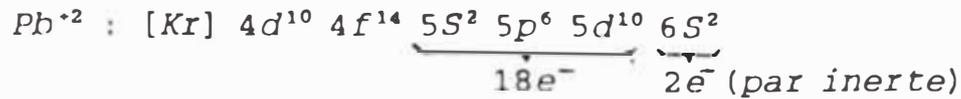
Cuadro 43

DATOS TERMICOS $\text{PbO}_2\beta$	DENSIDADES ( $\text{g/cm}^3$ )
Calor espec3fico medio 010639 cal/g, $^{\circ}\text{k}$ (20-100 $^{\circ}\text{C}$ )	7.363.....20 $^{\circ}\text{C}$ 9.1652.....25 $^{\circ}\text{C}$ 9.1488.....96 $^{\circ}\text{C}$ 9.56.....(Por rayos X)
Calor molecular 15.24 cal/mol $^{\circ}\text{k}$ , (60 $^{\circ}\text{C}$ )	9.604.....250 $^{\circ}\text{C}$ (Por hidr3lisis de plumbatos).

## VII.2 PROPIEDADES QUÍMICAS

### a. Aspectos generales:

El ión  $Pb^{2+}$  es más estable que el ión  $Pb^{4+}$ , este último no existe como tal en solución; la estabilidad del  $Pb^{2+}$  se atribuye al efecto del par inerte de electrones  $s$  presentes en este catión:



sin embargo en condiciones oxidantes fuertes, como durante la oxidación electroquímica del ión  $Pb^{2+}$ , es posible generar  $Pb^{4+}$  obteniéndose finalmente  $PbO_2$ . Este óxido presenta carácter anfotérico, comportándose por un lado como base débil y por otro como ácido al reaccionar con bases fuertes originando, por ejemplo metaplumbato,  $(Me_2PbO_2)$ .

Erróneamente este óxido es llamado peróxido de plomo, aún cuando no presenta el enlace oxígeno-oxígeno y no forma peróxido al reaccionar con los ácidos.

Las energías involucradas en la formación química del  $PbO_2$ , son las siguientes:



Calor de formación : 62600 cal/mol

Energía libre estándar de formación: -52070 cal/mol

### b. Estabilidad:

El  $PbO_2$  se descompone lentamente por acción de la luz. La estabilidad frente a la temperatura, depende de la variedad del óxido, ( $\alpha$ ,  $\beta$  ó  $\gamma$ ) según como se indica en la fig 36.

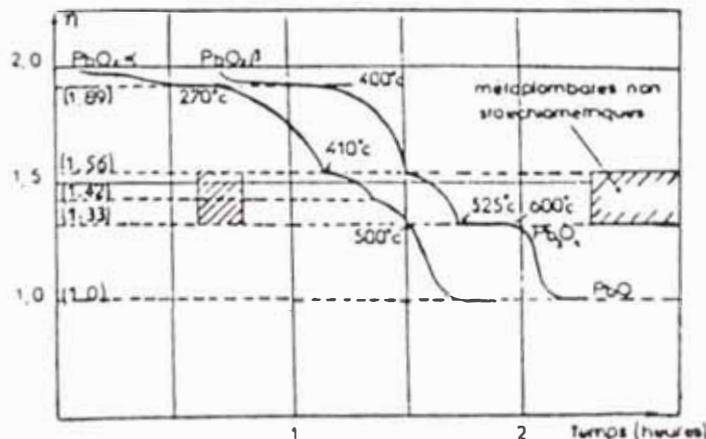


Fig. 36 Curvas termogravimétricas de  $PbO_2 \alpha$  y el  $PbO_2 \beta$  a temperatura creciente.  $n$  = número de átomos de oxígeno por un átomo de plomo.

## VII.3 CARACTERIZACION

### VII.3.1 Análisis químico del contenido de $PbO_2$ .

La determinación de la pureza del  $PbO_2$  obtenido se ha realizado por el método iodométrico recomendado en la norma ASTM D49-63 [22], con una ligera modificación en la composición química del estabilizador del ión  $Pb^{4+}$ . Este ión es relativamente estable en el sistema  $CH_3COONa-CH_3COOH$ .

#### a. Soluciones:

##### 1. Solución Estabilizadora (A)

Se disuelven en 25 ml de  $CH_3COOH$  al 25% (12.5 ml del ácido en 50 ml de agua) 10 g de  $CH_3COONa$  y 2g de KI calentar ligeramente si es necesario, luego completar a 50 ml con  $CH_3COOH$  al 25%.

##### 2. Solución indicadora (B)

Es el típico indicador de almidón, preparado disolviendo 1 g de esta sustancia y 1 mg de  $Hg_2I_2$  en 100ml de agua, solución que se somete a ebullición por 3 min. y luego se filtra y enfría.

##### 3. Solución Titulante (C)

Se pesan 6,2500g de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , 0.25g de  $Na_2CO_3$  y se diluyen en 250 ml de agua destilada exenta de oxígeno. La solución preparada es aproximadamente 0.10N. La estandarización se realiza con  $KIO_3$  (Q.P.).

La normalidad exacta del  $Na_2S_2O_3$  estandarizado se calcula con la ec. (18).

$$N_{Na_2S_2O_3} = 28 W(g) / V(ml) \quad (18)$$

en donde W, es el peso en gramos de  $KIO_3$  utilizado. Por lo general se toman cantidades alrededor de 0.12g de  $KIO_3$  ó 0.1093 g de  $KH(IO_3)_2$ . V es volumen en mililitros de  $Na_2S_2O_3$  gastados en la titulación.

#### b. Procedimiento de análisis:

El  $PbO_2$  sintetizado se pulveriza en un mortero de porcelana y se seca a  $90^\circ C$  por dos horas. Luego se pesan cantidades exactas alrededor de 0.15g, se transvasan a un matraz de 250ml y se le añaden inicialmente 10ml de  $H_2O$  destilada, luego 12.5ml de la solución A, y se titula con la solución C hasta el amarillo ligero, se añaden 2 a 3 gotas del

indicador y se sigue titulando hasta el incoloro. La pureza del  $PbO_2$  analizado se determina con la ec. (19).

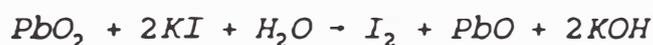
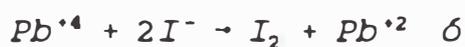
$$\% PbO_2 = \frac{11.96 \cdot N Na_2S_2O_3 \cdot V_{gastado} (ml)}{Peso de PbO_2 (g)} \quad (19)$$

Nota: Experimentalmente se ha encontrado que el consumo del titulante por parte del blanco de reactivos utilizado, es despreciable. El KI utilizado está libre de  $IO_3^-$

c. Reacciones:

Las reacciones involucradas son las siguientes:

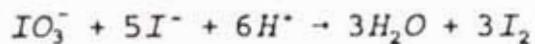
Principal



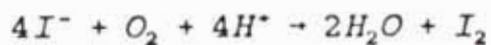
Titulación



Estandarización del titulante



Reacción secundaria



Estabilización del ión  $I^-$



d. Resultados:

Cuadro 47

Nº DE MUESTRA	DESCRIPCION	VOLUMEN DE TITULANTE (ml)	PESO DE MUESTRA (g)	PUREZA (%)
1	PbO <sub>2</sub> (Riedel de Haen)	12.1	0.1494	98.6084
2	PbO <sub>2</sub> electrosintetizado anodo: vidrio-SnO <sub>2</sub>	—	—	—
3	PbO <sub>2</sub> electrosintetizado anodo: grafito-PbO <sub>2</sub> t=55°C	12.2	0.1541	96.3909
4	PbO <sub>2</sub> electrosintetizado anodo: grafito-PbO <sub>2</sub> t=90°C	11.45 11.95	0.1450 0.1513	96.1427 96.1630

Titulante: Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1018N

La pureza promedio del PbO<sub>2</sub> electrosintetizado es de 96.2322% respecto del 98.6084% de PbO<sub>2</sub> patrón.

**VII.3.2 Análisis estructural del producto por difracción de rayos-X.**

Se ha procedido mediante la comparación de los patrones de difracción de rayos-X correspondientes a la muestras electrosintetizada y químicamente pura (patrón de PbO<sub>2</sub>).

a. Procedimiento:

Las muestras de PbO<sub>2</sub> electrosintetizadas se redujeron a polvo en un mortero de porcelana, luego se lavaron con agua destilada, etanol absoluto y finalmente fueron secadas a unos 50°C durante dos horas. Los patrones de difracción se obtuvieron en las condiciones indicadas en el cuadro 48.

## b. Patrones de difracción obtenidos:

Cuadro 48

Nº DE MUESTRA	DESCRIPCION	BARRIDO	ESCALA	RADIACION
1	PbO <sub>2</sub> (Riedel de Häen 99%)	8°-37°	1" = 1cm	Co K $\alpha$
2	Supuesto PbO <sub>2</sub> electrosintetizado con ánodo de SnO <sub>2</sub> sobre vidrio	8°-31°	1" = 2cm	Co K $\alpha$
3	Supuesto PbO <sub>2</sub> electrosintetizado con ánodo de grafito-PbO <sub>2</sub> (t=55°C)	2°-29°	1" = 2cm	Co K $\alpha$
4	Supuesto PbO <sub>2</sub> electrosintetizado con ánodo de grafito - PbO <sub>2</sub> (t=90°C)	8°-29°	1" = 2cm	Co K $\alpha$

Radiación utilizada CoK $\alpha$ :  $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$ 

$$d = n(0.8945)/\text{Sen } \theta$$

c. Análisis:

Análogamente al procedimiento seguido en el caso de los patrones de difracción del  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Sec. II.3.2), el análisis consiste en la aplicación de la ley de Bragg, con los ángulos obtenidos experimentalmente de cada patrón de difracción.

1. Patrón de difracción Muestra N<sup>o</sup> 1 (Patrón  $\text{PbO}_2$ )

Cuadro 49

N <sup>o</sup> PICO	UBICACION DEL PICO (cm)	$\theta$ (g.c.)	d (Å)	hkl
1	6.85	14.85	3.4900	110
2	10.70	18.70	2.7848	101
3	13.25	21.25	2.4679	200
4	20.95	28.95	1.8479	211
5	22.80	30.80	1.7469	220
6	28.05	36.05	1.5199	112

Las distancias interplanares encontradas para la muestra N<sup>o</sup>1 son coincidentes con los valores del  $\text{PbO}_2$   $\beta$  (cuadro 45) por lo tanto el compuesto producido corresponde al bióxido de plomo de estructura tetragonal (Figs 38 y 39).

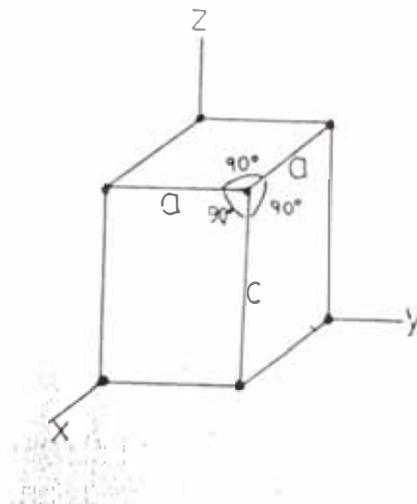


Fig. 38 Sistema tetragonal.

2. Patrón de difracción : Muestra N° 2

Cuadro 50

Nº DE PICO	UBICACION (cm)	$\theta$ (g.c.)	d (Å)	hKL	
				A	B
1	11.1	13.55	3.8176	—	102
2	13.4	14.85	3.4900	110	—
3	17.24	16.62	3.1272	—	112
4	21.40	18.70	2.7898	101	—
5	26.5	21.25	2.4679	200	—
6	42.0	29.00	1.8450	211	—
7	45.5	30.75	1.7494	220	—

Por comparación de los valores de las distancias interplanares con los del patrón, se concluye que el óxido de la muestra N° 2 corresponde también al  $PbO_2$  B.

A diferencia del difractograma de la muestra N° 1 (patrón de  $PbO_2$ ) este presenta dos picos adicionales  $d_{102}$  y  $d_{112}$  que se han atribuido a la naturaleza del ánodo utilizado, el que está constituido por un depósito adherente de  $SnO_2$  sobre un sustrato de vidrio común.

Es preciso indicar que el difractograma de esta muestra de  $PbO_2$  se obtuvo en presencia del sustrato, obviamente esta impureza no forma parte del óxido sintetizado.

3. Patrón de difracción : Muestra N° 3:

Cuadro 51

Nº DE PICO	UBICACION (cm)	$\theta$ (g.c.)	d (Å)	hKL
1	25.5	14.75	3.5131	110
2	33.3	18.65	2.7970	101
3	38.25	21.125	2.4818	200
4	53.7	28.85	1.8537	211

Por comparación de las distancias interplanares con las correspondientes al  $PbO_2$  patrón se concluye que el óxido de la muestra N° 3 es también  $PbO_2$  tetragonal ó  $PbO_2$  B.

A diferencia de los difractogramas anteriores en este caso el barrido se inició en  $2^\circ$  y finalizó en  $29^\circ$ , razón por la que no se observan los picos  $d_{112}$  y  $d_{210}$  del patrón.

v. Patrón de difracción . Muestra N° 4:

Cuadro 52

No DE PICO	UBICACION (cm)	$\theta$ (g.c.)	d (Å)	hKL	
				A	B
1	13.5	14.75	3.5133	110	—
2	17.2	16.60	3.1310	—	—
3	17.5	16.75	3.1038	—	—
4	21.32	18.66	2.7957	101	—
5	26.21	21.105	2.4842	200	—
6	41.72	28.86	1.8532	211	—

Análogamente por comparación con las distancias interplanares del  $PbO_2$  patrón se determina que la muestra N° 4 corresponde también al  $PbO_2$  B.

Los picos 2 y 3 de este difratograma no pertenecen a las variedades polimórficas del  $PbO_2$  ( $\alpha$ , B ó  $\gamma$ )

**VII.3.3 Resultados generales de la caracterización del bióxido de plomo electrosintetizado.**

El óxido obtenido por electrólisis del medio de formulación E-4 (cuadro 19) con ánodos de grafito- $PbO_2$  o vidrio- $SnO_2$  y cátodo de acero inoxidable AISI 316L, corresponde en todos los casos al bióxido de plomo tetragonal ( $PbO_2$  B).

N° PICO	DESCRIP.	SUST. IDENTIF.	PUREZA (%)	Dx (g/cm <sup>3</sup> )	PARAM. RED (Å)
1	Patrón	PbO <sub>2</sub> Tetragonal (B) centrado en el cuerpo	96.6084	9.6357	a=b=4.9375 c=3.3814
2	Electrosíntesis con ánodo de vidrio-SnO <sub>2</sub>	PbO <sub>2</sub> Tetragonal (B) centrado en el cuerpo	—	9.6231	a=b=4.9419 c=3.3798
3	Electrosíntesis con ánodo de grafito-PbO <sub>2</sub> (t=55°C)	PbO <sub>2</sub> Tetragonal (B) centrado en el cuerpo	96.3909	9.5156	a=b=4.9660 c=3.3849
4	Electrosíntesis con ánodo de grafito-PbO <sub>2</sub> (t=90°C)	PbO <sub>2</sub> Tetragonal (B) centrado en el cuerpo	96.1529	9.5147	a=b=4.9685 c=3.3818
	Bibliografía [12]	PbO <sub>2</sub> Tetragonal (B) centrado en el cuerpo	—	9.5718	a=b=4.955 I 0.001 c=3.38 I 0.002

Para el cálculo de los parámetros de red y de la densidad submicroscópica (Dx) se han utilizado las siguientes fórmulas:

$$a_0 = d_{hkl} [h^2 + k^2 + l^2 (a_0/c_0)^2]^{1/2}, (\text{Å}) \quad (20)$$

$$Dx = 794.32/a^2c, (\text{g/cm}^3) \quad (21)$$

Aspectos complementarios:

1. En general el bióxido de plomo es un óxido no estequiométrico y su representación como PbO<sub>2</sub> es ideal

La no estequiometría del PbO<sub>2</sub> β no se ha estudiado, sin embargo en el caso del PbO<sub>2</sub> α se sabe que cada vez que se forma una laguna de plomo se originan cuatro lagunas de oxígeno, los cuales derivan de la composición ideal PbO<sub>2</sub> por el mecanismo clásico de la extracción simultánea de un átomo de plomo y cuatro oxígenos.

2. La pureza del PbO<sub>2</sub> electrosintetizado (96.23%) es bastante aceptable frente a los bajos valores alcanzados por los métodos químicos.

3. Por los datos del cuadro 54 correspondientes, al  $\text{PbO}_2$  B, obtenido con ánodos de vidrio  $\text{SnO}_2$ , respecto de los correspondientes al  $\text{PbO}_2$  B patrón, se estima que dicho ánodo se comportaría como un excelente electrocatalizador si se logra mejorar la conductividad del depósito de  $\text{SnO}_2$ .

4. El  $\text{PbO}_2$  es un semiconductor y en general se le atribuye una resistividad de  $9.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  a  $20^\circ\text{C}$ , (el cobre a la misma temperatura, posee una resistividad de  $1.67 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) La conductividad específica del óxido entre  $22$  y  $84^\circ\text{C}$  es de  $11000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , valor que disminuye en  $0.06\%$  por el incremento de un grado en la temperatura.

5. El óxido electrosintetizado corresponde al  $\text{PbO}_2$  tetragonal ( $\text{PbO}_2$  B), conocido comúnmente con el nombre de platnerita u óxido pulga. La celda unitaria contiene a  $2\text{PbO}_2$ , en la que cada átomo de Pb se encuentra coordinado con 6 átomos de oxígeno.

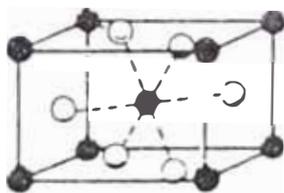


Fig. 39 Celda unitaria tetragonal correspondiente al  $\text{PbO}_2$  B.

# CAPITULO VIII

## MECANISMOS DE LAS PRINCIPALES REACCIONES ELECTRODICAS DEL PROCEDIMIENTO ESTABLECIDO PARA LA OBTENCION DEL BIOXIDO DE PLOMO

### VIII.1 ESTABLECIMIENTO DE LA REACCION ELECTRODICA GENERAL.

Para ello es necesario conocer la naturaleza química de los productos y el número de electrones transferidos durante la reacción.

#### a. Productos de la reacción

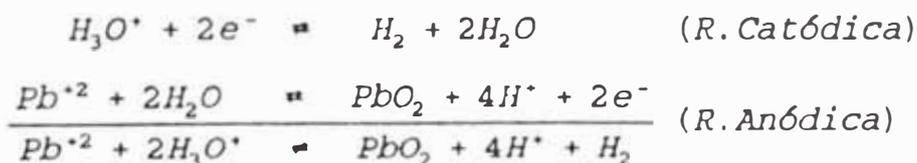
El análisis químico y el estudio de los patrones de difracción de rayos-X realizado sobre el producto anódico, indican que corresponde al bióxido de plomo tetragonal (Cap. VII). Así mismo, la disminución del pH durante el desarrollo de la electrólisis, señalan indirectamente la presencia de HNO<sub>3</sub> como producto secundario.

#### b. Número de electrones transferidos

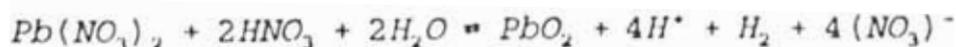
Experimentalmente se ha encontrado que el paso de 1613.67 Coul originan 1.8057g de PbO<sub>2</sub>, por lo tanto, haciendo uso de la ley de Faraday, el número de electrones transferidos (N<sup>o</sup>e) resulta:

$$N^{\circ}e = (1613.667 \times 239.19) / (1.8057 \times 96487) C = 2$$

En base a lo indicado en los incisos a y b, la reacción total resulta de la suma de las siguientes reacciones electroquímicas parciales:



ó equivalentemente:



Esta es la reacción general que tiene lugar en el proceso de electrosíntesis del bióxido de plomo.

## VIII.2 MECANISMOS

### VIII.2.1 Mecanismo plausible de la reacción anódica

#### a. Antecedentes

Dicho mecanismo fue estudiado por otros autores [23] encontrándose que el paso determinante de la velocidad sobre electrodos de platino corresponde a la etapa de crecimiento cristalino.

Durante los ensayos de electrosíntesis del  $PbO_2$  con ánodos de grafito, se encontró notable influencia de la superficie de este electrodo sobre la formación del producto. (Cap.V), lo que constituye una evidencia experimental de que la etapa del crecimiento cristalino, sea también el paso determinante de la velocidad sobre los electrodos de grafito.

Sin embargo, esta sospecha puede o no ser válida para el desarrollo de la misma reacción electroquímica sobre el ánodo de grafito -  $PbO_2$ , cuyo caso se discute brevemente en las páginas siguientes.

#### b. Estudio experimental

El estudio de las reacciones electroquímicas que transcurren con cambios de fase, como en el caso de la formación del  $PbO_2$ , requieren de mediciones extremadamente rápidas, de modo que la mudanza superficial sea mínima. Para tal efecto deben utilizarse instrumentos especiales, por ello el estudio se ha limitado a la determinación de los parámetros expuestos en los incisos b.1 y b.2, los cuales permiten obtener alguna información sobre este mecanismo.

##### b.1 Potencial de reposo

El potencial de reposo del ánodo mixto grafito -  $PbO$  ( $E_r$ ) en el electrolito de formulación E-4 a  $56^\circ C$ , es de 1.25V frente al electrodo de Calomel saturado ( $E_r$ )

$$E = E_T \quad E_r = 1.25V. \quad (\text{vs } E.C.S.)$$

$$E_T = E + E_r = 1.25V + 0.224V$$

$$E_T = 1.4740V \quad (\text{valor experimental})$$

Este valor de  $E_r$  está referido al electrodo normal hidrógeno y corresponde a la reacción anódica:



$$E^\circ = -1.4674 \text{ V (vs E.N.H.)}$$

La coincidencia de estos valores, indica la exclusividad de esta reacción en el ánodo, en el sentido de que es muy poco probable la presencia de impurezas que modifiquen posteriormente los pasos del mecanismo de esta reacción

#### b.2 Densidad de corriente de intercambio ( $I_0$ )

La polarización en las vecindades del potencial de reposo, posibilita mediante el método de Tafel la evaluación indirecta del valor de  $I_0$ .

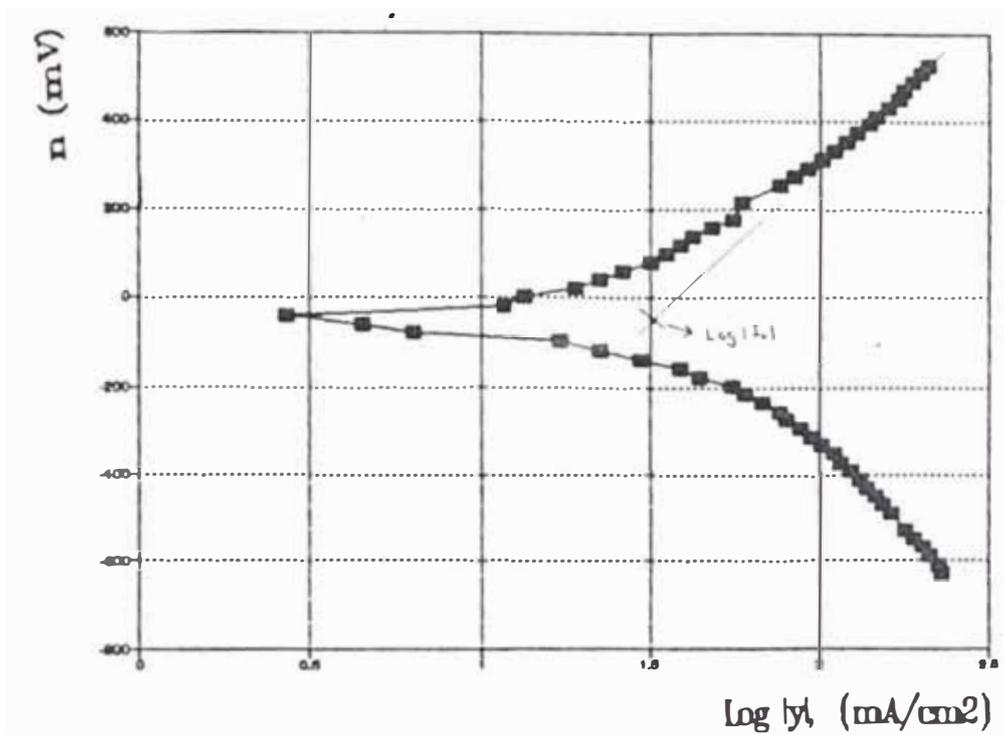


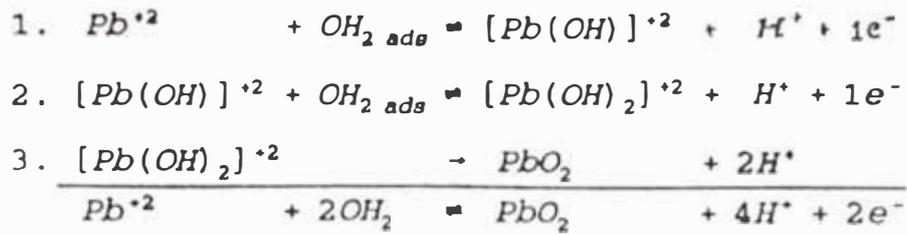
Fig. 40 Curva de Tafel para el ánodo mixto de grafito- $\text{PbO}_2$  en el electrolito 2-4 a  $56^\circ\text{C}$ . Er : E.C.S., 100 mV/s,  $\eta$  : sobretensión

Del intercepto se obtiene que  $I_0 = 3.16 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ , valor relativamente alto, lo cual indica que la polarización de este electrodo requiere de corrientes elevadas (\*) y que por lo tanto la reacción anódica de equilibrio es bastante reversible, de allí su aplicación en los acumuladores de plomo.

Así mismo, este valor sugiere que la reacción probablemente no este controlada por la etapa de transferencia de carga (o etapa de descarga-ionización).

\* Este criterio es importante en la elaboración de electrodos de referencia.

c. Mecanismo plausible para la formación del  $PbO_2$



El mecanismo expuesto, se ha formulado de acuerdo con los siguientes criterios:

1. La escasa probabilidad de que la transferencia de dos electrones tenga lugar en una sola etapa.[5]
2. El valor relativamente alto de la densidad de corriente de intercambio sugiere que el control de la reacción no se realiza por la etapa de transferencia de carga.
3. Las sustancias que conforman el electrolito, incluido el solvente condicionan la estructura de la doble capa y su influencia en el desarrollo de la reacción (Fig. 41).
4. Estudios precedentes, realizados sobre platino [23] indican que la reacción está controlada por el crecimiento cristalino, sin embargo sobre un electrodo mixto de grafito- $PbO_2$ , es posible que la difusión de los adiciones a lo largo de los planos sea la etapa que controle la velocidad (Fig. 43).

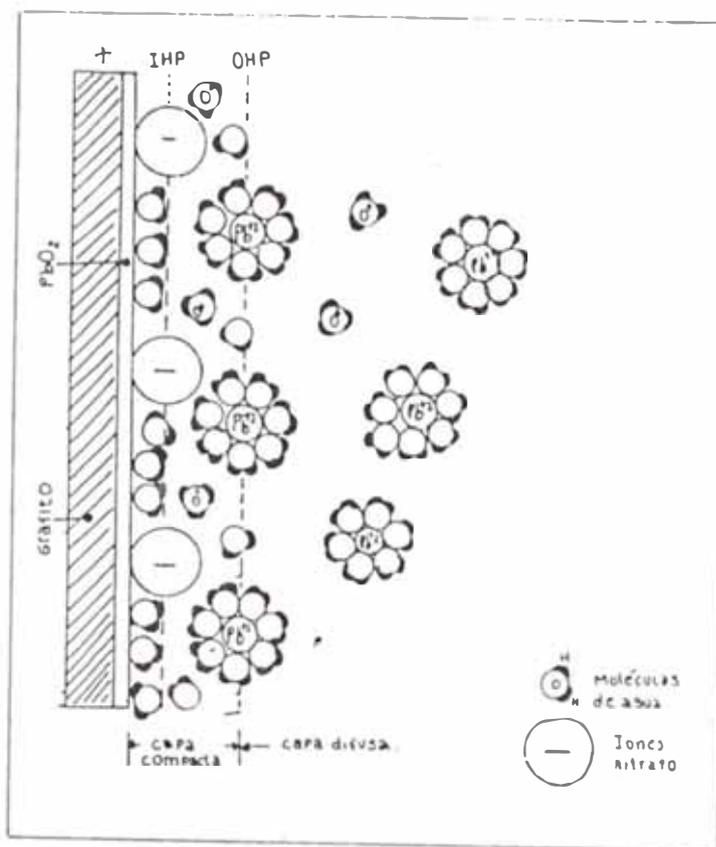


Fig. 41 Estructura probable de la doble capa eléctrica para la formación del  $PbO_2$   
 - · Dipolo de agua, - : Iones nitrato.  
 + Iones hidroxilo.

#### d. Discusión del mecanismo propuesto

Mediante los mecanismos de transporte de masa (difusión, migración y convección) se traslada al ión  $Pb^{+2}$  solvatado, desde el seno de la solución (capa difusa) hasta la interfase electrodo-electrolito (capa compacta), situándose en el plano externo de Helmholtz (OHP); mientras que los iones nitrato se alinean en un plano interno (IHP), compartiendo la superficie electródica con los dipolos del agua, orientados preferentemente según como se ha indicado en la Fig. 41

El proceso de transferencia de carga tiene lugar cuando el ión  $Pb^{+2}$  solvatado, alcanza distancia adecuada, dentro de la capa compacta, para que luego por el efecto de tunel [5] se transfiera el primer electrón. Esto necesariamente implica la disminución del número de solvatación y del radio iónico de la especie electroactiva. El consecuente incremento de su reactividad origina la interacción química preferentemente las moléculas de agua adsorbidas sobre el recubrimiento de bióxido de plomo, cuya interacción directa, posibilita el camino de menor energía para la electrodeposición del óxido.

etapa final consiste en la difusión superficial de especie  $[\text{Pb}(\text{OH})_2]^{+2}$  a través de las irregularidades de la superficie electródica (planos, escalones, huecos en el borde y agujeros) hasta su incorporación a la red como  $\text{PbO}_2$ .

Dado que la superficie del electrodo se encuentra cubierta con el mismo óxido que se deposita, es posible que la etapa de crecimiento cristalino no sea la limitante de la velocidad del proceso. Así, se ha supuesto que la difusión superficial de la especie  $[\text{Pb}(\text{OH})_2]^{+2}$  a través de los planos sea el paso determinante de la velocidad de la reacción.

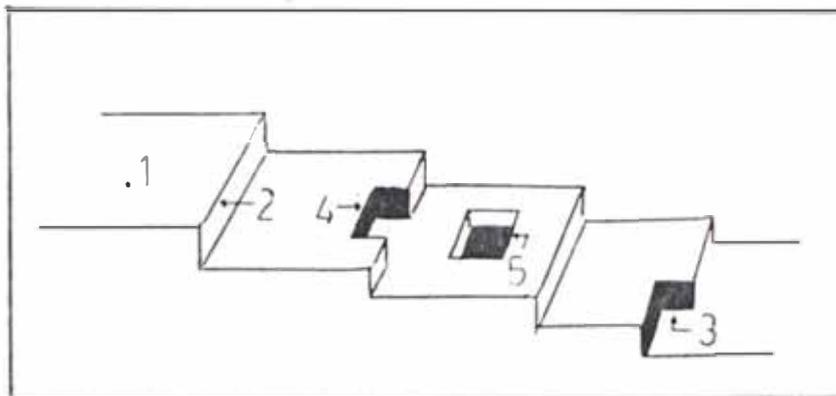


Fig. 42 Irregularidades en la superficie electródica

1. Plano, 2 Escalón, 3. Recodo, 4. Hueco en un escalón, 5. Agujero.

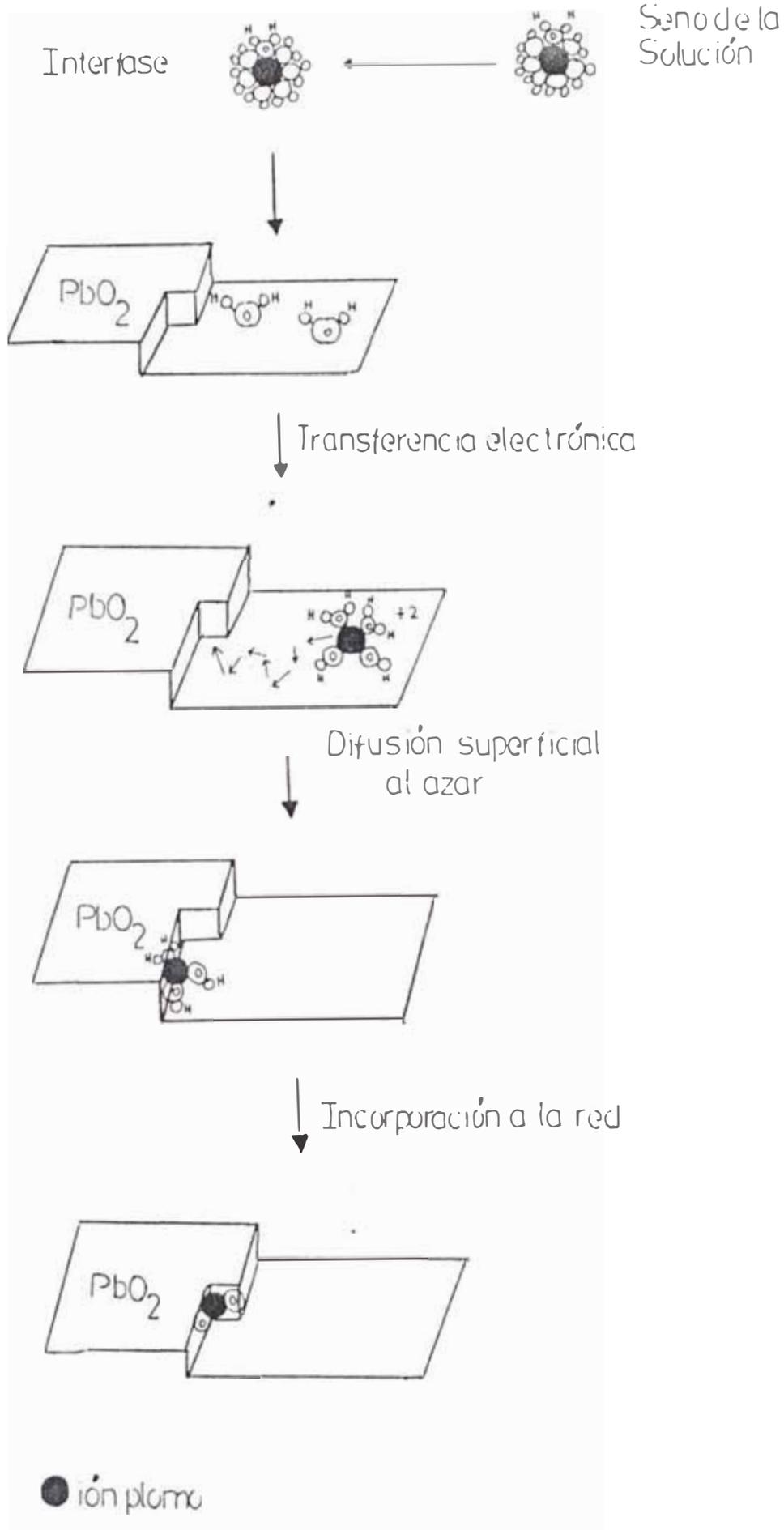


Fig. 43 Pasos para la incorporación del bióxido de plomo a la red. (véase la pag. 99)

## VIII.2.2 MECANISMO PROBABLE DE LA REACCION CATODICA

### a. Antecedentes

El mecanismo de la formación de hidrógeno, debido a su importancia tecnológica, sigue siendo estudiado profundamente, por lo general sobre metales puros; se ha llegado a establecer que la etapas limitante de la velocidad (e.l.v) depende del material electrodo que se utilice.

Cuadro 54

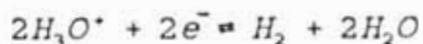
METAL	MECANISMO
Hg Pb Cd	Descarga de protones (e.l.v) seguida de una desorción electrodo
Ni W Au	Descarga de protones seguida de una desorción electrodo (e.l.v)
Pt Ru	Descarga de protones seguida de una desorción química (e.l.v)

El mecanismo sobre aleaciones, como es el caso del acero utilizado como cátodo, es bastante complejo.

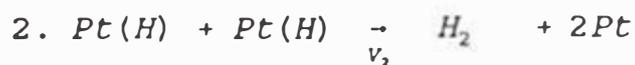
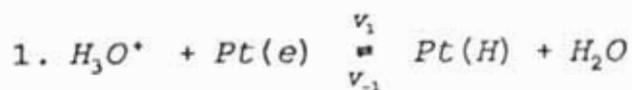
### b. Mecanismo

Con la finalidad de dar una ilustración general, se ha optado por discutir brevemente el mecanismo de la formación de hidrógeno sobre platino en medio ácido.

La reacción electrónica es la siguiente:



El estudio experimental de dicha reacción sobre platino [5], ha permitido establecer que la formación de hidrógeno ocurre en dos etapas:



#### Etapa 1

El ión hidronio transportado hacia la interfase Pt-electrolito en donde, mediante el efecto de tunel [5] tiene lugar la descarga, directamente sobre un puesto vacante o sobre el creado al desplazar las moléculas de agua que se encuentran cubriendo la superficie del electrodo. Como resultado se origina un átomo de hidrógeno adsorbido,  $Pt_{(s)}H$ .

#### Etapa 2

Esta es la etapa limitante de la velocidad, conocida como desorción química, que consiste en la recombinación de los átomos de hidrógeno adsorbidos para formar hidrógeno molecular obviamente ésta es una reacción de no equilibrio, tal como se ha indicado en 2.

La expresión de la velocidad o densidad de corriente de la reacción puede deducirse mediante la aplicación de la ecuación de Butler-Volmer.

Para reacción catódica, se puede escribir:

$$\vec{I} = 2F\vec{V}_2 \quad (22)$$

La velocidad de la reacción 2 puede expresarse en función de la concentración de la especie  $Pt_{(s)}H$

$$\vec{V}_2 = K_2 C^2 = K_2 (K' \theta)^2 \quad (23)$$

$\theta$ , expresa el grado de recubrimiento por hidrógeno adsorbido y  $K'$  es la concentración cuando  $\theta$  es la unidad. Reemplazando (23) en (22) se obtiene:

$$\vec{I} = 2FK_2 K'^2 \theta^2 \quad (24)$$

Para el cálculo del valor de  $\theta$ , se puede utilizar la reacción 1 y la condición de que es una reacción en equilibrio, que implica la igualdad de las velocidades tanto directa como inversa.

$$K_1 C_{H_3O^+} (1-\theta) \exp[-BF\Delta\phi/RT] = K_{-1} K' \theta \exp[(1-\beta)F\Delta\phi/RT] \quad (25)$$

de (25) se obtiene:

$$\theta = \frac{K_1 C_{H_3O^+} \exp[-F\Delta\phi/RT]}{K_1 C_{H_3O^+} \exp[-F\Delta\phi/RT] + K_{-1} K'} \quad (26)$$

$\Delta\phi$ , es la diferencia de potencial en la interfase, los demás términos tienen el significado usual.

Para sobretensiones bajas:

$$K_1 C_{H_2O} \exp[-F\Delta\phi/RT] \ll K_{-1} K'$$

con esta condición, la ec. (26) se reduce a:

$$\theta = \frac{K_1 C_{H_2O} \exp[-F\Delta\phi/RT]}{K_{-1} K'} \quad (27)$$

reemplazando (27) en (24), se obtiene la expresión final de la velocidad de reacción:

$$\bar{i} = 2FK_2 \left( \frac{K_1}{K_{-1}} \right)^2 C_{H_2O}^2 \exp[-2F\Delta\phi/RT] \quad (28)$$

La expresión de la ecuación (28) indica que la velocidad de la reacción puede aumentarse con el descenso del pH del electrolito y con el incremento del potencial en la interfase

### VII.2.3 CONTRIBUCION DEL ESTUDIO DEL MECANISMO AL PERFECCIONAMIENTO DE LA ELECTROSINTESIS DEL BIOXIDO DE PLOMO.

Las contribuciones del estudio del mecanismo de las reacciones electródicas son las siguientes:

a. Reacción de formación del bióxido de plomo.

a.1 La posibilidad del uso de un electrodo de bióxido de plomo dopado con platino, para atenuar el supuesto control de la velocidad por la difusión de los iones en los planos de la superficie.

a.2 La posibilidad de modificar la naturaleza del depósito, si se utilizan agentes de adición como el  $KClO_3$  presente en la formulación del electrolito, o aditivos orgánicos que se adsorban con mayor facilidad que las moléculas de agua.

b. Reacción de formación de hidrógeno.

La posibilidad de controlar la velocidad variando la concentración del ión hidronio y la polarización del electrodo.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### CONCLUSIONES.

Los resultados del presente estudio, realizado a nivel de laboratorio, demuestran que es posible la síntesis electroquímica del bióxido de plomo con una pureza del 96.2% y los rendimientos farádico y energético de 90.28% y 1299 g.PbO<sub>2</sub> respectivamente. Sin la utilización de electrodos de platino. Disponiéndose para tal efecto de un ánodo de grafito con un electrodepósito adherente, liso y homogéneo, del mismo óxido, logrado bajo la influencia de un ondas ultrasónicas de 55 KHz, y como material catódico acero inoxidable de calidad AISI 316L.

La formulación química del electrolito, ha hecho posible que el producto formado sobre el ánodo de grafito PbO<sub>2</sub>, quede exento de toda posibilidad de contaminación con partículas de plomo provenientes del cátodo, al tener lugar la formación preferente de hidrógeno. Así mismo, la presencia del agente de adición KClO<sub>3</sub>, ha permitido la fácil separación del producto, evitando su fuerte adherencia al sustrato.

Como materia prima se ha utilizado plomo de 97% de pureza, que el país exporta, y ácido nítrico también de fabricación nacional. Es oportuno indicar aquí que puede aprovecharse la metodología expuesta en el cap.II, para la producción de nitrato de plomo de alta pureza.

## RECOMENDACIONES.

1. Dado que el dopaje del ánodo mixto de grafito y bióxido de plomo, puede influir favorablemente en la electrosíntesis del mismo óxido, se sugiere su estudio.

2. Debido al comportamiento exhibido por los ánodos de  $\text{SnO}_2$  sobre substrato de vidrio, obtenidos por la técnica de Spray-pirolisis [18], se sospecha que estos se comportarían como excelentes electrocatalizadores en la electrosíntesis de diversas sustancias químicas, incluida la del bióxido de plomo.

Por ello se sugiere que luego de mejorar sus propiedades conductoras mediante el dopaje adecuado, se le estudie desde la perspectiva indicada.

3. Así mismo, dado el buen comportamiento del electrodo de grafito-bióxido de plomo en la electrosíntesis de este óxido, se sugiere su uso en la obtención electroquímica de otras sustancias.

4. Realizar un estudio de factibilidad, para reemplazar las pesadas placas de plomo-óxidos de plomo de los acumuladores convencionales, por los de grafito-bióxido de plomo obtenidos con la influencia de ondas ultrasónicas.

5. Finalmente se sugiere atender el hecho, de que es posible obtener, como se ha observado experimentalmente, electrodepositos metálicos brillantes con la aplicación de ultrasonido en lugar de los agentes de adición.

## I I O R A I O

- [1]. Griesheim, Patent Chemische Fabrik Griesheim-Elektron D.R.P. 124-512-1900.
- [2]. N.P. Fedot'ev and Yu. M. Pozin, Electrochemical Method of Lead dioxide preparation, Leningrad Technol. Inst. im., 59-62 (1956).
- [3]. Yasuichi Shibasaki, Electrolyte for electrodeposition of lead peroxide, J. Chem. Soc. Japan, oct. 23 175,166 (1947).
- [4]. Yasuichi Shibasaki, Electrodeposition of lead Peroxide, J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect 29-54 (1951).
- [5]. John O'M. Bockris y Amulya K. N. Redy, Electroquímica Moderna, Ed. Reverté. S. A., 909-48, 1980.
- [6]. J. M. Costa, Fundamentos de Electróica, Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones, Ed. Alhambra, Vol. 2 capítulo 3, 1981.
- [7]. B.B. Damaskin, O. A. Petri, Fundamentos de la Electroquímica Teórica, Ed. Mir, 144, 201-3, 1978.
- [8]. Southampton Electrochemistry Group, Instrumental Methods in Electrochemistry, Ed. Jon Wiley & sons, capítulo II, 1985.
- [9]. Nouveau Traité de Chimie Minerale, azotate (ou nitrate) de plomb divalent, Ed. Masson Paris, 717-22, 1963.
- [10]. D. M. Adams, J. B. Raynor, Química Inorgánica Práctica Avanzada, Ed. Reverté, S. A.; capítulo 6, 1966.
- [11]. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Ed. Mc Graw Hill, 96-98.
- [12]. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1972.
- [13]. Juan Z. Avalos P. Domingo Alíaga G. Universidad Nacional de Ingeniería, Cinética de la corrosión : Método Electroquímico de la Resistencia de Polarización, Técnica N° 2, Vol 3, 65-9, 1987.
- [14]. Avner Sydney H. Introducción a la Metalurgia Física,

- Ed. Mc Graw Hill, 360-71, 1974.
- [15]. Auesta Jernverks Artiebolag, Corrosion Tables for Stainless Steels and Titanium, 34-9, 92, Stockholm 1971.
- [16]. M. G. Fontana and N. D. Greene, Corrosion Engineering, Mc Graw Hill, New York, 240-250, 1967.
- [17]. K. S. A. Gnanasekaran, K. C. Narasimham, H. V. K. Udupa, The Effect of the Additive Cetyltrimethyl Ammonium Bromide on the Electrodeposition of Lead Dioxide, Journal of Applied Electrochemistry, 6 189-1981 (1976).
- [18]. Abel Gutarra E., Obtención de Películas de SnO<sub>2</sub> y su caracterización óptica, eléctrica y estructural. Tesis para optar el título de Licenciado en Física, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, 125 pág., 198.
- [19]. A. A. Kulikov, A. A. Blelenki, B. M. Raputov, Equipo eléctrico de las empresas de metalurgia no ferrosa, Ed. Mir Moscu, capítulo VI, 1976.
- [20]. Alejandro J. Aruía, Introducción a la Electrocatálisis, Sec. Gral. de la O. E. A., 33-4, 1983.
- [21]. Nouveau Traité de Chimie Minerale, Oxide de Plomb Tétravalent ou Bioxide de Plomb ou Oxide Puce, Ed. Masson Paris, 615-26, 1963.
- [22]. ASTM, Standard Methods of Chemical Analysis of Dry Red Lead, 42-4, designation D49-63.
- [23]. M. Fleischmann, J. W. Oldfield and D. Singleton. Intermediates in Electrochemical Reactions, Faraday Discussions of The Chemical Society, N° 56, 180-197, 1973.
- [24]. Esther Ocola T., Tesis en edición.