

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y NUCLEAR



**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO Y RECUPERACIÓN DEL ESTAÑO
Y DEL PALADIO MEDIANTE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO
DE COMPARTIMENTOS SEPARADOS**

TESIS DOCTORAL

MONTSERRAT GARCÍA GABALDÓN

Valencia, Abril de 2005

A mis padres, Javier y Montse,
a Guille,
a Jordi.

A todos los compañeros que me han apoyado
y en especial a Emma por su ayuda inestimable.

Deseo expresar mi agradecimiento:

A los Catedráticos Dr. D. Valentín Pérez Herranz y Dr. D. José García Antón del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia por su ayuda, paciencia y confianza incondicional así como por los conocimientos transmitidos.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología por su ayuda a través del financiamiento del Proyecto PPQ2000-0689-C02-01 en el cual se enmarca mi Tesis Doctoral.

Al Ministerio de Educación y Cultura por la concesión de una beca predoctoral de Formación de Profesorado Universitario para el desarrollo de la Tesis.

Al Dr. D. Enrique Sánchez Vilches y al Dr. D. Sergio Mestre Beltrán del Instituto de Tecnología Cerámica de Castellón por los materiales proporcionados así como por los conocimientos aportados.

A todos los miembros del Grupo de Investigación I.E.C. por su ayuda incondicional en todos los momentos de euforia y desaliento.

Finalmente, el más sincero agradecimiento a todas las personas que con su apoyo, ayuda y ánimo han hecho posible el desarrollo de esta Tesis.

ÍNDICE

CAPÍTULO I: OBJETIVOS	1
CAPÍTULO II: INTRODUCCIÓN	7
1. METALIZADO POR DEPOSICIÓN QUÍMICA DE NÍQUEL	9
1.1 ASPECTOS FUNDAMENTALES	9
1.1.1 Fuentes de níquel	10
1.1.2 Agentes reductores	10
1.1.3 Agentes complejantes	11
1.1.4 Agentes estabilizadores o inhibidores	12
1.2 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS	13
1.3 APLICACIONES INDUSTRIALES	15
2. METALIZADO DE PLÁSTICOS POR DEPOSICIÓN QUÍMICA DE NÍQUEL	17
2.1 MOLDEADO	19
2.2 PREMETALIZADO	20
2.2.1 Limpieza	20
2.2.2 Mordentado	20
2.2.3 Neutralización	21
2.2.4 Preactivado	22
2.2.5 Activado	22
2.2.6 Aceleración	24
2.2.7 Metalizado	24
2.3 METALIZADO ELECTROLÍTICO	25

3. COMPONENTES DE LOS BAÑOS DE ACTIVADO	27
3.1 ESTAÑO	28
3.1.1 Propiedades físicas	28
3.1.2 Propiedades químicas	29
3.1.3 Propiedades electroquímicas	30
3.2 PALADIO	31
3.2.1 Propiedades físicas	31
3.2.2 Propiedades químicas	32
3.2.3 Propiedades electroquímicas	33
4. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LOS BAÑOS DE ACTIVADO	34
5. MÉTODOS DE RECUPERACIÓN PARA EL ESTAÑO Y EL PALADIO	36
5.1 MÉTODOS DE TRATAMIENTO	36
5.2 MÉTODOS DE TRATAMIENTO Y RECUPERACIÓN	37
6. BIBLIOGRAFÍA	39
CAPÍTULO III: DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DEL Sn(II) EN PRESENCIA DE Sn(IV)	43
1. INTRODUCCIÓN	45
2. OBJETIVOS	47
3. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EMPLEADA	48
3.1 APLICACIONES DE LA POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE IMPULSOS	51
3.1.1 Método de adición estándar	51

4. CONDICIONES EXPERIMENTALES	54
4.1 MONTAJE EXPERIMENTAL	54
4.2 CONDICIONES DE TRABAJO	55
4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	55
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
5.1 DETERMINACIÓN DEL ESTAÑO TOTAL	57
5.2 DETERMINACIÓN DEL Sn(II)	60
5.2.1 Efecto de la concentración de citrato sobre el pico polarográfico del Sn(II) y del Sn(IV)	61
5.2.2 Efecto de la concentración de ácido clorhídrico sobre el pico polarográfico del Sn(II) y del Sn(IV)	66
5.2.3 Efecto combinado del citrato y del ácido clorhídrico sobre los picos polarográficos del Sn(II) y del Sn(IV)	70
5.2.4 Obtención de las rectas de calibrado	76
6. VERIFICACIÓN DE LA METODOLOGÍA EMPLEADA	78
7. CONCLUSIONES	79
8. BIBLIOGRAFÍA	81
CAPÍTULO IV: ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS BAÑOS DE ACTIVADO	83
1. INTRODUCCIÓN	85
2. OBJETIVOS	86
3. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS	87
3.1 ECUACIÓN CINÉTICA DE BUTLER-VOLMER	89

3.2 EFECTO DE LA TRANSFERENCIA DE MATERIA SOBRE LA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA	90
3.3 RELACIÓN ENTRE LA DENSIDAD DE CORRIENTE LÍMITE Y LA CONCENTRACIÓN	92
4. CONDICIONES EXPERIMENTALES	95
4.1 MONTAJE EXPERIMENTAL	95
4.2 CONDICIONES DE TRABAJO	96
4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	97
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	98
5.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL PALADIO	98
5.1.1 Determinación de los parámetros cinéticos	103
5.2 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ESTAÑO	110
5.2.1 Comportamiento electroquímico del Sn(II)	111
5.2.2 Comportamiento electroquímico del Sn(IV)	117
5.3 MEZCLAS TEÓRICAS ESTAÑO-PALADIO	120
5.4 BAÑOS AGOTADOS DE ACTIVADO REALES	126
6. CONCLUSIONES	136
7. BIBLIOGRAFÍA	138
CAPÍTULO V: CARACTERIZACIÓN DE LOS SEPARADORES CERÁMICOS	143
1. INTRODUCCIÓN	145
1.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS SEPARADORES CERÁMICOS	147
2. OBJETIVOS	153

3. TRANSPORTE DE MATERIA DEBIDO A LA MIGRACIÓN, CONVECCIÓN Y DIFUSIÓN	154
3.1 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EMPLEADA	158
4. CONDICIONES EXPERIMENTALES	163
4.1 MONTAJE EXPERIMENTAL	163
4.2 CONDICIONES DE TRABAJO	166
4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	169
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	171
5.1 TRANSPORTE DE MATERIA POR MIGRACIÓN	171
5.1.1 Experiencias llevadas a cabo en ausencia de estaño	180
5.1.2 Experiencias llevadas a cabo presencia de estaño	187
5.2 TRANSPORTE DE MATERIA POR CONVECCIÓN	207
5.3 TRANSPORTE DE MATERIA POR DIFUSIÓN	208
6. CONCLUSIONES	210
7. BIBLIOGRAFÍA	212
CAPÍTULO VI: ESTUDIO DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO DE COMPARTIMENTOS SEPARADOS	215
1. INTRODUCCIÓN	217
2. OBJETIVOS	220
3. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE ANÁLISIS EMPLEADA	221
3.1 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	221
3.2 CURVAS DE CALIBRADO	223

4. CONDICIONES EXPERIMENTALES	225
4.1 MONTAJE EXPERIMENTAL	225
4.2 CONDICIONES DE TRABAJO	227
4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	228
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	229
5.1 DISOLUCIÓN DE Sn(IV) EN HCl	234
5.1.1 Experimentos en régimen potencioestático	234
5.1.2 Experimentos en régimen galvanostático	252
5.2 MEZCLAS DE Sn(IV) Y Pd(II) EN HCl	268
6. CONCLUSIONES	288
7. BIBLIOGRAFÍA	290
CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES	293
LISTA DE SÍMBOLOS	299
RESÚMENES	305

CAPÍTULO I: OBJETIVOS

El objetivo de la presente Tesis Doctoral es el estudio del comportamiento electroquímico de disoluciones de estaño y paladio procedentes de los baños de activado de las industrias de metalizado de plásticos para su recuperación mediante la utilización de un reactor electroquímico de compartimentos separados por un separador cerámico.

Mediante la recuperación de estos metales se pretende por una parte conseguir minimizar la contaminación causada por los baños generados en la etapa de activado, y por otra parte conseguir un ahorro de materias primas, puesto que una vez recuperados los metales podrían utilizarse de nuevo en la etapa de activado.

En la Figura II-1 se plantea de manera esquemática el desarrollo de la Tesis Doctoral indicándose los distintos Capítulos que la componen. Los objetivos específicos de cada uno de estos Capítulos se citan a continuación:

En el Capítulo II, “*Introducción*”, se realiza un análisis del proceso de metalizado de plásticos por deposición química de níquel, haciendo hincapié en la etapa de activado, cuyas aguas residuales generadas son objeto de tratamiento en esta Tesis. En el mismo Capítulo se describe la problemática medioambiental de los baños generados durante el activado, y se describen diferentes alternativas tecnológicas de tratamiento de dichos baños.

En el Capítulo III, “*Determinación cuantitativa del Sn(II) en presencia de Sn(IV)*”, se desarrolla un método electroquímico para la determinación del Sn(II) en presencia de Sn(IV), así como para la determinación del estaño total. Puesto que el Sn(II) es fácilmente oxidable a Sn(IV) provocando el envejecimiento del baño de activado, y su consiguiente deterioro, el conocimiento de la composición de los baños de activado es fundamental como medida de la calidad de los baños.

En el Capítulo IV, “*Estudio electroquímico de los baños de activado*” se lleva a cabo un estudio cinético sobre la reducción electroquímica de los baños de activado realizándose un estudio previo sobre la cinética de deposición de los metales que integran el baño. El objetivo de esta etapa es conocer las condiciones que permiten

reducir ambos metales de manera conjunta, o por separado, sobre la superficie del cátodo, y evaluar los mecanismos de las diferentes reacciones de reducción.

En el Capítulo V, “*Caracterización de los separadores cerámicos*”, se estudia la influencia de la porosidad media, el tamaño de poro medio y la distribución de los poros de diferentes separadores cerámicos sobre el transporte de especies debido a los fenómenos de migración, convección y difusión. Con ello, se pretende seleccionar el separador idóneo capaz de minimizar el paso del Sn(II), presente en el compartimento catódico del reactor electroquímico, a través del separador y de este modo evitar su oxidación en el compartimento anódico del reactor.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de operación para la recuperación de los metales y una vez seleccionado el separador idóneo, en el Capítulo VI, “*Estudio del reactor electroquímico de compartimentos separados*”, se evalúa la deposición del estaño y del paladio en el reactor electroquímico de compartimentos separados, desde el punto de vista de la obtención de altos rendimientos eléctricos y mínimos consumos energéticos, así como desde el punto de vista de la recuperación de la máxima cantidad de metal depositado.

En el Capítulo VII, “*Conclusiones*”, se resume el trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral mediante las aportaciones originales que esta Tesis Doctoral ha generado en el estudio de la recuperación del estaño y del paladio mediante técnicas electroquímicas.

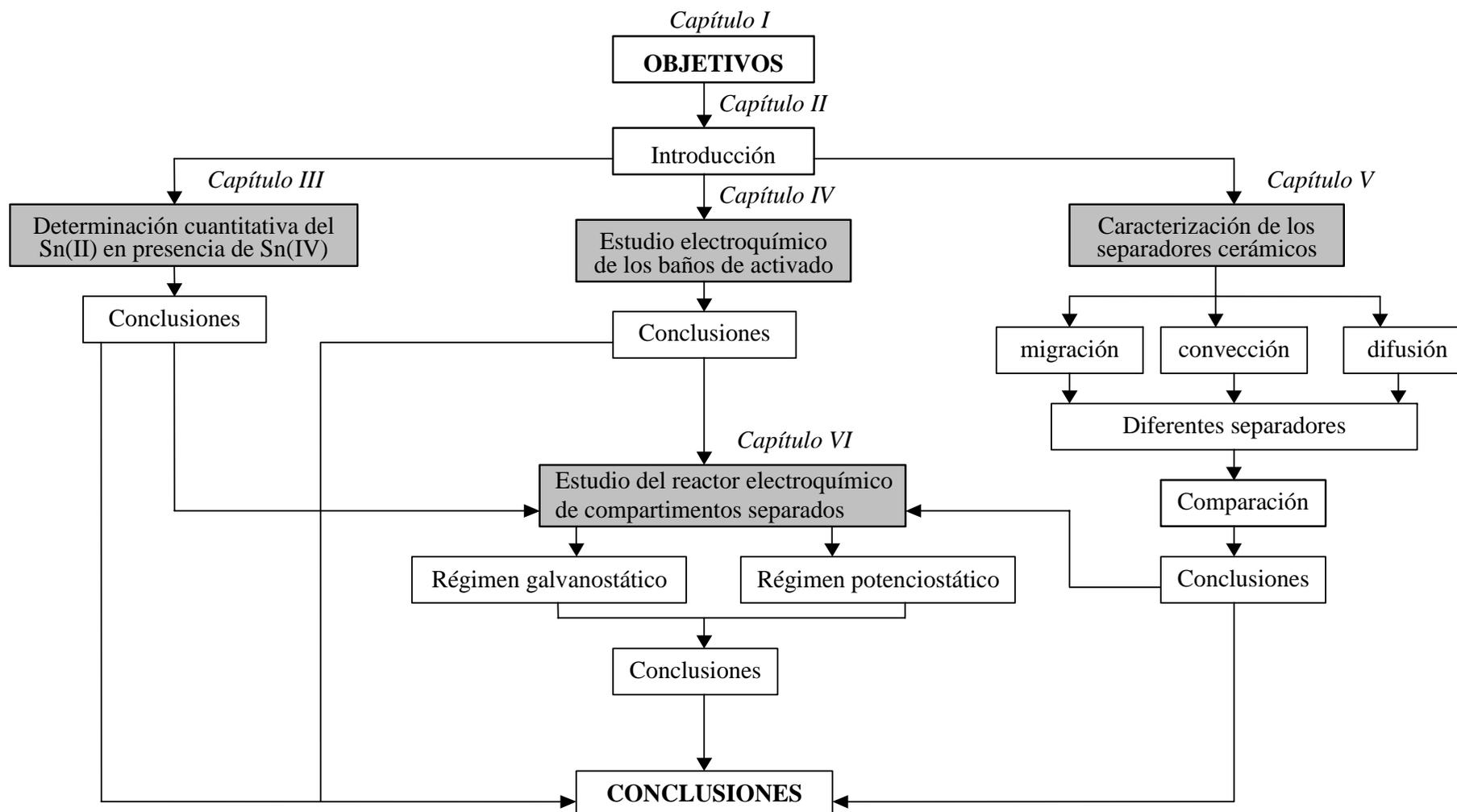


Figura II-1. Diagrama de flujo del desarrollo de la Tesis Doctoral

CAPÍTULO II: INTRODUCCIÓN

1 METALIZADO POR DEPOSICIÓN QUÍMICA DE NIQUEL

1.1 ASPECTOS FUNDAMENTALES

El término metalizado por deposición química fue empleado originariamente por Brenner y Ridell para describir un método de metalizado de metales con aleaciones de níquel o cobalto, sin el beneficio de una fuente de corriente eléctrica externa. Con el paso del tiempo, dicho término ha sido ampliado para describir cualquier proceso en el que se deposita continuamente un metal de una disolución acuosa.

En general, el metalizado por deposición química se caracteriza por una reducción selectiva de los iones metálicos sobre la superficie de un sustrato catalítico, que se encuentra sumergido en una disolución de dichos iones metálicos, mediante una deposición en continuo sobre dicho sustrato debido a la acción catalítica del mismo depósito. Puesto que es el mismo depósito el que cataliza la reacción de reducción, el término autocatalítico también es empleado para describir este proceso de metalizado [1].

La principal característica del metalizado autocatalítico del níquel es la dureza de los depósitos formados en comparación con los depósitos de níquel metalizado por imposición de corriente. Esta dureza se debe principalmente a la presencia del agente reductor, normalmente fósforo, en la estructura de los depósitos metálicos. Además para algunas aplicaciones, el metalizado autocatalítico es la única manera de recubrir con níquel ciertas partes de piezas, como el interior de los tubos, donde el metalizado electrolítico sería muy complicado de llevar a cabo.

El metalizado por deposición química de níquel requiere de un sustrato catalítico, por tanto, se da sólo sobre ciertas superficies específicas. La reacción de reducción empieza espontáneamente sobre ciertos metales, como son casi todos los metales del Grupo VIII de la tabla periódica (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt). El níquel, cobalto, paladio y el rodio son considerados catalíticamente activos.

La deposición química del níquel es actualmente el proceso catalítico de metalizado más importante. Las razones principales del uso generalizado del níquel tanto en ámbitos industriales como comerciales se deben a las propiedades únicas de los depósitos formados. Las propiedades químicas y físicas de dichos depósitos dependen en gran medida de su composición, la cual es función de su formulación y de las condiciones de operación del baño. Normalmente, los baños de metalizado por deposición química de níquel contienen los siguientes integrantes:

1.1.1 FUENTES DE NÍQUEL

La fuente idónea de cationes níquel es el sulfato de níquel. Otras sales de dicho catión, como el cloruro de níquel o el acetato de níquel, se usan para aplicaciones muy limitadas. El anion cloruro puede actuar suprimiendo el metalizado del níquel cuando éste se emplea para recubrir el aluminio, o cuando el depósito de níquel formado se emplea como una capa protectora de aleaciones férricas en aplicaciones de corrosión. En lo que respecta al acetato de níquel, su coste es elevado en relación al sulfato de níquel, y además su uso no representa ninguna ventaja respecto a este último.

1.1.2 AGENTES REDUCTORES

En la reducción química del níquel procedente de disoluciones acuosas se emplean principalmente cuatro agente reductores: Hipofosfito Sódico ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Borohidruro Sódico (NaBH_4), Borano dimetilamina ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$) e Hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Los cuatro agentes son estructuralmente similares ya que contienen dos o más hidrógenos reactivos, y la reducción del níquel se basa en la deshidrogenación catalítica de ellos.

El depósito formado no sólo contiene níquel, sino que también está formado por cantidades de fósforo, boro o nitrógeno, dependiendo de cual sea el agente reductor empleado. Considerando al hipofosfito como el agente reductor empleado, la reacción global de deposición del níquel se puede expresar esquemáticamente de la siguiente manera:



Para que la reacción (II-2) se desarrolle, es necesaria la presencia del sustrato catalítico, que está formado por alguno de los metales del grupo VIII, también conocidos como catalizadores de hidrogenación-deshidrogenación. Por tanto, la reducción de níquel está siempre acompañada por la evolución de hidrógeno gas.

La acumulación de cationes H^+ en el baño de metalizado, generados como producto de la reacción de metalizado (ecuación (II-3)), produce una disminución paulatina del pH, lo cual conlleva a una disminución de la velocidad de deposición del Ni^{2+} , así como a una alteración de las propiedades y de la composición de los depósitos de Ni-P formados. Con el objeto de regular el pH de la disolución, se añaden agentes complejantes, que actúan como reguladores de pH, evitando que éste disminuya en la medida de lo posible. El rango de pH óptimo para el metalizado de un baño ácido de Ni-P debe estar comprendido entre 5 y 7.

1.1.3 AGENTES COMPLEJANTES

Los agentes complejantes usados en los procesos de metalizado por deposición química de níquel son principalmente los ácidos orgánicos o sus sales, entre ellos, y a modo de ejemplo, cabe citar al citrato, acetato, etilendiamina, etc. Las funciones de estos agentes son principalmente:

- ejercer una acción de tampón que evita que la disminución del pH de la disolución sea demasiado rápida
- dificultar la precipitación de las sales de níquel
- reducir la concentración de iones de níquel libres en disolución

La presencia de los agentes complejantes en la disolución provoca una alteración de algunas de las propiedades elementales de los cationes de níquel, tales como el color, el potencial de reducción y la solubilidad.

La velocidad de deposición del níquel depende de la constante de estabilidad del complejo formado, de manera que cuanto mayor es dicha constante, menor es la velocidad de disociación del complejo, y consecuentemente, menor es la cantidad de níquel depositado. Agentes complejantes con constantes de estabilidad débiles producen mayores velocidades de deposición y depósitos de níquel con menor contenido en fósforo. Por tanto, la elección del agente complejante tiene un gran efecto sobre la reacción de metalizado.

1.1.4 AGENTES ESTABILIZADORES O INHIBIDORES

El baño de níquel para la deposición química puede operar en condiciones normales durante largos periodos de tiempo sin añadir estabilizadores, sin embargo puede descomponerse espontáneamente en cualquier momento. La descomposición del baño está normalmente precedida de burbujas de hidrógeno y la aparición de un precipitado negro finamente dividido en el seno de la disolución, que está formado por partículas de níquel así como de Ni-P o Ni-B, dependiendo de cual sea el agente reductor empleado.

Los agentes químicos, llamados estabilizadores o también inhibidores catalíticos, añadidos en pequeñas cantidades, son capaces de evitar la descomposición del baño. Entre los estabilizadores más usados cabe citar: los compuestos de los elementos del Grupo VI (S, Se, Te), compuestos que contienen oxígeno, cationes de metales pesados (Sn^{+2} , Pb^{+2} , Hg^{+} , Sb^{+3}) y ácidos orgánicos insaturados.

Además de evitar la descomposición del baño, los agentes estabilizadores también pueden desempeñar otras funciones como la de acelerar la velocidad de la reacción de deposición, o la de alterar el contenido en fósforo de los depósitos de níquel formados. Por tanto, antes de incorporar un agente estabilizador en la disolución de

metalizado, es necesario determinar si éste afecta a la composición del depósito formado.

1.2 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS

El metalizado por deposición química se emplea sobre una gran variedad de sustratos, tanto metálicos como no metálicos, de características muy diferentes. Por tanto, no se puede establecer de manera general un protocolo de preparación de la superficie a metalizar, sino que de acuerdo con el tipo de sustrato es necesario un tipo u otro de tratamiento.

Una característica importante de los sustratos metálicos es la fuerza de la unión que se produce entre el metal que se deposita y el propio sustrato metálico. Por lo tanto, para que la adhesión entre ambas partes sea elevada, es necesario una preparación de la superficie o sustrato antes del metalizado. Esta preparación consiste en la eliminación de los posibles contaminantes presentes en la superficie del sustrato metálico (polvo, suciedad, productos de corrosión, óxidos, etc.). Generalmente, la eliminación de estos contaminantes se lleva a cabo mediante la utilización de limpiadores alcalinos, cuya elección se realiza en base a los contaminantes a eliminar y al tipo de sustrato.

El metalizado por deposición química difiere de otro tipo de técnicas de metalizado, como el metalizado por imposición de corriente, en que es el propio sustrato el que inicia la reacción de reducción química. Muchos metales como el níquel, el acero y el aluminio se convierten en catalíticos en contacto con el baño de deposición química de níquel, mientras que otros metales, como el cobre, son pasivos y requieren procesos de activado. Muchas superficies inicialmente activas pueden convertirse en pasivas por la presencia de contaminantes así como por la de capas de oxidación. Por este motivo, la preparación de la superficie metálica es tan importante en el metalizado por deposición química de níquel.

Otra razón que explica la necesidad de una cuidadosa selección del proceso de preparación del sustrato, es que éste puede afectar significativamente a la porosidad del

depósito metálico. Los residuos producidos por limpiadores alcalinos o antioxidantes pueden aumentar la porosidad del depósito de níquel, provocando la aparición de lugares pasivos sobre la superficie del sustrato en los que no se puede iniciar el proceso de metalizado por deposición química. En este sentido, se ha comprobado que los depósitos de níquel formados por deposición química son mucho más porosos que los depósitos de níquel formados mediante la imposición de corriente eléctrica.

Los sustratos de hierro y sus aleaciones, como el acero, son los más frecuentemente empleados en el metalizado por vía química. El níquel depositado químicamente imparte dureza, resistencia al desgaste, a la abrasión y a la corrosión, así como una mejor soldabilidad. Los sustratos de aluminio, después del hierro y de sus aleaciones, constituyen el grupo mayoritario de sustratos empleados en la deposición química del níquel.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, el cobre y sus aleaciones, no son catalíticamente activos a la deposición del níquel por vía química. Para convertir estos sustratos de cobre en catalíticos se emplean diferentes métodos como son poner en contacto eléctrico el cobre y metales activos (acero o aluminio), o bien sumergir el sustrato de cobre en una disolución de cloruro de paladio.

Otros metales y aleaciones empleados con relativa frecuencia para su metalizado por deposición química de níquel son el magnesio, berilio, titanio y el zinc. En lo que respecta a los sustratos no metálicos, la base para obtener una buena adhesión entre dichos sustratos y el níquel, es el desarrollo de una buena topografía en la superficie del depósito mediante tratamientos químicos y mecánicos. Los sustratos no metálicos carecen de propiedades catalíticas, por tanto requieren procesos de activado para convertirse en catalíticos. En estos procesos de activado, el sustrato no metálico es sometido a un proceso de sensibilizado-activado (2 fases), o bien es puesto en contacto con una disolución comercial de activado (1 fase). El estudio de las disoluciones de activado, que es objeto de la presente Tesis Doctoral, se realiza con mayor profundidad en el punto 2 del presente Capítulo.

1.3 APLICACIONES INDUSTRIALES

Las buenas características físicas de los depósitos de níquel formados por vía química, tales como la dureza, resistencia al desgaste, uniformidad del depósito, resistencia a la corrosión, así como la capacidad del níquel para metalizar materiales no conductores, hacen que estos recubrimientos sean idóneos para muchas aplicaciones en ingeniería [1].

Consecuentemente, los recubrimientos de níquel depositado químicamente son usados como una barrera contra el desgaste, la abrasión y la corrosión, que actualmente es uno de los mayores problemas industriales. Además, su capacidad única para metalizar materiales no conductores como el vidrio, cerámica, plástico y grafito, ha hecho de este tipo de recubrimiento una alternativa eficaz para resolver problemas industriales compitiendo con aleaciones mucho más caras.

Los baños de metalizado por deposición química de níquel se emplean en las siguientes aplicaciones de ingeniería:

- industria del automóvil [2]: para evitar problemas relacionados con la corrosión en los carburadores cuando se emplean combustibles con mezclas de alcohol y gasolina
- industria aeroespacial [3]: se emplea en el metalizado de piezas fundamentalmente hechas de aluminio que se encuentran formando parte de motores, turbinas y hélices de compresores, como protección contra el ambiente corrosivo al que están continuamente expuestas
- industria alimenticia: donde se emplean productos como el cloruro sódico o ácidos como el acético o el cítrico, junto a elevadas temperaturas y ambientes cargados de humedad. En estas condiciones, la corrosión, el desgaste o la abrasión, son fenómenos habituales en las piezas, en las que tradicionalmente se ha realizado un metalizado con cromo. En este contexto, el metalizado por deposición química de níquel es una alternativa relativamente barata y eficaz

frente al metalizado con cromo debido a su mayor resistencia a la corrosión y a su habilidad para cubrir partes complejas.

Otras aplicaciones importantes son la industria química, en la producción de gasolina y aceites, en la minería, en aplicaciones militares, etc. En todos estos campos el metalizado por deposición química de níquel se emplea para evitar problemas relacionados con la corrosión.

Sin embargo su uso más generalizado se da en la aplicaciones electrónicas [3-5] (radioelectrónica, microelectrónica, ingeniería informática) debido a la excelentes características que presentan los depósitos formados en lo que respecta a la soldabilidad, conductividad, protección contra la corrosión, receptividad a la soldadura con latón y también debido a que actúan retardando la migración de los metales preciosos. Las áreas típicas donde se emplea el metalizado de níquel por vía química son las de fabricación de componentes electrónicos, de circuitos impresos [2], de circuitos híbridos cerámicos, de conectores metálicos y plásticos y de los discos de memoria de ordenadores, etc.

2 METALIZADO DE PLÁSTICOS POR DEPOSICIÓN QUÍMICA DE NÍQUEL

El metalizado por deposición química de níquel se emplea en una gran variedad de sustratos, tanto metálicos como no metálicos. Esto se debe a las buenas características de los recubrimientos de níquel formados. Entre dichas características cabe citar la dureza, la resistencia al desgaste, la uniformidad del depósito, y la que más interés tiene para el presente trabajo, que consiste en la habilidad del níquel para metalizar materiales no conductores, tales como el vidrio, la cerámica y el plástico.

La principal diferencia entre los sustratos metálicos y los no metálicos reside en la naturaleza de la unión entre el sustrato y el recubrimiento metálico. Mientras que la adhesión entre el metal a recubrir y el que se deposita es de naturaleza atómica, cuando el sustrato no es metálico dicha adhesión es sólo mecánica. Por tanto, para obtener una buena unión metal-sustrato no metálico, será necesario someter la pieza a tratamientos químicos y mecánicos.

Como las superficies no metálicas, orgánicas e inorgánicas, carecen de propiedades catalíticas, requieren de tratamientos de activado para convertirlas en catalíticas. Este proceso de activado se realiza poniendo en contacto la superficie con un metal activo, que en nuestro caso se trata de una disolución activante, formada por paladio y estaño, y cuyo estudio es objeto de la presente Tesis Doctoral.

El principal objetivo del metalizado por deposición química de níquel es formar una capa conductora sobre el sustrato de plástico, cerámica o vidrio, con el fin de preparar la pieza para el posterior metalizado por vía electroquímica. Las partes de vidrio o cerámica metalizadas se emplean para aplicaciones en uniones y soldaduras. El diamante y otras partículas abrasivas son encapsulados en depósitos de níquel para la fabricación de utensilios de cortar. Sin embargo, el metalizado de níquel por vía química sobre piezas de cerámica, vidrio o silicio se emplea sobre todo en la industria electrónica.

El metalizado de materiales no conductores se ha venido empleando durante muchos años. En los comienzos, los objetos a metalizar se usaban con fines decorativos ya que la adhesión del metal al sustrato era mínima. A comienzos de los años sesenta, debido a los avances tecnológicos en el campo de la química, el metalizado de plásticos a nivel comercial comenzó a ser un hecho. Entre las aplicaciones más importantes de los plásticos metalizados cabe citar la industria automovilística, fontanería, maquinaria y electrónica [1].

Uno de los primeros plásticos empleados para tal fin fue el polipropileno, y actualmente, además de éste, entre los plásticos más frecuentemente empleados para su metalizado cabe citar: ABS, polisulfona, polietersulfona, polieterimida, teflón, poliarileter, policarbonato, poliacetato, urea, formaldehído, etc. Algunas de las razones por las que las industrias están interesadas en el metalizado de plásticos son el bajo coste de los mismos, lo innecesario de operaciones secundarias, la libertad en el diseño de piezas, así como la reducción en el peso de éstas.

Entre los polímeros citados, el ABS, acrilonitrilo-butadieno-estireno, es el plástico más empleado en la industria del metalizado. El ABS es un polímero termoplástico formado por una matriz compuesta de acrilonitrilo-estireno y en la cual se encuentra el butadieno uniformemente distribuido, tal y como viene representado en la Figura II-1. Algunas de las características que convierten al ABS en el polímero idóneo para su metalizado se citan a continuación:

- bajo coste
- bajo coeficiente de expansión térmica
- fácil de moldear
- buena adhesión metal-sustrato
- buen aspecto tras el metalizado

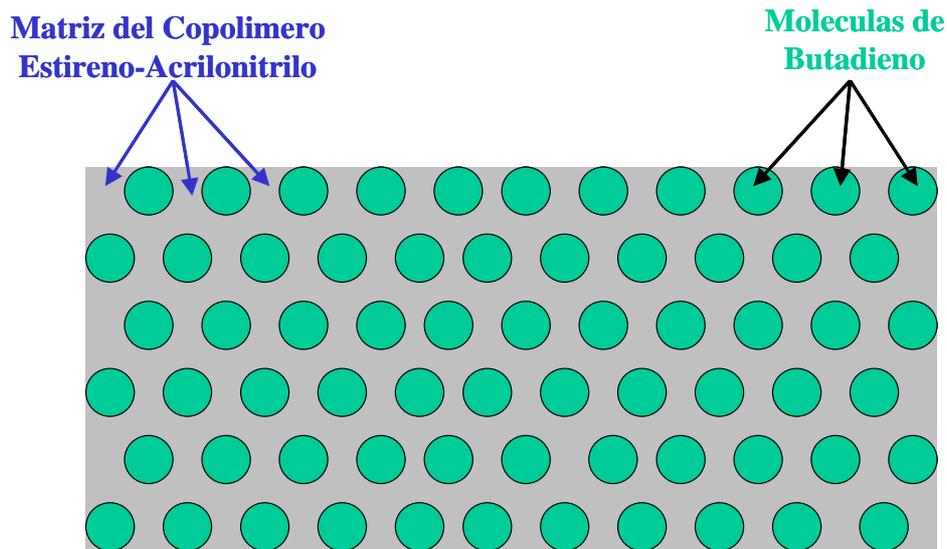


Figura II-1. Estructura del ABS.

El butadieno puede ser eliminado selectivamente de la matriz, dejando tras de sí poros microscópicos que actúan como nexos de unión en la etapa de metalizado por deposición química posterior.

El proceso de metalizado electrolítico de plásticos viene caracterizado por las siguientes etapas:

2.1 MOLDEADO

Consiste en convertir los gránulos del plástico en la pieza deseada mediante la fabricación de un molde. Esta etapa es muy importante para asegurar que la futura pieza tenga la calidad necesaria para el metalizado. El diseño del molde así como los parámetros del moldeo son vitales para que la pieza a metalizar esté libre de tensiones y de imperfecciones.

Una vez moldeadas las partes, ya están preparadas para el metalizado por vía química (premetalizado), puesto que los plásticos no necesitan operaciones secundarias.

2.2 PREMETALIZADO

Se trata de metalizar por deposición química la pieza de plástico con el fin de convertirla en un material conductor. Las fases que componen esta etapa son: limpieza, mordentado, neutralización, preactivado, activado, aceleración y metalizado por deposición química. Todas ellas se explican con más detalle a continuación.

2.2.1 LIMPIEZA

Esta fase, como su propio nombre indica, consiste en eliminar las impurezas que pueda contener la pieza, para ello se emplean limpiadores alcalinos. La limpieza se puede obviar cuando el material está razonablemente limpio.

2.2.2 MORDENTADO

En esta fase se emplean disoluciones fuertemente oxidantes con dos propósitos. El primero consiste en transformar la pieza a metalizar de hidrófoba a hidrofílica y el segundo en crear poros microscópicos en la superficie del plástico que actuarán como puntos de unión con el metal que se deposita químicamente. Estos microporos son muy importantes para una buena adhesión entre el sustrato plástico y el metal que se deposita sobre él.

Cuando el ABS es expuesto a la disolución oxidante, el butadieno se elimina selectivamente dejando unos pequeños poros en la superficie, tal y como se muestra en la Figura II-2. Esta es la fase más crítica del proceso, pues cuando el tiempo de mordentado es menor del necesario, se produce una adhesión pobre metal-sustrato, mientras que un tiempo excesivo tampoco es recomendable porque puede causar una degradación de la superficie. Normalmente, las disoluciones oxidantes que se emplean, en el caso del ABS, están compuestas por ácido crómico (375 a 450 g/l) y ácido sulfúrico (335 a 360 g/l).

**Oxidación del Butadieno
en la Superficie por el Acido Crómico**

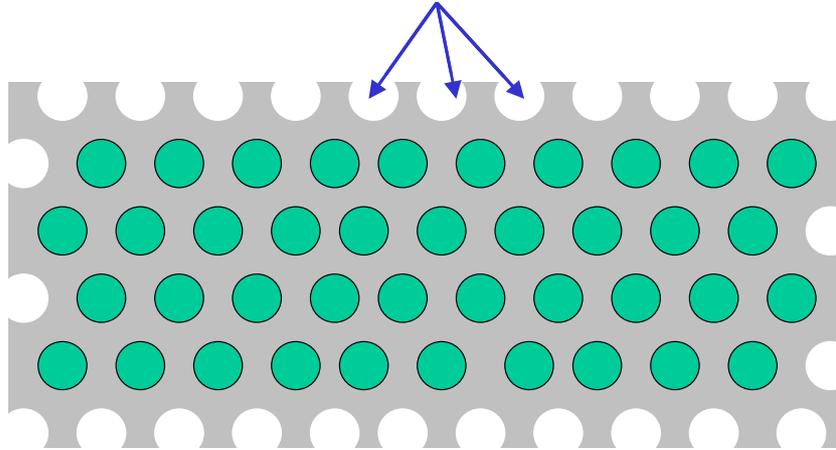


Figura II-2. Acción del mordentado sobre el ABS.

Durante el proceso de mordentado el butadieno superficial es oxidado por el ácido crómico, y se produce entonces la formación de los pequeños microporos superficiales en los huecos donde se situaba el butadieno. Como resultado de la fase de mordentado se genera Cr^{3+} .

2.2.3 NEUTRALIZACIÓN

Tras el mordentado la pieza es lavada y sometida a un neutralizado. En esta fase se emplean materiales reductores como el bisulfito sódico, que elimina el exceso de cromo de la etapa anterior mediante su reducción química. La presencia del cromo hexavalente procedente de la etapa de mordentado anterior podría perjudicar la calidad del depósito de níquel formado.

2.2.4 PREATIVADO

Los preactivadores se utilizan para facilitar el activado posterior y actúan facilitando la absorción del metal activador de la etapa posterior. Para ello, los preactivadores actúan convirtiendo a las resinas no metalizables en metalizables bien mediante el acondicionamiento de su superficie, formando capas o películas, o bien modificando su carga superficial.

2.2.5 ACTIVADO

Los activadores o catalizadores son materiales que en la mayoría de los casos contienen metales preciosos como el paladio, el platino o el oro. El objetivo principal de esta fase es proporcionar centros con actividad catalítica sobre la superficie del plástico. Las condiciones normales de operación del baño de activado son 27-29 °C durante un intervalo de tiempo de entre dos y cinco minutos.

Cuando la pieza de ABS se somete al proceso de activado, adquiere un color marrón. Esta coloración se puede observar fácilmente e indica que el activador está trabajando correctamente. La ausencia de color en la pieza implica algún problema que puede resultar en una pobre adhesión metal-sustrato.

Antiguamente el proceso de activado se hacía en dos etapas [6-10]. La primera etapa constaba de una disolución sensibilizante de cloruro estannoso y de ácido clorhídrico (10-100 g/l de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en la que el Sn(II) se adsorbía sobre la superficie del plástico. La pieza se lavaba y a continuación se sometía a la segunda etapa en la que actuaba una disolución activante de cloruro de paladio y de ácido clorhídrico (0.1-0.5g/l PdCl_2). El contacto del Sn(II) con esta última disolución provoca la reducción del Pd(II) a Pd(0) según la siguiente reacción:



En la actualidad el proceso de activado se realiza en una sola etapa [9], en la que hay una sola disolución compuesta por el cloruro de paladio (PdCl_2), el cloruro estannoso (SnCl_2) y el ácido clorhídrico (HCl). Por este método se forma un complejo coloidal de paladio-estaño, cuya composición no es conocida, el cual está formado por una disolución de iones complejos y partículas coloidales, y cuya actividad y estabilidad depende de la concentración de iones Cl^- y Sn(II) . El envejecimiento de esta disolución se traduce en una oxidación del Sn(II) seguida de una aglomeración de partículas y posterior precipitación, haciendo inservible dicha disolución [11].

Tras el proceso de activado, el paladio queda depositado sobre los microporos formados en la etapa de mordentado anterior. El paladio depositado se halla rodeado de Sn(II) que le confiere estabilidad, tal y como se muestra en la Figura II-3

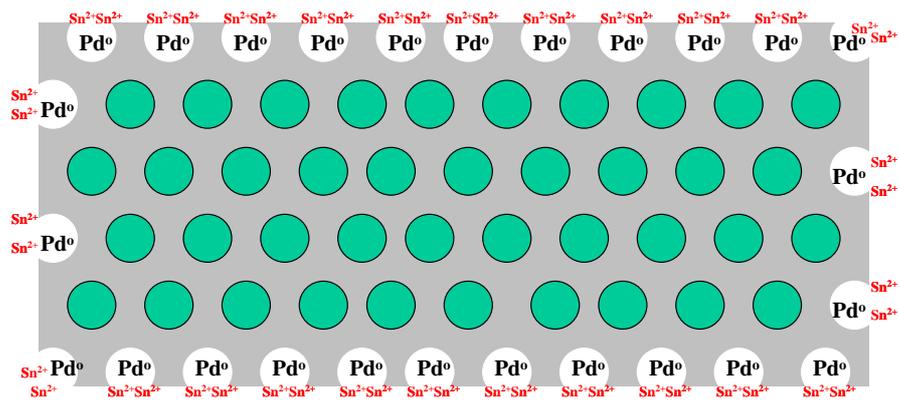


Figura II-3. Proceso de activado del ABS.

Puesto que esta etapa es la más cara y la más importante de todo el proceso de premetalizado, debe tenerse especial cuidado en analizar regularmente la composición del baño de activado, ya que incluso aunque el baño no se esté usando, el Sn(II) se oxida fácilmente a Sn(IV) en presencia del oxígeno atmosférico. Cuando la mayoría del Sn(II) ha sido oxidado, el baño de activado queda inutilizado ya que, tanto la estabilidad del baño como el rendimiento del proceso, dependen de la concentración de iones de Sn(II) presentes en la disolución [2, 11, 12].

Es muy importante poder determinar en todo momento la cantidad de Sn(II) presente en el baño para saber en que proporción se ha oxidado, por tanto, éste va a ser un punto importante que se va a abordar en el Capítulo III de la presente Tesis Doctoral.

2.2.6 ACELERACIÓN

Tras lavar la pieza después del proceso de activado, el paladio metálico se encuentra presente en la superficie de la misma rodeado por hidróxido estannoso hidrolizado. Éste debe ser eliminado de la superficie antes de que el paladio comience a desarrollar su actividad catalizadora. Los aceleradores se encargan precisamente de esto, es decir, eliminan el exceso de estaño de la pieza dejando los sitios ocupados por el paladio preparados para el baño de deposición química. La presencia de estaño en la superficie inhibiría la acción de dicho baño y por tanto no sería posible el metalizado.

Los baños de aceleración están formados normalmente por ácidos orgánicos o minerales. El principal problema de estos baños es el efecto de la contaminación metálica, que en el caso del cromo, el hierro y otros metales, puede provocar que el acelerador se convierta en demasiado agresivo, y además del estaño elimine el paladio.

2.2.7 METALIZADO

Tras el lavado de la pieza polimérica, ésta es sometida al metalizado por deposición química de níquel, que se considera como la última etapa del proceso de premetalizado. El baño de deposición química tiene como objetivo depositar una capa fina y adherente de metal, normalmente níquel, aunque en ocasiones también se emplea el cobre, sobre la superficie del plástico mediante su reducción química. En este proceso interviene la sal del metal a depositar, un agente reductor, un agente complejante del metal, un agente estabilizador y un regulador de pH.

Para la mayoría de las aplicaciones, se prefiere el níquel al cobre, entre otras causas porque los baños de cobre son más difíciles de controlar. Sólo en aplicaciones específicas, como en la industria del automóvil en ocasiones se emplea el cobre. Los

recubrimientos de níquel obtenidos tienen un espesor comprendido entre 0.2 y 0.3 μm , mientras que cuando se emplea cobre, los espesores de los recubrimientos varían entre 0.5 y 1.3 μm . En ambos casos se forma una capa uniforme de metal, como la que se muestra en la Figura II-4.

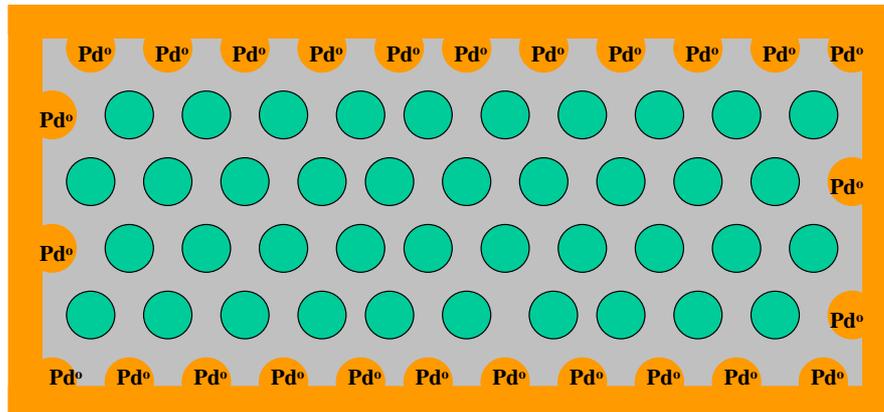


Figura II-4. Metalizado del ABS por deposición química del níquel.

2.3 METALIZADO ELECTROLÍTICO

Tras el metalizado por deposición química, el sustrato plástico es sometido a un metalizado electrolítico de cobre o níquel, que se basa en proporcionar un grosor adicional al material mediante una corriente eléctrica impuesta. Dependiendo del uso posterior de la pieza, junto al cobre o al níquel se pueden emplear diferentes combinaciones de metales para el metalizado electrolítico, entre ellos cabe citar el latón, el oro, la plata, etc. Cuando se desea metalizar piezas que van a estar sometidas a ambientes muy corrosivos, el metalizado electrolítico de níquel puede ir seguido de un metalizado electrolítico de cromo.

Atendiendo a la aplicación que se le va a dar a la pieza de plástico, el metalizado electrolítico se puede clasificar en:

- **Suave:** Se da en piezas expuestas a ambientes interiores secos y cálidos, y que estén sometidas a mínima corrosión por desgaste y abrasión.

- Moderado: Cuando la pieza está sometida a ambientes interiores en los que puede darse condensación de la humedad. Este tipo de ambiente es típico en baños y cocinas
- Severo: Se da en ambientes de humedad elevada bien sea por lluvia o escarcha. Ejemplos de piezas sometidas a este tratamiento son los muebles destinados a exteriores, partes de bicicletas y muebles de hospital.
- Muy severo: Se da en piezas dañadas por ralladuras, abolladuras y corrosión por desgaste que además se encuentren en un ambiente corrosivo. Este tipo de metalizado es necesario en algunas partes de las embarcaciones y automóviles.

3 COMPONENTES DE LOS BAÑOS DE ACTIVADO

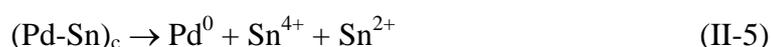
El objetivo de la etapa de activado, que es la que ocupa nuestro interés, consiste en fijar el paladio sobre la superficie del ABS, ya que actúa como catalizador en la etapa de metalizado posterior. La presencia de estaño hace que la unión del sustrato plástico con el paladio sea más fuerte, además aumenta la cantidad de paladio adsorbido y por tanto contribuye a mejorar la calidad del depósito de níquel [3].

En la fase de activado, la pieza a metalizar se trata con una sola disolución activante formada por PdCl_2 y SnCl_2 en medio ácido clorhídrico. La Tabla II-1 muestra el rango típico de concentraciones de los componentes que integran el baño de activado [1, 11].

Tabla II-1. Composición típica de los baños de activado.

$[\text{SnCl}_2]$ ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	$[\text{PdCl}_2]$ (M)	$[\text{HCl}]$ (M)
$3\cdot 10^{-2}$ - $8\cdot 10^{-2}$	$2\cdot 10^{-4}$ - $1.4\cdot 10^{-3}$	1

El comportamiento de las disoluciones de $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$ es complejo y poco conocido, además la oxidación del Sn(II) juega un papel fundamental en la eficiencia del metalizado posterior. Para muchos autores esta disolución está constituida por complejos de Sn-Pd-Cl, sin embargo estos complejos formados al inicio de la mezcla se transforman rápidamente en partículas coloidales. El complejo formado tiene una relación Pd:Sn de 1:3, a medida que transcurre el proceso de activado, se forma un coloide compuesto por núcleos de paladio del metal reducido. Este proceso transcurre según la ecuación (II-5), donde $(\text{Pd-Sn})_c$ representa el complejo formado inicialmente [1]:



La partícula coloidal se halla rodeada por iones de Sn(II), cuya función es la de protegerla y estabilizarla. Los tamaños de las partículas coloidales están comprendidos

en un rango de entre 10 y 20 Angstroms dependiendo del método usado para su medida. La relación Pd:Sn se sitúa entre 0.5 y 1, en función del tamaño de la partícula.

Cuando una superficie dieléctrica, como en el caso del ABS, se sumerge en una disolución coloidal de catalizador, el coloide es adsorbido sobre dicha superficie. Normalmente es necesario tratar la superficie del material dieléctrico catalizado con un baño acelerador, cuya función consiste en eliminar selectivamente los iones de Sn(II) estabilizantes quedando expuestos los núcleos del paladio catalítico. Entre los agentes aceleradores usados normalmente cabe citar el HCl, NaOH y el HBF₄.

Los baños agotados de activado contienen los iones de Sn(II), Sn(IV) y Pd(II) en cantidades variables, siendo el estaño el componente mayoritario. Para el estudio electroquímico de estos baños, así como para la determinación selectiva del Sn(II) en presencia de Sn(IV), es necesario conocer las propiedades de dichos iones.

3.1 ESTAÑO

3.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS

El estaño es un metal de color blanco plateado, es suave, dúctil, no tóxico y posee una excelente resistencia a la corrosión en contacto con el aire. Además de su alta lubricidad tiene la habilidad de formar muchas aleaciones de importancia considerable. Dispone de un punto de fusión bajo y de una temperatura de ebullición elevada, lo cual le confiere un amplio rango de existencia como líquido, superado por muy pocos metales. Muchos metales como el cobre, níquel, plata, oro y paladio son solubles en el estaño líquido [13].

3.1.2 PROPIEDADES QUÍMICAS

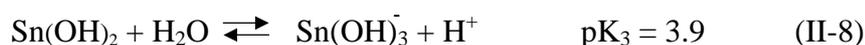
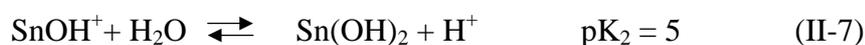
El estaño tiene por número atómico 50 y su peso atómico es $118.69 \text{ g mol}^{-1}$. Su símbolo químico es Sn, y posee una configuración electrónica de $4d^{10}5s^25p^2$. Por tanto dispone de cuatro electrones para formar enlaces, siendo tetravalente en la mayoría de sus compuestos. Sin embargo, cuando el par de electrones 5s actúa como par inerte, el estaño se comporta como divalente.

Ambos estados de oxidación, son estables y fácilmente convertibles. Disoluciones de Sn(IV) son reducidas a Sn(II) por muchos agentes reductores, y en especial por metales como el níquel o el antimonio. Disoluciones de Sn(II) son fácilmente oxidables a Sn(IV) por oxidantes comunes, incluyendo el aire.

El estaño es anfótero, es decir reacciona con ácidos y con bases, y relativamente resistente en disoluciones neutras. La sobretensión del hidrógeno sobre el estaño es bastante elevada, 0.75 V, por tanto el ataque de ácidos y bases sobre éste transcurre muy lentamente. El agua destilada no posee ningún efecto sobre el estaño, y éste es el medio ideal para la preparación de disoluciones y para su almacenamiento.

En disoluciones ácidas, tal y como ocurre en los baños de activado, los compuestos de Sn(II) probablemente existen en forma de Sn^{2+} aquoiones. Esto puede observarse claramente en la Figura II-5, donde se representa el diagrama de distribución de los complejos acuosos del Sn(II). Para valores de pH lo suficientemente ácidos, es decir, para valores de pH inferiores a 3, la especie de estaño presente en la disolución es el ion libre Sn^{2+} .

El diagrama de distribución del Sn(II) en función del pH se ha representado teniendo en cuenta las reacciones de hidrólisis del Sn(II) y sus correspondientes constantes, tal y como se muestra a continuación:



En el caso del catión Sn(IV), no se han encontrado datos bibliográficos sobre las constantes de hidrólisis, probablemente el catión Sn^{4+} no existe como tal, normalmente es hidrolizado en la forma $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ [14].

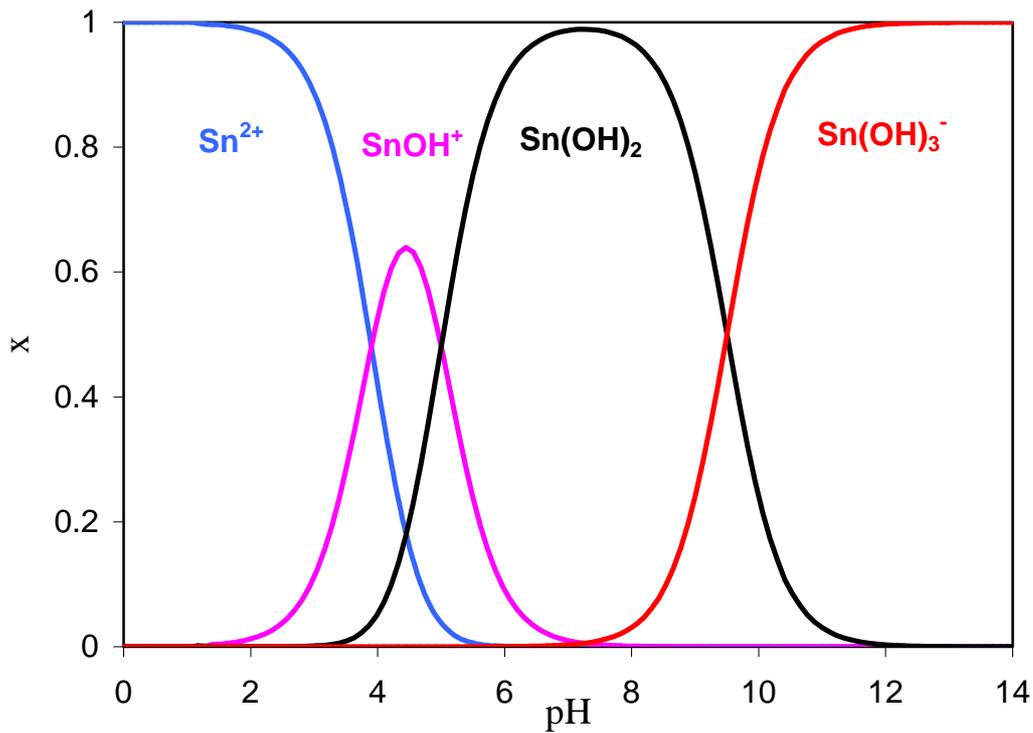


Figura II-5. Diagrama de distribución del Sn(II) en función del pH.

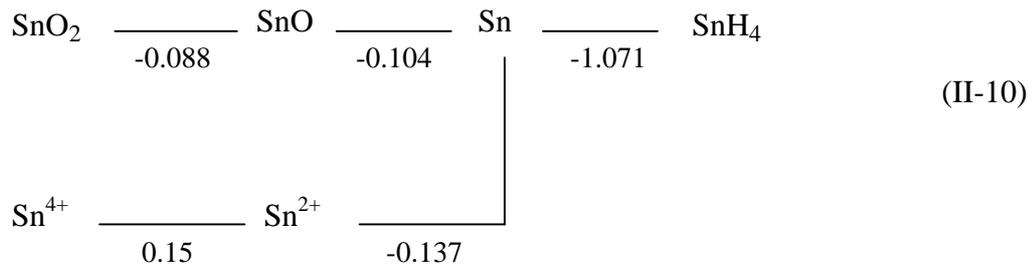
3.1.3 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS

El potencial estándar de la semireacción de reducción del Sn(II) viene representado por la siguiente ecuación:



En medio ácido no complejante, para mantener la concentraciones de los iones simples Sn^{2+} , el pH de la disolución debe ser inferior a 3, tal como se observa en la Figura II-5.

Los diferentes estados de oxidación del estaño y su interconversión, para disoluciones ácidas, vienen representados en el siguiente diagrama:



En medio ácido, los iones Sn^{2+} y Sn^{4+} son igualmente estables, sin embargo, el Sn^{2+} es fácilmente oxidado a Sn^{4+} en contacto con el oxígeno atmosférico o con el oxígeno disuelto. La pérdida del Sn^{2+} afecta negativamente a la productividad del proceso de activado del metalizado de plásticos.

3.2 PALADIO

3.2.1 PROPIEDADES FÍSICAS

El paladio es un metal de color blanco plateado, dúctil y maleable, y posee una estructura cristalina cúbica centrada en las caras. Tiene un punto de ebullición de 1555°C y un valor de densidad de $12.16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Desde un punto de vista metalúrgico, una de las características más importantes del paladio es su capacidad para formar aleaciones con metales como el cobre, níquel, oro, iridio, rodio y rutenio. Estas aleaciones poseen un mejor comportamiento en términos de resistencia, dureza, fuerza, etc., que el observado para el paladio metal [6].

3.2.2 PROPIEDADES QUÍMICAS [13]

El símbolo químico del paladio es Pd, y su configuración electrónica es $(\text{Kr})4d^{10}5s^0$; su número atómico es el 46 y tiene un valor de $106.4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de peso atómico.

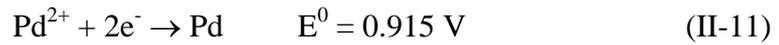
El paladio es un metal relativamente inerte en lo que se refiere al ataque por oxígeno o por ácidos. Sólo se forman óxidos del metal cuando se trabaja a temperaturas superiores a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. El principal estado de oxidación del paladio es el Pd(II), y aunque menos común también existe como Pd(IV). Hay también una química importante asociada al paladio monovalente, Pd(I) [15-17].

Su reactividad química depende considerablemente de su área superficial. El paladio en estado esponjoso es más fácilmente atacable que cuando se haya en estado metálico compacto. Cuando forma parte de una aleación, con plata o plomo generalmente, es muy reactivo, y en el caso de que se halle finamente disperso sobre un soporte, como en el gel de sílice, es todavía más reactivo y actúa como catalizador. Esta propiedad catalítica es observada sobre la superficie del ABS durante el proceso de activado.

Como contrapartida, el paladio posee una gran capacidad para absorber hidrógeno, lo que supone un problema considerable cuando se quiere electrodepositar y se denomina “problema de fragilización por hidrógeno” [18]. La deposición del paladio en disoluciones acuosas normalmente viene acompañada de la codeposición de hidrógeno y la formación de hidruros de paladio, PdH_x . Que dicha electrodeposición sea un éxito depende de evitar, en la medida de lo posible, este fenómeno.

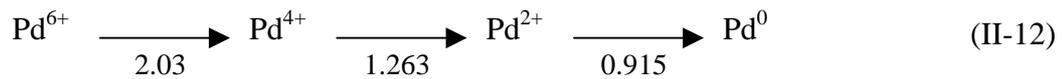
3.2.3 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS

El potencial estándar de la semireacción de reducción del Pd^{2+} en medio HClO_4 viene representado por la siguiente ecuación:



Este valor de potencial positivo tan elevado, como en el caso de todos los metales nobles, indica que la reacción de reducción del paladio está favorecida.

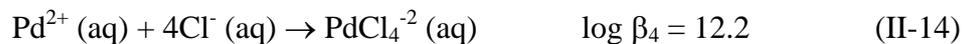
El diagrama global de la electroreducción del paladio se puede expresar como sigue a continuación:



La reducción electroquímica del paladio, complejado como PdCl_4^{-2} en medio HCl (aq), transcurre, según varios autores [19, 20] mediante la siguiente reacción:



Siendo la constante de equilibrio para el complejo formado:



4 PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LOS BAÑOS DE ACTIVADO

Como consecuencia de la etapa de activado se generan disoluciones con un elevado contenido en metales pesados, que deben de ser tratadas antes de su vertido. El Sn(II) es un reductor poderoso, por lo que su vertido debe de estar controlado. La ordenanza municipal de vertidos establece como límite máximo en la red municipal de alcantarillado una concentración de estaño de $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

La problemática de la contaminación producida como consecuencia del proceso de activado se presenta a dos niveles:

- *Baños agotados de activado*: de concentración elevada en metales, muy superior a los baños de enjuague, y que generan un vertido discontinuo. La composición típica de los baños agotados de activado es del orden de $8\cdot 10^{-4}\text{M}$ de paladio y $5\cdot 10^{-2}\text{M}$ de estaño.
- *Baños de enjuague*: son de menor concentración pero generan un vertido continuo. Estos baños se emplean para eliminar disoluciones residuales de las piezas acabadas. Pueden contener contaminantes metálicos así como otros constituyentes presentes en los baños de activado.

La preocupación por el tratamiento de los efluentes procedentes de los baños de las industrias de tratamiento de superficies es antigua, y de aceptar como solución la dilución de los contaminantes hasta los límites permitidos por la ley, se ha pasado a considerar como solución prioritaria evitar la contaminación en la fuente donde se genera.

Con respecto a los baños concentrados, una vez agotados su contenido no se puede reutilizar, y es necesario tratarlos antes de su vertido. Dado que la concentración de metales en estos baños es muy elevada, cabe plantearse la posibilidad de recuperar

los metales que contienen, y por tanto disminuir el impacto ambiental que generan además de conseguir un ahorro de materias primas.

Por tanto, los beneficios que se obtendrían con la recuperación de los metales presentes en los baños agotados concentrados son tanto de carácter económico como de carácter legal. Por una parte se conseguiría eliminar los tratamientos de descontaminación de las disoluciones generadas con el consiguientes ahorro económico que esto supondría, ya que con este tipo de tratamiento se eliminaría la producción de lodos o disoluciones contaminadas como consecuencia de los tratamientos convencionales. Por otra parte, los reactivos regenerados se podrían reutilizar de nuevo en el propio proceso de activado. Esto es una gran ventaja en el caso del paladio, puesto que se trata de un metal bastante caro.

5 MÉTODOS DE RECUPERACIÓN PARA EL ESTAÑO Y EL PALADIO

Los métodos de recuperación para el estaño y el paladio dependen principalmente de la concentración de estos metales en disolución, en especial la del paladio, puesto que su concentración en los baños agotados de activado es tan sólo de unas pocas ppm. En el caso de disoluciones diluidas, tal y como sucede en los baños de enjuague, existen diferentes métodos para la eliminación del estaño, entre estos métodos cabe destacar, la extracción líquido-líquido [21] o las resinas de intercambio iónico [22], que se explican a continuación con mayor detalle.

En relación al tipo de baño a tratar, baños concentrados agotados de activado o baños de enjuague, más diluidos, se pueden distinguir dos tipos de métodos para su descontaminación:

5.1 MÉTODOS DE TRATAMIENTO

El problema principal de los métodos tradicionales es que no permiten una reutilización inmediata del metal y normalmente generan lodos o disoluciones fuertemente concentradas, que ocasionan problemas de almacenamiento, transporte y descarga.

Los *métodos químicos* se basan en la reducción del Sn(IV) a Sn(II) y posterior precipitación del hidróxido formado. La precipitación del metal se realiza mediante la adición de diferentes aditivos, como el NaOH [23, 24], y agentes coagulantes [25]. También puede provocarse la precipitación a través de un enfriamiento previo [26]. Estos métodos no son viables debido al elevado consumo de reactivos y a la gran cantidad de lodos generados, con los consiguientes costes de tratamiento, transporte y vertido asociados.

Las *resinas de intercambio iónico* [27, 28] permiten eliminar los iones metálicos procedentes de una disolución. Esta técnica se puede aplicar en disoluciones diluidas,

como las de los baños de enjuague, aunque no permite la reutilización inmediata del metal. Esta técnica no se puede emplear en el caso de los baños agotados de activado debido a su elevada concentración, ya que sería necesario diluir en gran medida las disoluciones a tratar con el consiguiente consumo de agua. Además, el metal recuperado no podría ser utilizado directamente.

Mediante la aplicación de la *ósmosis inversa* a una disolución contaminada de metales pesados se obtiene una disolución diluida libre de metales y otra concentrada que no permite su reutilización y que es necesario tratar antes de su vertido. Las limitaciones de esta técnica son la baja resistencia química de las membranas y los riesgos de colmatación debido a los fenómenos de polarización. Además mediante esta técnica no es posible la separación del Sn(II) y del Sn(IV).

El tratamiento de una disolución contaminada con estaño y paladio mediante la técnica de *adsorción en carbón activo* [29] permite eliminar grandes cantidades de estaño, obteniéndose un contenido en paladio puro elevado. Las limitaciones de la adsorción son los riesgos de colmatación del lecho de carbón activo, por tanto, no es aplicable a disoluciones con un contenido metálico tan elevado como en los baños agotados de activado ya que sería necesario diluir dicho baño previamente a su tratamiento por lo que no sería posible su reutilización posterior. Otro inconveniente puede ser la posterior reutilización del estaño adsorbido.

Con la *extracción líquido-líquido*, los metales pesados se extraen de la disolución contaminada mediante un disolvente orgánico. Esta tecnología es sólo aplicable a disoluciones diluidas de metal y no permite su reutilización posterior.

5.2 MÉTODOS DE TRATAMIENTO Y RECUPERACIÓN

Ante la ineficacia de los métodos de tratamiento comentados anteriormente, se han puesto en marcha una serie de técnicas que posibilitan el procesado de las disoluciones contaminadas y la reutilización de los metales pesados de forma inmediata, ya sea en disoluciones concentradas así como en diluidas.

Estos métodos consisten en una electrolisis donde el metal se reduce sobre un cátodo, recuperándose por tanto en forma pura, lo que permite su reutilización posterior [23, 30, 31]. También es posible llevar a cabo una electrolisis con compartimentos separados [32], o la electrodiálisis [30], aunque esta técnica se aplica sobre todo en disoluciones con un menor contenido en metales pesados.

La electrodeposición de metales es un método atractivo para la recuperación y reciclaje de los iones presentes en las aguas procedentes de diferentes industrias de metalizado, electrónica y galvanoplastia [33]. En muchos casos la disolución a tratar contiene más de un ión en disolución, como en sucede en los baños de activado. En este caso la aplicación de los métodos electroquímicos es muy importante si se requiere recuperar los diferentes metales individualmente.

Otras ventajas asociadas a la electrodeposición de metales, consisten en que esta técnica electroquímica permite eliminar los costes relacionados con el tratamiento de las disoluciones o lodos generados en los tratamientos convencionales, se reducen los costes relacionados con la compra de materias primas y, además, se cumple con la legislación vigente en relación a los vertidos de metales pesados.

Aunque se han realizado muy pocos estudios sobre la recuperación y el reciclado del estaño mediante técnicas electroquímicas, cabe destacar los trabajos realizados por Chaudhary et al. [34], Bazan et al. [35] y Kelsall et al. [32] sobre la eliminación del estaño presente en disoluciones diluidas mediante la utilización de un reactor electroquímico.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mallory, G. O. and Hajdu, J. B.; "Electroless plating. Fundamentals and Applications". Ed. American electroplaters and surface finishers society, (1990)
- [2] Feldstein, N. and Weiner, J.; *Plating*, **60** (1973) pp. 611-616
- [3] Khoperia, T. N., Tabatadze, T. J., and Zedgenidze, T. I.; *Electrochimica Acta*, **42** (1997) pp. 3049-3055
- [4] Khoperia, T. N., Tabatadze, T. J., and Zedgenidze, T. I.; (1996) pp. 54
- [5] Ting, C. H. and Paunovic, M.; *Journal of the Electrochemical Society*, **136** (1989) pp. 456-462
- [6] Baylis, B. K. W., Busuttill, A., Hedgecock, N. E., and Schlesinger, M.; *Journal of the Electrochemical Society*, **123** (1976) pp. 348-351
- [7] Chow, S. L., Schlesin, M., Rezek, J., and Hedgecoc, N. E.; *Journal of the Electrochemical Society*, **119** (1972) pp. 1013
- [8] Cohen, R. L., Damico, J. F., and West, K. W.; *Journal of the Electrochemical Society*, **118** (1971) pp. 2042
- [9] Meek, R. L.; *Journal of the Electrochemical Society*, **122** (1975) pp. 1478-1481
- [10] Sard, R.; *Journal of the Electrochemical Society*, **117** (1970) pp. 864
- [11] Charbonnier, M., Alami, M., and Romand, M.; *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (1996) pp. 472-480
- [12] Przyluski, J., Kasprzak, M., and Bielinsky, J.; *Surface and Coatings Technology*, **31** (1987) pp. 203-211

- [13] Schlesinger, M. and Paunovic, M.; "Modern electroplating". Ed. John Willey and Sons, (2000)
- [14] Jorgensen, C. K.; "Inorganic Complex". Ed. Academic Press, New York-London (1963)
- [15] Cotton, F. and Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry". Ed. Wiley, New York (1980)
- [16] Hartley, F.; "The Chemistry of Platinum and Palladium". Ed. Wiley, New York (1973)
- [17] Otsuka, S., Tatsuno, Y., and Ataka, K.; *Journal of the American Chemical Society*, **93** (1971) pp. 6705
- [18] Lewis, F.; "The Palladium-Hydrogen System". Ed. Academic Press, New York (1967)
- [19] Fasman, A.; *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **10** (1965) pp. 1338-1443
- [20] Templeton, D., Watt, G., and Garner, C.; *Journal of the American Chemical Society*, **65** (1943) pp. 1608
- [21] Inoue, K., Mirvaliev, R. S., Yoshizuka, K., Ohto, K., and Babasaki, S.; *Solvent Extraction Research and Development-Japan*, **8** (2001) pp. 21-25
- [22] CerjanStefanovic, S., Grubisa, D., and Smid, V.; *Plating and Surface Finishing*, **83** (1996) pp. 74-79
- [23] Kekesi, T., Torok, T. I., and Kabelik, G.; *Hydrometallurgy*, **55** (2000) pp. 213-222
- [24] Sinka, G., Kalman, T., Gurubi, L., Pap, Z., and Zaray, G.; **Patente HU 1985-417** (1986)

- [25] Ghazy, S. E.; *Separation Science and Technology*, **30** (1995) pp. 933-947
- [26] Volkhin VV; *Sb Nauchn Tr Permsk Politekkn Inst*, **14** (1963) pp. 127-132
- [27] Boehm, D. R. and Hampel, K. R.; **Patente US 1970-56707** (1972)
- [28] Sakurai, T., Hirata, S., and Hondo, H.; **Patente JP 2001-133580** (2002)
- [29] Hirako, M. and Watanabe, I.; **Patente JP 1988-96604** (1989)
- [30] Purdy, G., Zawodzinski, C., Smith, B., and Smith, W. H.; *Separation Science and Technology*, **30** (1995) pp. 1951-1960
- [31] Survila, A., Mockus, Z., Juskenas, R., and Jasulaitiene, V.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **31** (2001) pp. 1109-1116
- [32] Kelsall, G. H. and Gudyanga, F. P.; *Dechema Monographs*, **123** (1991) pp. 167-185
- [33] Armstrong, R. D., Todd, M., Atkinson, J. W., and Scott, K.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **26** (1996) pp. 379-384
- [34] Chaudhary, A. J., Dando, S. O. V., and Grimes, S. M.; *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **76** (2001) pp. 47-52
- [35] Bazan, J. C. and Bisang, J. M.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **34** (2004) pp. 501-506

**CAPÍTULO III: DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DEL
Sn(II) EN PRESENCIA DE Sn(IV)**

1 INTRODUCCIÓN

La estabilidad de los baños de activado depende de la concentración de Sn(II) y de HCl. El envejecimiento de esta disolución, bien sea por contacto con el oxígeno atmosférico o por la luz, da como resultado la oxidación del Sn(II) a Sn(IV) seguida de una aglomeración de las partículas, haciendo dicha disolución inservible [1]. El aumento de la concentración de iones de Sn(IV) juega un papel fundamental en la eficiencia del proceso de metalizado ya que la composición óptima del baño debe contener una mezcla de SnCl₂ y SnCl₄ [2] en cantidades determinadas.

Debido a la facilidad que presenta el Sn(II) para oxidarse a Sn(IV), con el análisis del estaño total no es suficiente para controlar el baño de activado [3], por tanto es importante el desarrollo de un método de determinación de una de las dos especies en presencia de la otra para conocer la composición exacta del baño en todo momento. Éste va a ser el objetivo primordial del presente capítulo de la Tesis Doctoral.

Para la determinación del estaño, así como de sus derivados organometálicos, se han venido empleando técnicas diversas como la espectrometría de absorción atómica [4-6], espectrofotometría de sus complejos [7, 8], métodos de valoración [9], métodos electroquímicos basados en la polarografía [3, 10-12] y en la voltametría de redisolución anódica [13, 14]. Sin embargo la mayoría de estas técnicas no son capaces de diferenciar el Sn(IV) del Sn(II). Sólo dos de los métodos citados pueden distinguir entre ambos estados de oxidación, éstos son las volumetrías redox y la polarografía, siendo este último el que proporciona una mayor sensibilidad y selectividad [15].

Los métodos polarográficos de determinación del Sn(II) son bastante escasos en comparación con los descritos para el Sn(IV), debido a la facilidad que presenta el Sn(II) para oxidarse y pasar a Sn(IV), en presencia del oxígeno atmosférico o disuelto [12]. Otros métodos para la determinación selectiva del Sn(II) requieren separación [16], extracción [17, 18] o un cambio del medio [19, 20] antes del análisis. Sin embargo, dichos métodos resultan tediosos y pueden acarrear la contaminación de las muestras así como la incompleta recuperación del metal.

La determinación selectiva mediante técnicas polarográficas de una especie en presencia de otra con igual o similar potencial de pico, tal y como sucede en el caso del Sn(II) y el Sn(IV), puede llevarse a cabo siempre y cuando existan agentes químicos capaces de complejar uno de los dos componentes de la mezcla desplazando su potencial de pico o enmascarándolo completamente [21]. En el presente capítulo se lleva a cabo la puesta a punto de una técnica polarográfica para determinar el Sn(II) en presencia de Sn(IV) utilizando diferentes agentes complejantes.

2 OBJETIVOS

El objetivo principal de este capítulo de la Tesis es la puesta a punto de una técnica electroquímica, basada en la polarografía, para la determinación del Sn(II) y del Sn(IV) en los baños de activado, ya que como se ha puesto de manifiesto en apartados anteriores es necesario conocer la concentración de estas especies para poder evitar la degradación de los baños.

En una primera parte se ha puesto a punto un método para la determinación, en medio ácido, de la concentración de estaño total, suma de Sn(II) y Sn(IV), ya que en estas condiciones las dos especies presentan un mismo pico polarográfico, cuya altura es proporcional a la suma de las concentraciones de las dos especies.

En la segunda parte se estudia el efecto de varios agentes complejantes sobre el potencial y la intensidad de pico polarográfico del Sn(II) y del Sn(IV) y se seleccionan las condiciones óptimas de determinación de una de las especies en presencia de la otra. Para ello se lleva a cabo un estudio sobre el efecto de la concentración del agente complejante y del medio sobre el comportamiento polarográfico de las dos especies.

Con el objeto de verificar la técnica desarrollada, se aplica a diferentes mezclas de concentración en Sn(II) y en Sn(IV) conocida. El cálculo del contenido en Sn(IV) se realiza restando a la cantidad de estaño total la cantidad de Sn(II) presente en la disolución.

3 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EMPLEADA

La polarografía, que es una rama importante de la voltimetría, difiere de esta última en que el electrodo de trabajo es un *electrodo de gotas de mercurio* (dropping mercury electrode, DME). Estos electrodos de mercurio han sido empleados con éxito por diversas razones. Una de ellas es que pueden tolerar potenciales negativos relativamente elevados debido al elevado sobrepotencial del hidrógeno para este metal. Además es fácil formar una superficie metálica limpia produciendo simplemente una nueva gota.

La polarografía es una técnica rápida, sensible y aplicable a los diversos campos de análisis químico (inorgánico, orgánico, bioquímico, médico, farmacéutico, etc.). Mediante esta técnica se pueden detectar y determinar concentraciones a niveles de partes por billón y más pequeñas. Además, el comportamiento polarográfico de cualquier especie es único para un conjunto determinado de condiciones experimentales y, por tanto, ofrece grandes posibilidades para el análisis selectivo.

El electrodo de gotas de mercurio estático (static mercury drop electrode, SMDE), cuyo esquema está representado en la Figura III-1, es la modalidad que ocupa nuestro interés. Esta técnica engloba las ventajas del electrodo de gota colgante de mercurio (hanging mercury drop electrode, HMDE) y las del electrodo de gotas de mercurio (dropping mercury electrode, DME). En el SMDE, durante cada medida, la superficie de la gota permanece constante, como en HMDE, pero durante todo el proceso de medida se usan varias gotas de mercurio limpio, como en el DME [22].

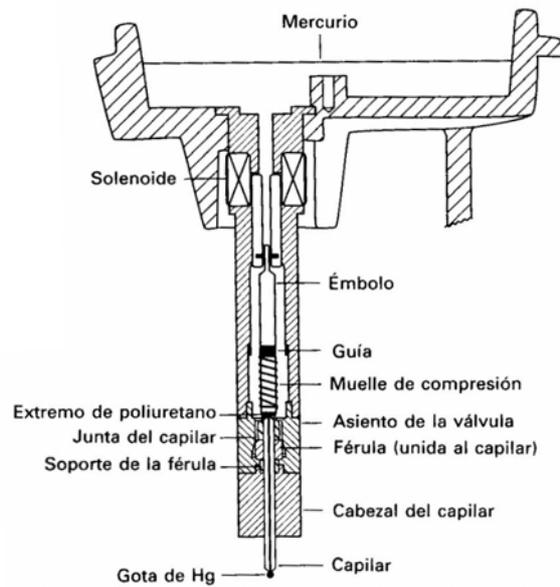


Figura III-1. Electrodo estático de gotas de mercurio.

La Figura III-2 muestra las dos señales de excitación más comunes que se utilizan en los instrumentos comerciales de polarografía diferencial de impulsos. Esta señal de excitación se obtiene superponiendo un impulso periódico a un barrido lineal. En ambos casos se aplican impulsos de 50 mV durante los últimos 50 ms de la vida de la gota de mercurio. Para sincronizar el impulso con la gota, ésta se desprende en el momento adecuado por un medio mecánico.

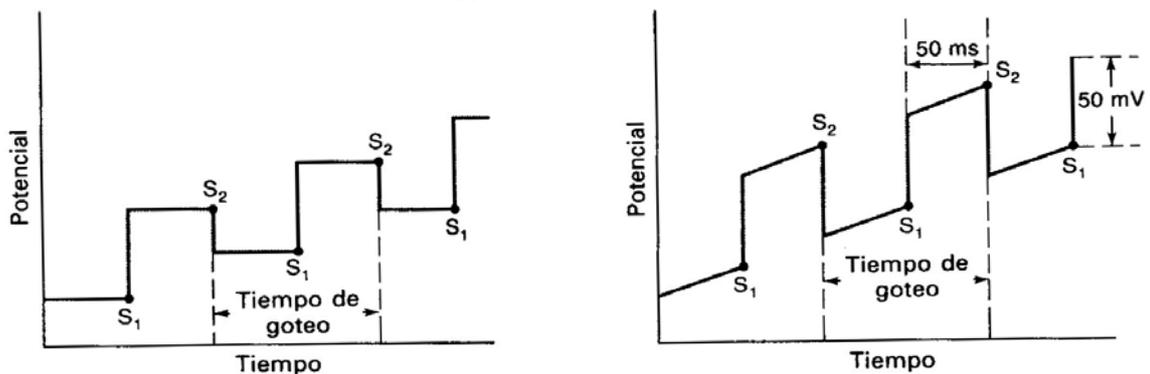


Figura III-2. Señales de excitación empleadas en polarografía diferencial de impulsos.

Tal y como se muestra en la Figura III-2, se hacen alternativamente dos medidas de intensidad, una (S_1) se efectúa a 16.7 ms antes del impulso y otra (S_2) a 16.7 ms

después del mismo. La *diferencia de intensidad por impulso* (Δi) se registra en función del potencial, que aumenta linealmente. Así se obtiene una curva diferencial en forma de pico (véase Figura III-3), la altura de la cual es directamente proporcional a la concentración de analito. Para una reacción reversible, el potencial de pico es aproximadamente igual al potencial estándar de la semi-reacción.

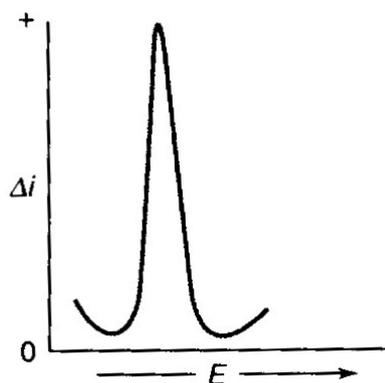


Figura III-3. Voltograma de polarografía diferencial de impulsos. $\Delta i = i_{S2} - i_{S1}$.

Una ventaja de los polarogramas de tipo diferencial es que se pueden observar máximos de picos individuales para sustancias que tienen potenciales de semi-onda que difieren en tan solo 0.04 o 0.05 V, a diferencia de la polarografía clásica que requiere una diferencia de potenciales de aproximadamente 0.2 V. Sin embargo, lo más importante es que la polarografía diferencial de impulsos permite aumentar significativamente la sensibilidad del método polarográfico. Generalmente los límites de detección con la polarografía diferencial de impulsos son dos o tres órdenes de magnitud más bajos que los de polarografía clásica, y se encuentran en el intervalo de 10^{-7} a 10^{-8} M.

Aunque la polarografía diferencial de impulsos se ha considerado siempre como una técnica de análisis de trazas, también es una herramienta valiosa para determinar concentraciones mayores de metales, tal y como se dan en los baños de activado [3].

3.1 APLICACIONES DE LA POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE IMPULSOS

En la actualidad la polarografía diferencial de impulsos ha desplazado casi completamente al método clásico debido a su mayor sensibilidad, conveniencia y selectividad. Esta técnica se emplea para la determinación de una amplia variedad de especies inorgánicas y orgánicas, tales como ciertas moléculas de interés biológico y bioquímico.

Generalmente las aplicaciones cuantitativas se basan en la obtención de curvas de calibrado en las que se representa la altura de los picos en función de la concentración de analito. En ocasiones, se emplea el método de adición estándar, en lugar de dichas curvas de calibrado. En ambos casos es esencial que la composición de los estándares sea lo más parecida posible a la composición de la muestra tanto en las concentraciones de analito como en el pH, pudiéndose obtener precisiones y exactitudes relativas en el intervalo del 1 al 3% para concentraciones de analito de 10^{-7} M y mayores.

3.1.1 MÉTODO DE ADICIÓN ESTÁNDAR

El método de adición estándar consiste en añadir cantidades conocidas de analito al problema cuyo contenido se quiere determinar. A partir del aumento de señal se deduce cuánto analito había en la muestra problema. Este método requiere una respuesta lineal frente a la concentración de analito [22].

Este método es especialmente apropiado cuando la composición de la muestra es desconocida o compleja y afecta a la señal analítica. La *matriz* es todo lo que hay en el problema además del analito. Se define como *efecto de matriz* el cambio que experimenta una señal analítica por todo lo que hay en la muestra además del analito. Puede que la matriz contenga componentes desconocidos, que como tales es imposible incluir en las disoluciones patrón al construir la curva de calibrado. Si se añade un pequeño volumen de disolución concentrada de patrón a una muestra desconocida, no

cambia mucho la concentración de la matriz. El supuesto subyacente en la adición de patrón es que la matriz ejerce el mismo efecto sobre el analito añadido que sobre el que hay en la muestra problema.

El método de adición estándar es una técnica de calibrado que se puede llevar a cabo tanto de manera analítica como de manera gráfica.

3.1.1.1 MÉTODO ANALÍTICO

Consideremos un ejemplo de adición estándar en un análisis polarográfico. Una muestra de concentración inicial desconocida de analito $[X]_i$ da una intensidad de pico I_X . Se añade después una concentración conocida de patrón, S, a una alícuota de la muestra y se mide la intensidad de pico, I_{S+X} , de esta segunda disolución. La adición del patrón a la muestra modifica la concentración original del analito debido a la dilución. Llamemos a la concentración diluida del analito $[X]_f$, donde f significa “final”. Designamos la concentración del patrón en la disolución final como $[S]_f$; cabe destacar que las especies químicas X y S son las mismas. Puesto que la intensidad de corriente es directamente proporcional a la concentración del analito se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$I_X = k[X]_i, \quad (\text{III-1})$$

$$I_{S+X} = k \cdot ([X]_f + [S]_f) \quad (\text{III-2})$$

siendo k una constante de proporcionalidad

Dividiendo una ecuación por otra se obtiene:

$$\frac{I_X}{I_{S+X}} = \frac{[X]_i}{[S]_f + [X]_f} \quad (\text{III-3})$$

Expresando la concentración diluida de analito, $[X]_f$, en términos de concentración inicial del mismo, $[X]_i$, se puede obtener $[X]_i$ porque todos los demás datos son conocidos.

3.1.1.2 MÉTODO GRÁFICO

Este método consiste en añadir pequeñas cantidades conocidas de patrón sucesivamente sobre la disolución problema. A continuación se representa gráficamente la intensidad de pico de cada adición de patrón frente a la concentración del mismo añadida cada vez, tal y como se muestra en la Figura III-4.

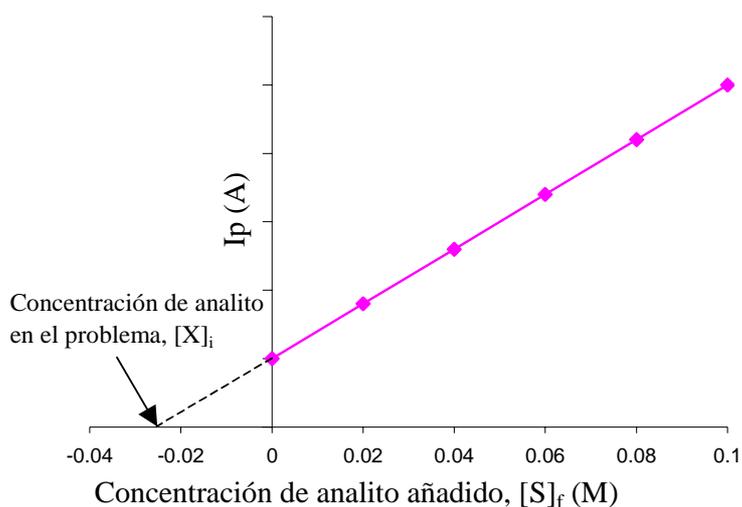


Figura III-4. Tratamiento gráfico del método de adición estándar.

La abscisa en el origen de la recta extrapolada con signo cambiado es la concentración desconocida del analito que buscábamos. Hay que tener en cuenta que cuantas más adiciones se realizan mejor se ajustan los puntos a una recta, y por tanto la concentración de analito problema es más exacta.

4 CONDICIONES EXPERIMENTALES

La técnica polarográfica empleada tanto para la determinación del Sn(II) en presencia del Sn(IV) como para la determinación del estaño total, ha sido la polarografía diferencial de impulsos, y el análisis de la concentración se ha realizado siguiendo el método de adición estándar.

4.1 MONTAJE EXPERIMENTAL

Los polarogramas se han obtenido usando un potenciostato Autolab PGSTAT20 (Eco Chimie) conectado a un Stand Metrohm 663 VA en el se acopla una celda electroquímica de tres electrodos: un electrodo multimodo de mercurio en la modalidad SMDE, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (saturado en KCl) y un electrodo auxiliar cilíndrico de grafito de 2 mm de diámetro y 6.5 cm de largo. La Figura III-5 muestra una fotografía de la celda electroquímica de tres electrodos situada en el polarógrafo.

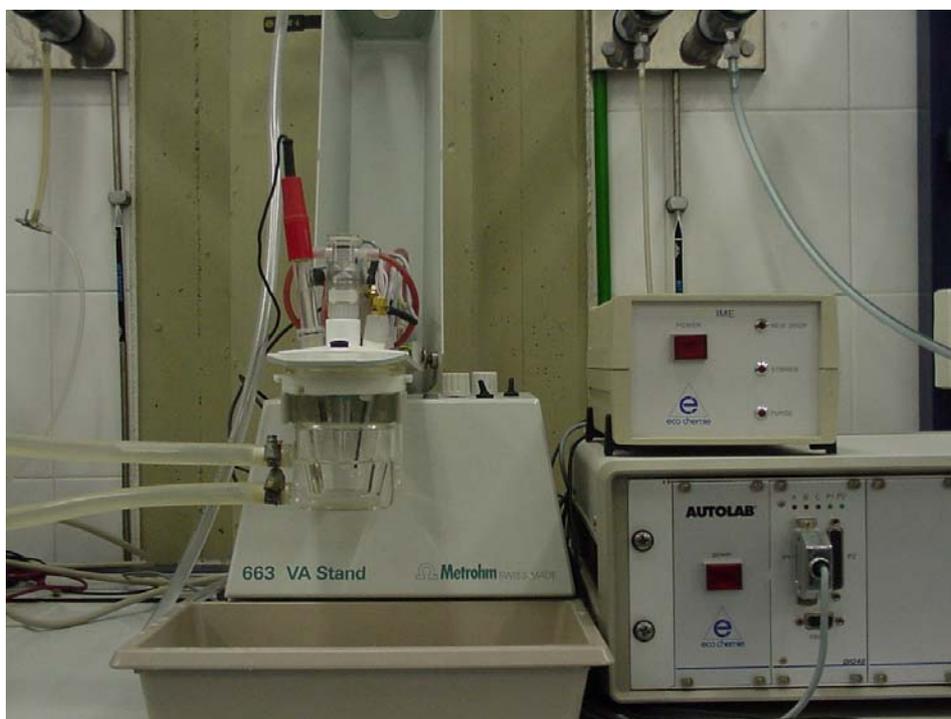


Figura III-5. Fotografía del montaje experimental.

4.2 CONDICIONES DE TRABAJO

Para la determinación del estaño total en disolución se ha preparado una disolución patrón de 1000 mg/l de Sn(IV) a partir de Sn metal (UCB) disuelto en ácido clorhídrico 6M y peróxido de hidrógeno al 30 %. El exceso de peróxido de hidrógeno se ha eliminado hirviendo y ajustando la disolución a 1M de ácido clorhídrico.

La disolución patrón de Sn(II) se ha preparado a partir de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) en HCl 1M. Debido a la inestabilidad del Sn(II), estas disoluciones se preparan diariamente, y se mantienen nitrogenándose durante aproximadamente media hora y en la oscuridad antes de su análisis, con el fin de evitar su posible oxidación debida al aire y/o la luz [1].

La concentración de ácido clorhídrico se ha variado entre 0.15M y 1.25M, mientras que la concentración de citrato amónico se ha aumentado en incrementos de concentración de 0.05M hasta llegar a un valor de 0.2M. Los rangos de concentraciones empleados para el estaño han sido de 20 a 120 mg/l en el caso del Sn(II) y de 10 a 120 mg/l en el caso del Sn(IV). Los polarogramas de reducción se han llevado a cabo siguiendo las condiciones especificadas en la Tabla III-1.

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A la celda electroquímica representada en la Figura III-5 se le añaden alícuotas de 50 ml de la muestra a analizar junto a las cantidades apropiadas de ácido clorhídrico y de citrato; en el caso de la determinación del estaño total, este último no se considera. Las disoluciones a analizar, una vez en la celda electroquímica, se mantienen en agitación y nitrogenándose durante 5 minutos antes del análisis. El flujo de nitrógeno se mantiene en la disolución durante todas las medidas. Una vez acondicionada la disolución problema, se lleva a cabo el barrido polarográfico siguiendo las condiciones de trabajo especificadas en la Tabla III-1.

Los resultados cuantitativos de concentraciones tanto del Sn(II) como del Sn(IV) se obtienen añadiendo las alícuotas necesarias de las disoluciones patrón en la celda electroquímica y siguiendo el método de adición estándar explicado en el Apartado 3.1.1 del presente Capítulo.

Tabla III-1. Condiciones de trabajo del polarógrafo.

PRETRATAMIENTO	
Potencial de acondicionamiento	0 V
Duración	0 s
Potencial de deposición	-150 mV
Tiempo de equilibrado	5 s

MEDIDA	
Tiempo	0.02 s
Tiempo goteo	0.5 s

POTENCIALES	
Potencial inicial	-200 mV
Potencial final	-600 mV
Velocidad	10 mV s ⁻¹
Amplitud pulso	25.05 mV
Potencial deposición	0 V

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 DETERMINACIÓN DEL ESTAÑO TOTAL

Cuando se aplican las técnicas polarográficas a la determinación de disoluciones en las que el estado de oxidación de un mismo elemento puede variar, como sucede en el caso del Sn(II), que puede oxidarse fácilmente y pasar a Sn(IV), el efecto de los diferentes estados de oxidación sobre la altura del pico polarográfico debe verificarse [14].

Para estudiar el mecanismo de la reducción polarográfica del Sn(IV) se tienen en cuenta los complejos que forma este ion con el medio. Este proceso se evalúa en disoluciones lo suficientemente ácidas como para prevenir la formación de complejos hidroxilados de la forma $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ [23], que son mucho más difíciles de reducir. En este contexto, Fano et al. [14] observaron que si la disolución era lo suficientemente ácida como para evitar la formación de hidróxidos, las variaciones en el estado de oxidación del estaño, en cualquier relación, no afectaban a la determinación del estaño total.

Para verificar este comportamiento se han realizado experimentos a una concentración de estaño total inicial de 12 mg/l y diferentes relaciones Sn(II)/Sn(IV). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura III-6. Estos experimentos corroboran que para concentraciones de HCl 1M, o mayores, la intensidad del pico polarográfico no varía, siempre y cuando se mantenga la misma cantidad de estaño total inicial. También se puede observar que el potencial de pico se desplaza ligeramente hacia valores menos negativos conforme aumenta la relación Sn(IV)/Sn(II).

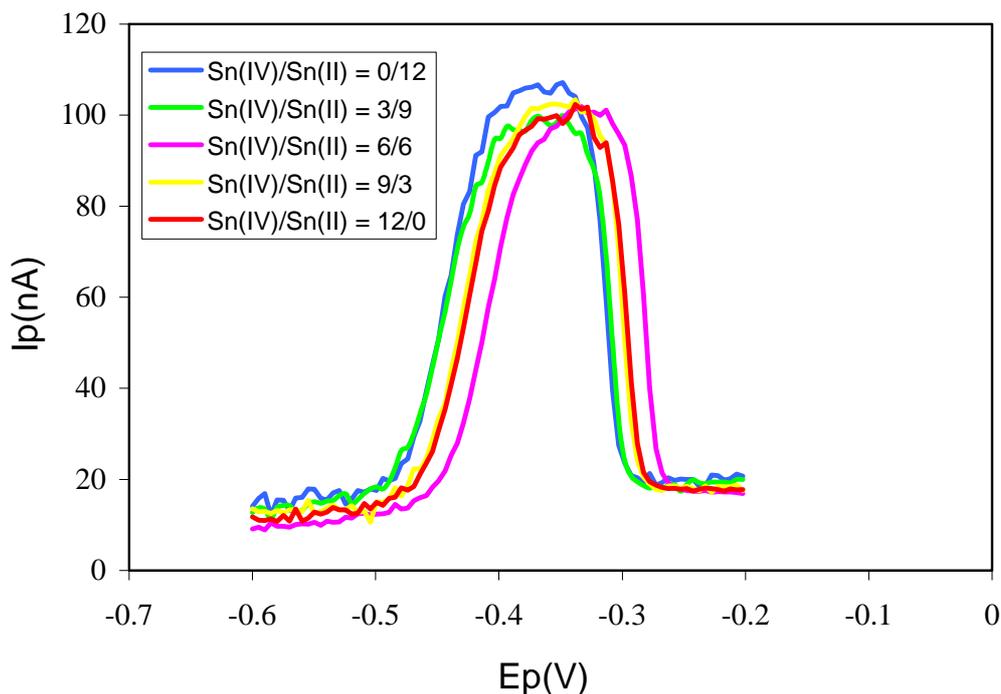


Figura III-6. Polarogramas para $[HCl] = 1M$ y $[Sn]_{total} = 12$ ppm.

Una vez se ha comprobado que en medio suficientemente ácido la altura del pico polarográfico obtenido es independiente del estado de oxidación del estaño, es posible utilizar estas condiciones para determinar el estaño total. Para ello se emplearán patrones de Sn(IV) en HCl 1M.

Para obtener la recta de calibrado y la consiguiente determinación del estaño total, se puede usar la onda polarográfica de reducción del estaño tetravalente ($Sn^{4+} \rightarrow Sn^0$) en HCl 1M en lugar de la curva polarográfica de reducción correspondiente al Sn(II) ($Sn^{2+} \rightarrow Sn^0$), ya que este último es mucho más inestable.

En estas condiciones, es decir para 1M de HCl, se han obtenido polarogramas con excelente resultados, dando un valor de potencial de pico de -0.370 V, vs el electrodo de referencia Ag/AgCl (saturado en KCl). Estos polarogramas se pueden observar en la Figura III-7.

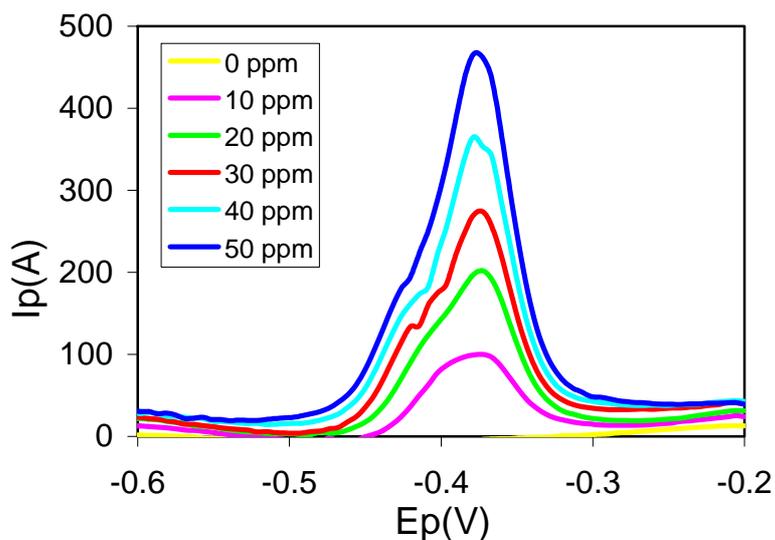


Figura III-7. Polarogramas de los patrones de Sn(IV) en HCl 1M.

La recta de calibrado correspondiente a los polarogramas representados en la Figura III-7, se comprobó lineal hasta un rango de concentraciones de 120 ppm, tal y como se puede observar la Figura III-8. A continuación, en la expresión (III-4), se muestra la ecuación de dicha recta.

$$I_p \text{ (nA)} = 6.5 + 8.52 C \quad R^2 = 0.997 \quad \text{(III. 4)}$$

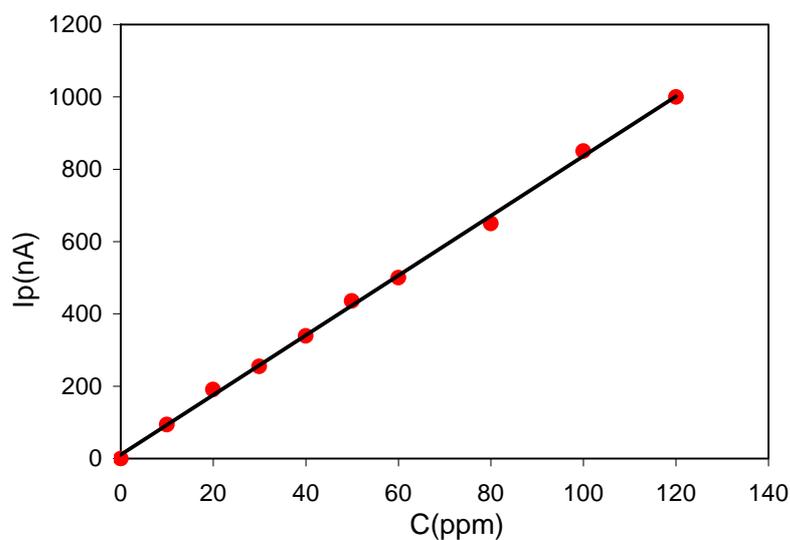


Figura III-8. Recta de calibrado para el estaño total.

5.2 DETERMINACIÓN DEL Sn(II)

La determinación selectiva del Sn(II) se puede llevar a cabo estudiando la onda de oxidación $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ o la de reducción $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^0$. La poca reversibilidad de la curva anódica [11] nos llevó a elegir el proceso de reducción, después de complejar el Sn(IV) presente en disolución.

La determinación selectiva de una especie en presencia de otra con igual o similar potencial de pico, tal y como sucede en el caso del Sn(II) y el Sn(IV), puede llevarse a cabo con técnicas polarográficas siempre y cuando existan agentes químicos capaces de complejar uno de los dos componentes de la mezcla, en nuestro caso el Sn(IV), desplazando su potencial de pico o enmascarándolo completamente [21]. Otra posibilidad es la utilización de dichos agentes complejantes para resaltar la señal estannosa [8, 13], el uso de disolventes orgánicos como el metanol [24] o el isopropanol [25] que reducen la influencia del oxígeno, obteniendo de esta manera un pico de Sn(II) bastante estable.

En este contexto, se han probado diferentes agentes complejantes tales como el cloruro, el oxalato, el citrato o el ion fluoruro [11]. Con el cloruro, así como con el oxalato, no fue posible la separación de los picos polarográficos del Sn(II) y del Sn(IV) en las condiciones estudiadas, mientras que el fluoruro se desestimó finalmente debido a los problemas de ataque sobre el vidrio tanto en la celda electroquímica como en el electrodo de referencia de Ag/AgCl.

De todos los agentes complejantes analizados, el citrato fue elegido como el más apropiado, puesto que ha sido comprobado por algunos autores [12], que en medio ácido la reducción del Sn(II) muestra una onda de difusión que corresponde a la reducción del complejo citrato-Sn(II) a Sn(0). En estas condiciones, el Sn(IV) no muestra ninguna onda de difusión, lo que permite la determinación del estaño divalente en presencia del estaño tetravalente para una determinada concentración de citrato.

Con el fin de seleccionar las mejores condiciones para la determinación selectiva del Sn(II) en presencia del Sn(IV), se estudió el efecto de la concentración de citrato

sobre la intensidad (I_p) y el potencial del pico polarográfico (E_p) para diferentes concentraciones de ácido clorhídrico.

5.2.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL CITRATO SOBRE EL PICO POLAROGRAFICO DEL Sn(II) Y DEL Sn(IV)

En la Figura III-9 y la Figura III-10 se representan respectivamente los polarogramas correspondientes a la reducción del Sn(II) en función de la concentración de citrato para las concentraciones de ácido clorhídrico más extremas, 0.15M y 1.25M. La intensidad del pico (I_p) disminuye con el aumento de la concentración de citrato sea cual sea la concentración de HCl. Sin embargo, para bajas concentraciones de ácido clorhídrico, del orden de 0.15M, el potencial de pico (E_p) se desplaza hacia valores más negativos conforme aumenta la concentración de citrato, mientras que a concentraciones de HCl más elevadas, del orden de 1M o superiores, el potencial de pico permanece constante con la concentración de citrato.

La Figura III-11 y la Figura III-12 muestran los polarogramas correspondientes a la reducción del Sn(IV) en función de la concentración de citrato para las concentraciones de HCl de 0.15M y 1.25M respectivamente. Para concentraciones de HCl bajas la intensidad de pico disminuye rápidamente con el aumento de la concentración de citrato y el pico polarográfico llega a desaparecer para concentraciones de citrato iguales o superiores a 0.15M. Sin embargo para concentraciones de HCl superiores a 1M, las dos especies, Sn(II) y Sn(IV), presentan un comportamiento similar, lo que corrobora los resultados obtenidos en el apartado anterior donde se estudió la determinación del estaño total.

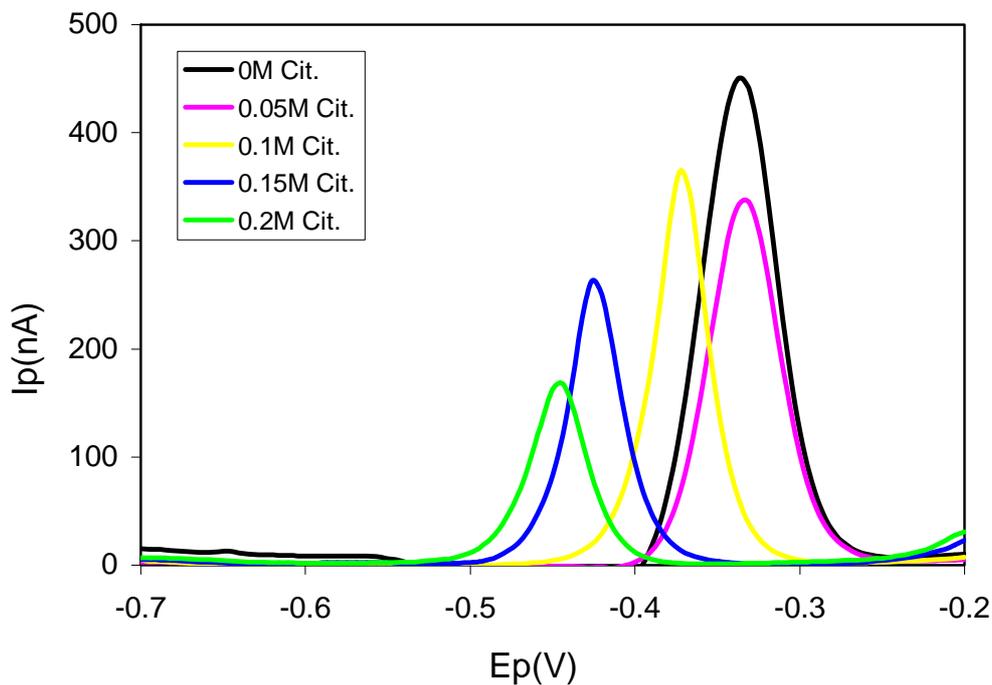


Figura III-9. Polarograma de 40 mg/l de Sn(II) en 0.15M HCl.

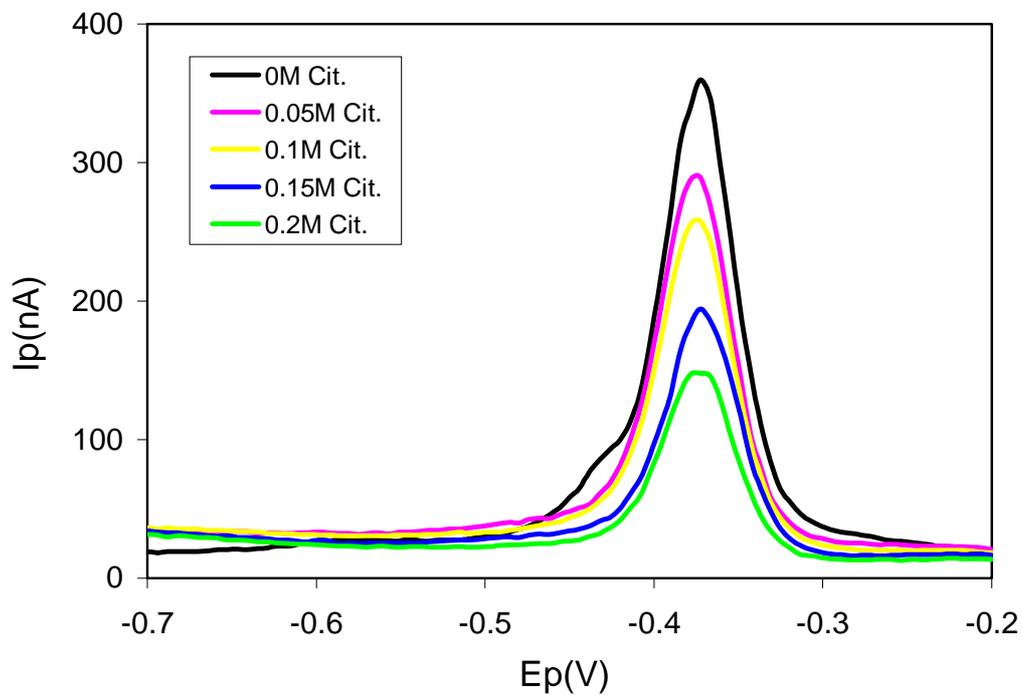


Figura III-10. Polarograma de 40 mg/l de Sn(II) en 1.25M HCl.

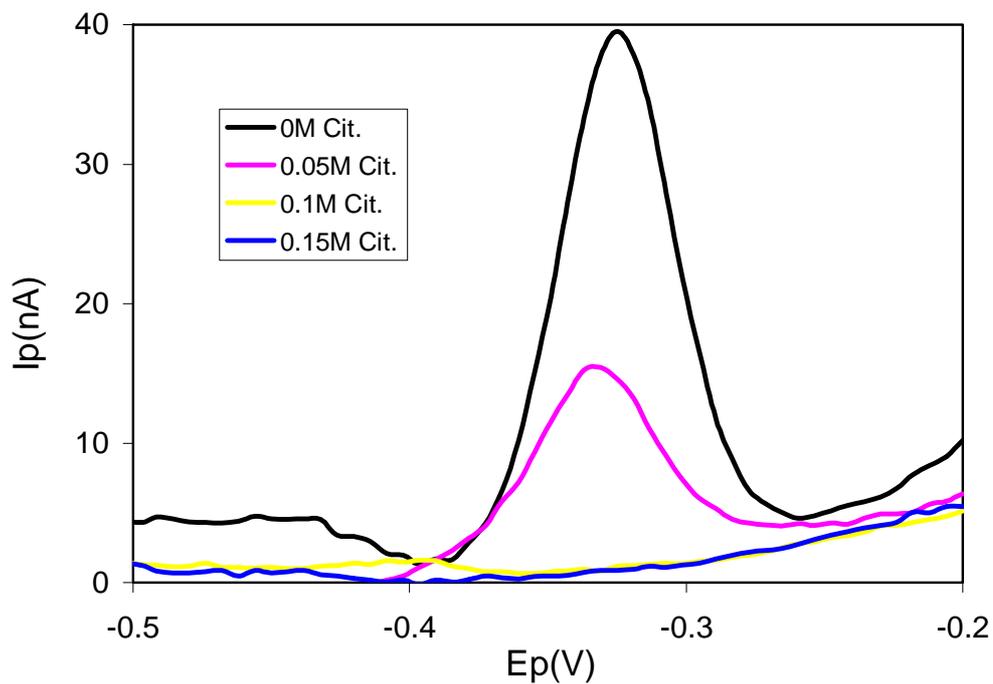


Figura III-11. Polarograma de 40 mg/l de Sn(IV) en 0.15M HCl.

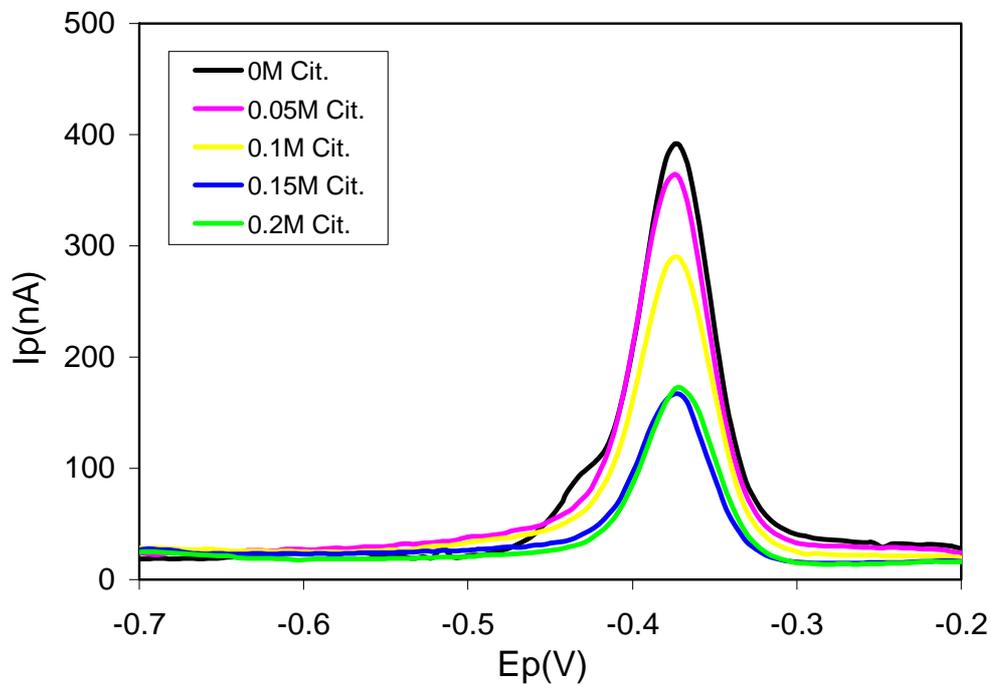


Figura III-12. . Polarograma de 40 mg/l de Sn(IV) en 1.25M HCl.

El efecto de la concentración de citrato sobre el comportamiento del pico polarográfico del Sn(IV) y Sn(II) se muestra respectivamente en la Tabla III-2 y en la Tabla III-3 para las diferentes concentraciones de ácido clorhídrico. De estos resultados se puede concluir que la altura de pico del Sn(II) y del Sn(IV) disminuye con el aumento de la concentración de citrato, aunque este efecto es mucho más marcado para el caso del Sn(IV), cuyo pico desaparece para concentraciones de HCl iguales o inferiores a 0.2M, y de citrato iguales o superiores a 0.15 M. El pico de reducción del Sn(II), aunque disminuye con la adición del citrato, se mantiene bien definido en todo el rango de concentraciones de HCl examinado.

Tabla III-2. Valores de Ep y Ip para 40 mg/l Sn(IV) en función de la concentración de citrato.

[Cit] (M)	0.15M HCl		0.2M HCl		0.5M HCl		1M HCl		1.25M HCl	
	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)
0	-0.325	36	-0.337	56	-0.355	190	-0.373	341	-0.373	392
0.05	-0.337	14	-0.337	27	-0.355	113	-0.373	294	-0.378	358
0.1	-0.396	0.8	-0.349	12	-0.355	63	-0.373	215	-0.378	284
0.15					-0.355	26	-0.367	113	-0.379	163
0.2					-0.349	22	-0.373	107	-0.373	172

Tabla III-3. Valores de Ep y Ip para 40 mg/l Sn(II) en función de la concentración de citrato.

[Cit] (M)	0.15M HCl		0.2M HCl		0.5M HCl		1M HCl		1.25M HCl	
	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)
0	-0.337	467	-0.337	616	-0.361	215	-0.379	341	-0.373	360
0.05	-0.331	336	-0.337	504	-0.361	83	-0.373	231	-0.373	289
0.1	-0.373	365	-0.343	415	-0.355	55	-0.373	179	-0.379	255
0.15	-0.426	262	-0.396	515	-0.355	33	-0.373	140	-0.373	194
0.2	-0.444	167	-0.426	341	-0.55	20	-0.367	113	-0.379	147

5.2.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO SOBRE EL PICO POLAROGRÁFICO DEL Sn(II) Y DEL Sn(IV)

En la Figura III-13 se representan los polarogramas correspondientes a la reducción del Sn(II) en función de la concentración de ácido clorhídrico para 0.2M de citrato. En dicha Figura se puede observar que la altura del pico de reducción (I_p) disminuye con la disminución de la concentración de ácido clorhídrico, hasta una concentración de HCl del orden de 0.5M. La máxima intensidad de pico se obtiene para una concentración de 0.2M HCl, y a concentraciones inferiores de ácido, el pico vuelve a disminuir.

El potencial de pico (E_p) se desplaza hacia valores más negativos conforme aumenta la concentración de HCl para concentraciones de ácido iguales o superiores a 0.5M. Cuando la concentración de ácido es inferior a este valor, el comportamiento de E_p es el opuesto. Para concentraciones de citrato de 0.05M de citrato el comportamiento observado tanto de I_p como de E_p es el mismo, tal como se observa en la Figura III-14.

La Figura III-15 y la Figura III-16 representan los polarogramas correspondientes a la reducción del Sn(IV) en función de la concentración de HCl para concentraciones de citrato de 0.2M y 0.05M respectivamente. La altura del pico de reducción (I_p) crece conforme aumenta la concentración de HCl, sea cual sea la concentración de citrato. Para concentraciones de HCl 0.2M y citrato 0.2M, dicho pico desaparece por completo. En cuanto al potencial de pico (E_p), éste se desplaza hacia valores más negativos con el aumento de la concentración de HCl.

Los valores de I_p y E_p del Sn(IV) y del Sn(II) para todas las condiciones de trabajo se recogen respectivamente en la Tabla III-3 y en la Tabla III-4.

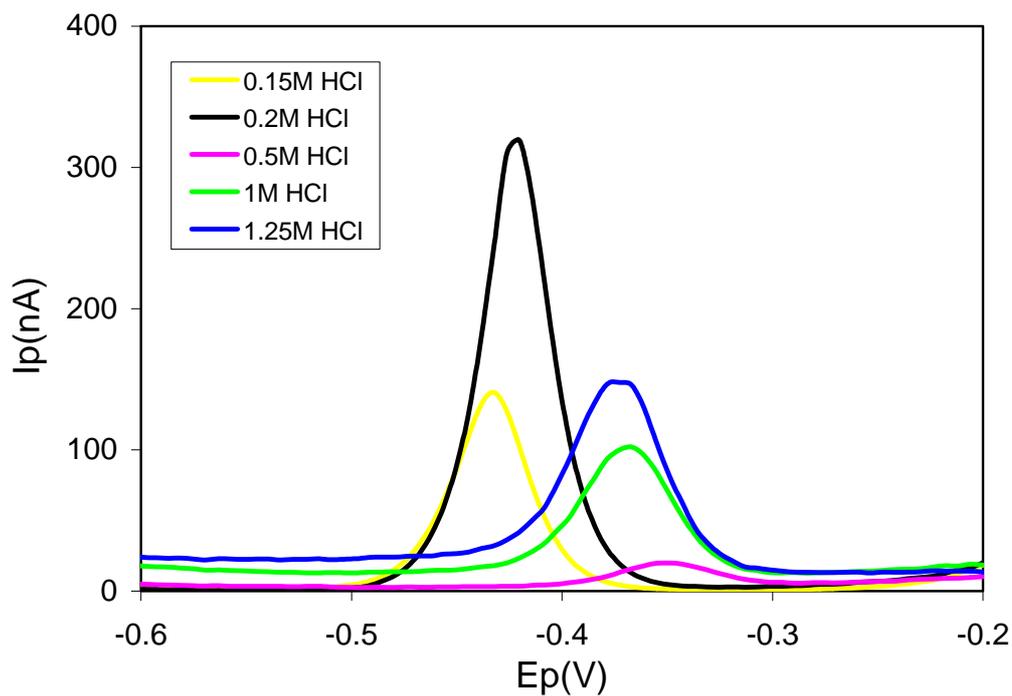


Figura III-13. Polarograma de 40 mg/l de Sn(II) en 0.2 M citrato.

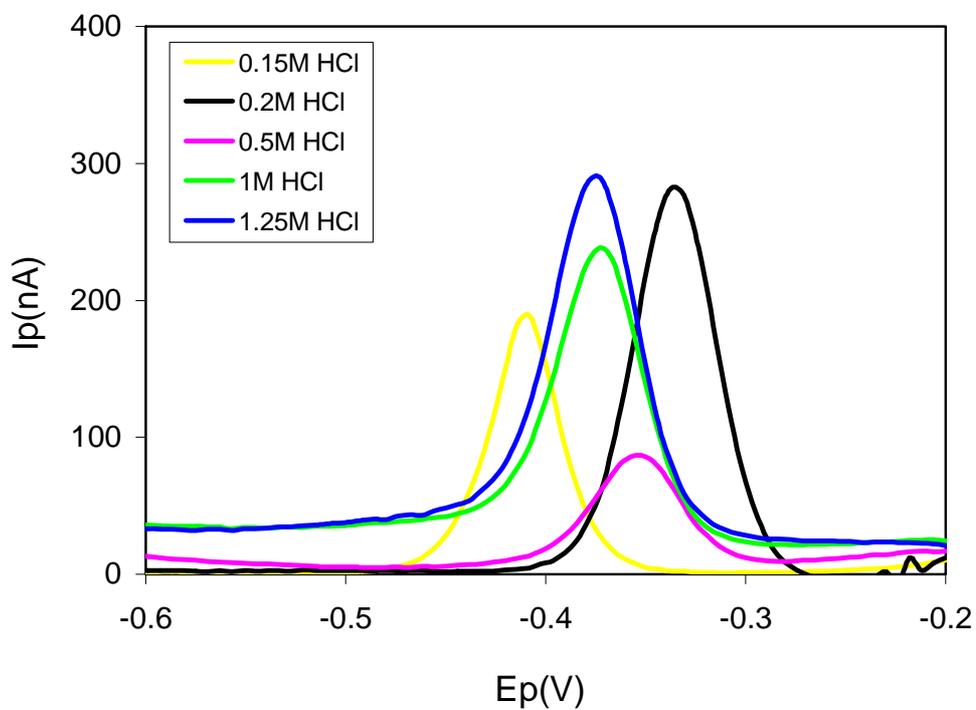


Figura III-14. Polarograma de 40 mg/l de Sn(II) en 0.05 M citrato.

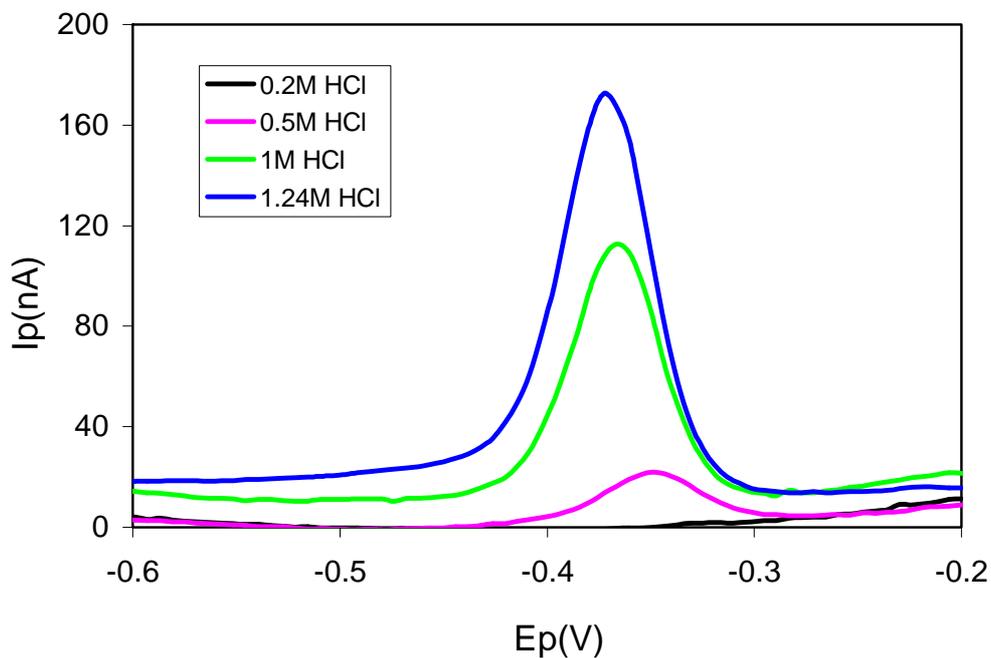


Figura III-15. Polarograma de 40 mg/l de Sn(IV) en 0.2M citrato.

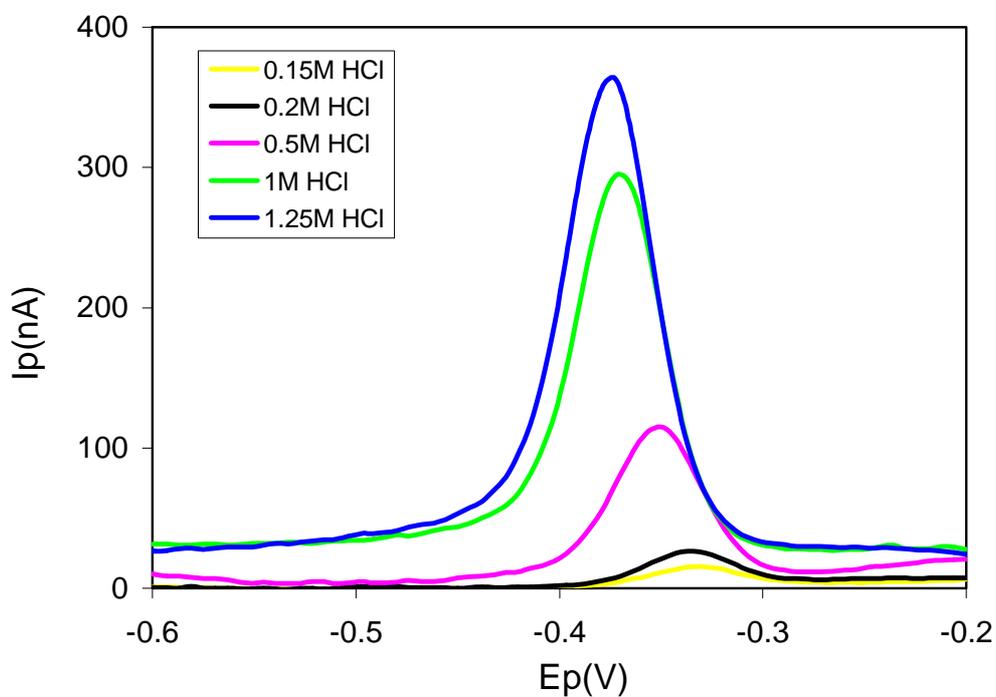


Figura III-16. Polarograma de 40 mg/l de Sn(IV) en 0.05M citrato.

Tabla III-4. Valores de Ep y Ip para 40 mg/l Sn(IV) en función de la concentración de HCl.

[HCl] (M)	0M Cit		0.05M Cit		0.1M Cit		0.15M Cit		0.2M Cit	
	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)
0.15	-0.325	40	-0.331	15	-0.396	1				
0.2	-0.331	54	-0.343	23	-0.349	9	-0.385	2		0
0.5	-0.349	172	-0.355	100	-0.349	61	-0.349	25	-0.349	19
1	-0.367	321	-0.373	266	-0.367	200	-0.367	103	-0.367	100
1.25	-0.373	338	-0.373	284	-0.373	213	-0.373	151	-0.373	149

Tabla III-5. Valores de Ep y Ip para 40 mg/l Sn(II) en función de la concentración de HCl.

[HCl] (M)	0M Cit		0.05M Cit		0.1M Cit		0.15M Cit		0.2M Cit	
	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)	Ep (V)	Ip (nA)
0.15	-0.331	328	-0.408	200	-0.355	197	-0.426	188	-0.444	139
0.2	-0.331	430	-0.337	285	-0.337	285	-0.396	268	-0.42	318
0.5	-0.355	196	-0.355	86	-0.349	52	-0.349	27	-0.355	15
1	-0.367	327	-0.373	249	-0.367	200	-0.361	160	-0.367	100
1.25	-0.373	335	-0.379	263	-0.373	227	-0.373	175	-0.373	148

5.2.3 EFECTO COMBINADO DEL CITRATO Y DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO SOBRE LOS PICOS POLAROGRÁFICOS DEL Sn(II) Y DEL Sn(IV)

El efecto combinado de las concentraciones del citrato y del ácido clorhídrico sobre la intensidad de pico polarográfico del Sn(II) y del Sn(IV) puede observarse en la Figura III-17 y en la Figura III-18 respectivamente.

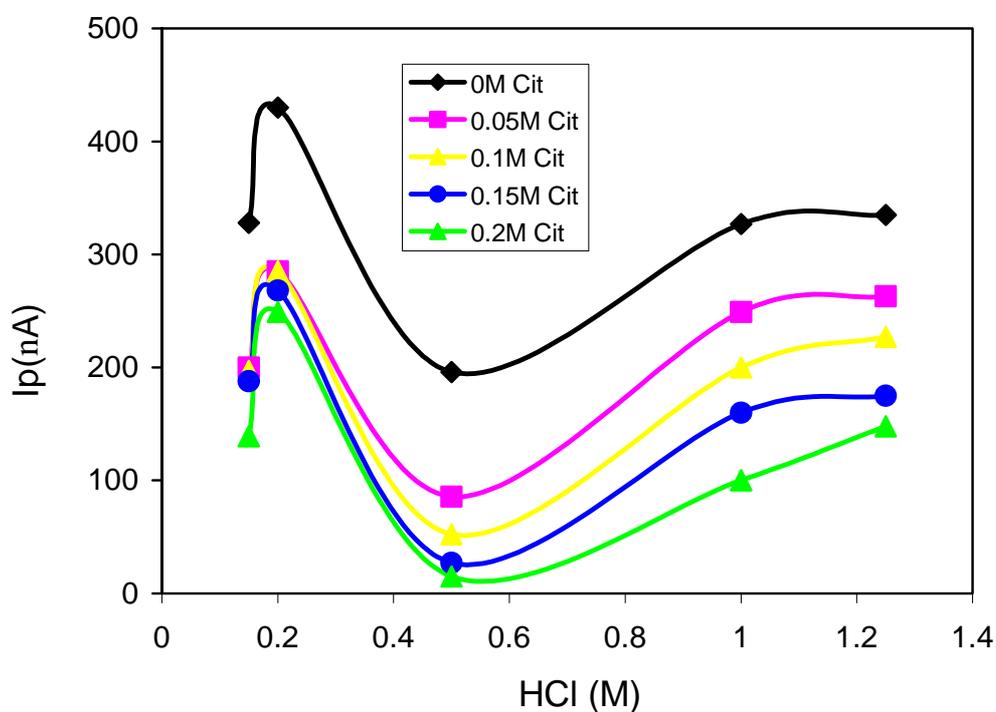


Figura III-17. Efecto combinado del HCl y del citrato para 40 mg/l de Sn(II).

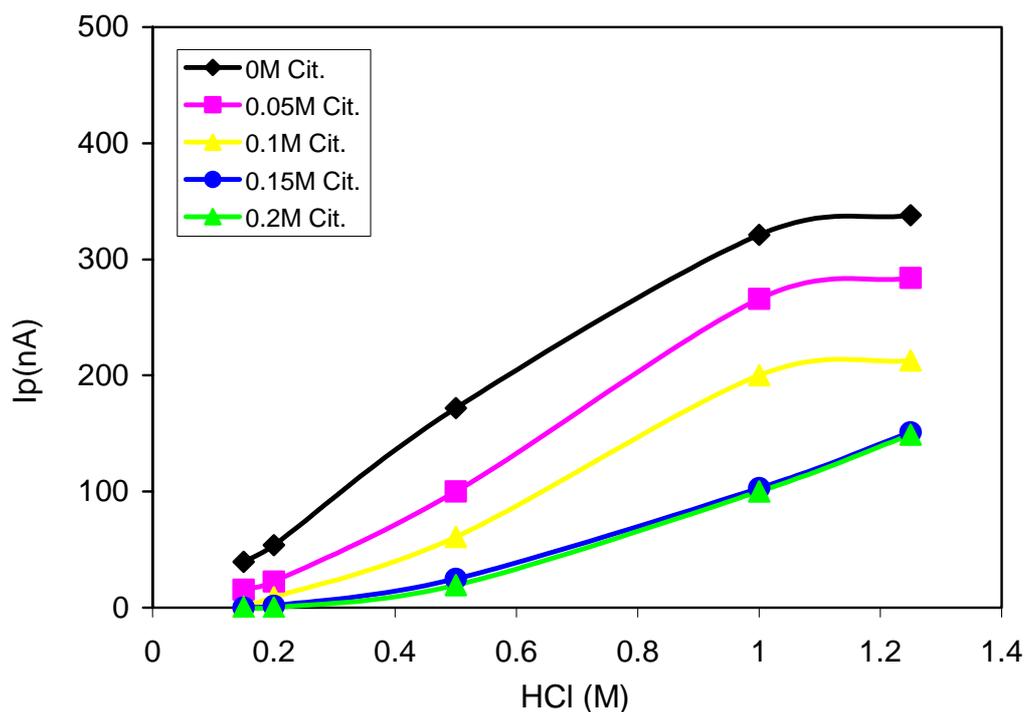


Figura III-18. Efecto combinado del HCl y del citrato para 40 mg/l de Sn(IV).

Para cualquier concentración de HCl, la intensidad de pico disminuye con el aumento de la concentración de citrato. Para las diferentes concentraciones de este último, en medio fuertemente ácido, es decir para concentraciones de HCl iguales o superiores a 1M, la altura de pico permanece prácticamente constante, teniendo además un valor muy similar para ambos iones. **Por lo tanto para disoluciones fuertemente ácidas, el estado de oxidación del estaño no influye en la determinación del Sn total.** Este comportamiento del Sn(II) y del Sn(IV) en condiciones de concentraciones de ácido mayor a 1M ya había sido observado por otros autores [14].

Sin embargo, para una concentración dada de citrato, ambos cationes muestran un comportamiento distinto cuando la concentración de ácido clorhídrico disminuye, es decir, cuando el pH aumenta. La intensidad de pico del Sn(II) disminuye cuando la concentración de HCl disminuye hasta 0.5M (Figura III-17). A partir de este punto, la intensidad de pico del Sn(II) aumenta conforme disminuye la concentración de ácido, mostrando un máximo para HCl 0.2M, que corresponde a un valor aproximado de pH 3. A continuación, la intensidad de pico vuelve a disminuir con la disminución del ácido clorhídrico en disolución o con el aumento de pH.

Por otra parte, para cualquier concentración de citrato, la intensidad de pico del Sn(IV) disminuye con la disminución de la concentración de ácido (ver Figura III-18), desapareciendo completamente su pico polarográfico para concentraciones de HCl iguales o inferiores a 0.2M y de citrato iguales o superiores a 0.15M. Se ha comprobado que la desaparición del pico polarográfico del Sn(IV) en estas condiciones se produce hasta concentraciones del mismo del orden de 200 mg/l.

Las diferencias en el comportamiento polarográfico del Sn(II) y del Sn(IV) en presencia del ácido clorhídrico y del citrato, pueden ser explicadas en función de los posibles complejos formados entre el citrato y los iones del estaño, y también en función de los diferentes valores del pH de la disolución, el cual depende directamente de la concentración de ácido clorhídrico y de citrato, aunque existen pocos estudios sobre las propiedades, estabilidad y estequiometría de los complejos que forman el Sn(II) y el Sn(IV) con el citrato, sobre todo en el caso del Sn(IV).

De los resultados ya expuestos en este trabajo se deduce que en disoluciones fuertemente ácidas tanto el Sn(IV) como el Sn(II) presentan un comportamiento similar. Sin embargo para disoluciones con concentraciones de HCl inferiores a 0.2M y de citrato superiores a 0.15M, puede tener lugar la hidrólisis y la polimerización del Sn(IV) causando la desaparición de su pico polarográfico [10]. En estas mismas condiciones, el Sn(II) muestra un comportamiento diferente debido a las diferentes actividades eléctricas de los complejos Sn(II)- citrato formados.

En el caso de disoluciones ácidas, para evitar la precipitación e hidrólisis del Sn(II), éste puede formar diferentes complejos con el citrato. A continuación se presentan los valores de la constante de estabilidad del complejo formado entre el Sn(II) y el citrato ($\log \beta^{\text{Sn}}$), así como las constantes de protonación del complejo ($\log \beta^{\text{Sn}_1}$) y del ligando, es decir, del citrato ($\log \beta^{\text{H}_i}$). Estas constantes han sido determinadas experimentalmente por Survila et al. [26] y se han empleado para la elaboración del diagrama de distribución de especies, representado en la Figura III-19, donde el ligando L representa al citrato.



La reacción (III-5) es la reacción principal, y es la que nos interesa desde el punto de vista del estudio de los complejos formados entre el citrato y el Sn(II). El resto de reacciones tienen en cuenta la protonación del complejo y del ligando. Estas reacciones parásitas pueden afectar a la estabilidad del complejo de la reacción principal.

Para poder construir el diagrama de distribución de los complejos formados entre el Sn(II) y el citrato en función del pH se trabaja con la constante condicional, k' , que se define para la reacción principal y que tienen en cuenta el efecto de las demás reacciones sobre ésta:

$$k' = \frac{[\text{SnL}^{2-}]}{[\text{Sn}^{2+}] \cdot [\text{L}^{4-}]} \quad (\text{III. 11})$$

donde $[\text{Sn}^{2+}]$, $[\text{L}^{4-}]$ y $[\text{SnL}^{2-}]$ representan la suma de las concentraciones de todas las especies en las que participan el metal, el ligando y el complejo respectivamente diferentes a la reacción principal:

$$[\text{L}^{4-}] = [\text{L}^{4-}] + [\text{LH}^{3-}] + [\text{LH}_2^{2-}] + [\text{LH}_3^-] + [\text{LH}_4] \quad (\text{III. 12})$$

$$[\text{SnL}^{2-}] = [\text{SnL}^{2-}] + [\text{SnLH}^-] \quad (\text{III. 13})$$

Para relacionar la constante condicional k' , con la constante de equilibrio de la reacción principal, β^{Sn} , se definen los coeficientes de reacciones laterales, α_i , que

permiten evaluar de forma cuantitativa el peso que tiene cada una de las reacciones laterales. Estos coeficientes se definen como la concentración condicional de una especie dividido por la concentración de la especie libre:

$$\alpha_{LH} = \frac{[L^{4-}]}{[L^{4-}]} = 1 + \beta^H_1 \cdot [H^+] + \beta^H_2 \cdot [H^+]^2 + \beta^H_3 \cdot [H^+]^3 + \beta^H_4 \cdot [H^+]^4 \quad (\text{III. 14})$$

$$\alpha_{SnLH} = \frac{[SnL^{2-}]}{[SnL^{2-}]} = 1 + \beta \cdot [H^+] \quad \text{donde } \beta = \beta^{Sn}_1 / \beta^{Sn} \quad (\text{III. 15})$$

en el caso de disoluciones ácidas como no tiene lugar la hidrólisis del metal, $[Sn^{2+}] = [Sn^{2+}]$ y por tanto $\alpha_{SnOH} = 1$. Una vez hallados los distintos α_i , ya es posible escribir la constante condicional k' en función de la constante de formación del complejo, β^{Sn} , y de los coeficientes de las reacciones laterales de la siguiente forma:

$$k' = \frac{[SnL^{2-}]}{[Sn^{2+}] \cdot [L^{4-}]} = \frac{[SnL^{2-}] \cdot \alpha_{SnLH}}{[Sn^{2+}] \cdot [L^{4-}] \cdot \alpha_{LH}} = \beta^{Sn} \frac{\alpha_{SnLH}}{\alpha_{LH}} \quad (\text{III. 16})$$

Con ayuda de las ecuaciones (III-14), (III-15) y (III-16), y aplicando el balance de materia que se muestra en las ecuaciones (III.17) y (III.18) suponiendo una concentración total de Sn(II) de 0.05M y de citrato igual a 0.1M, se han calculado los términos $[Sn^{2+}]$, $[L^{4-}]$ y $[SnL^{2-}]$.

$$0.05M = [Sn^{2+}] + [SnL^{2-}] \quad (\text{III. 17})$$

$$0.1M = [L^{4-}] + [SnL^{2-}] \quad (\text{III. 18})$$

Conocido el valor de $[SnL^{2-}]$, y planteando el sistema de ecuaciones, que viene representado por las ecuaciones (III-13) y (III-19), se puede calcular $[SnL^{2-}]$ y $[SnLH]$.

$$[SnLH] = \beta \cdot [H^+] \cdot [SnL^{2-}], \quad \text{donde } \beta = \beta^{Sn}_1 / \beta^{Sn} \quad (\text{III. 19})$$

Dividiendo los valores de $[\text{Sn}^{2+}]$, $[\text{SnL}^{2-}]$ y $[\text{SnLH}^-]$ entre el valor inicial de concentración de Sn(II), 0.05M, se obtienen las fracciones molares de las tres especies. Dichos valores han servido para la elaboración del diagrama de distribución representado en la Figura III-19.

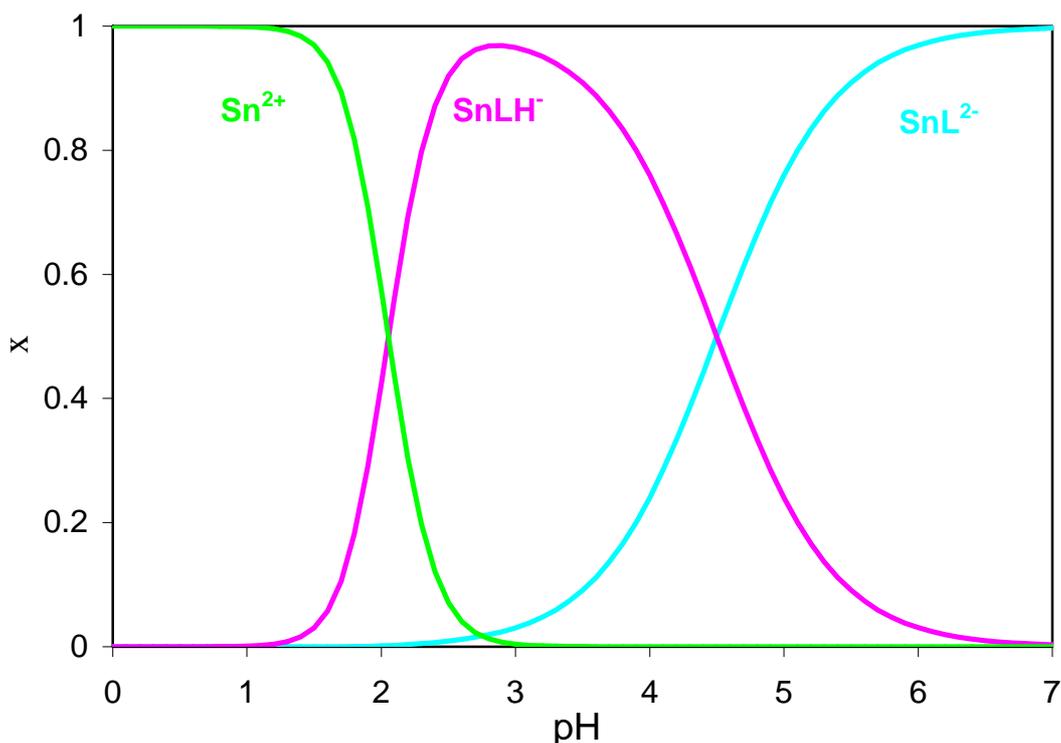


Figura III-19. Diagrama de distribución de los complejos Sn(II)-citrato.

$[\text{Sn(II)}] = 0.05\text{M}$; $[\text{Cit}] = 0.1\text{M}$.

Survila et al. [27] encontraron que en exceso de citrato, el complejo SnLH^- era la especie que presentaba mayor actividad electrónica, frente al Sn^{2+} y al SnL^{2-} . Además a pH próximo a 3, valor que corresponde con el máximo pico polarográfico observado en la Figura III-17, la concentración de la especie SnLH^- era máxima, tal y como puede comprobarse en la Figura III-19.

La diferente respuesta polarográfica del Sn(II) en relación a la del Sn(IV) en función de las concentraciones de ácido clorhídrico y de citrato, nos ha llevado a seleccionar una concentración de **0.2M de citrato y 0.2M de ácido clorhídrico para la determinación selectiva del Sn(II) en presencia del Sn(IV)**, ya que en estas

condiciones el Sn(IV) no presenta ningún pico mientras que la intensidad del pico polarográfico del Sn(II) es máxima, tal y como se puede observar en la Figura III-20.

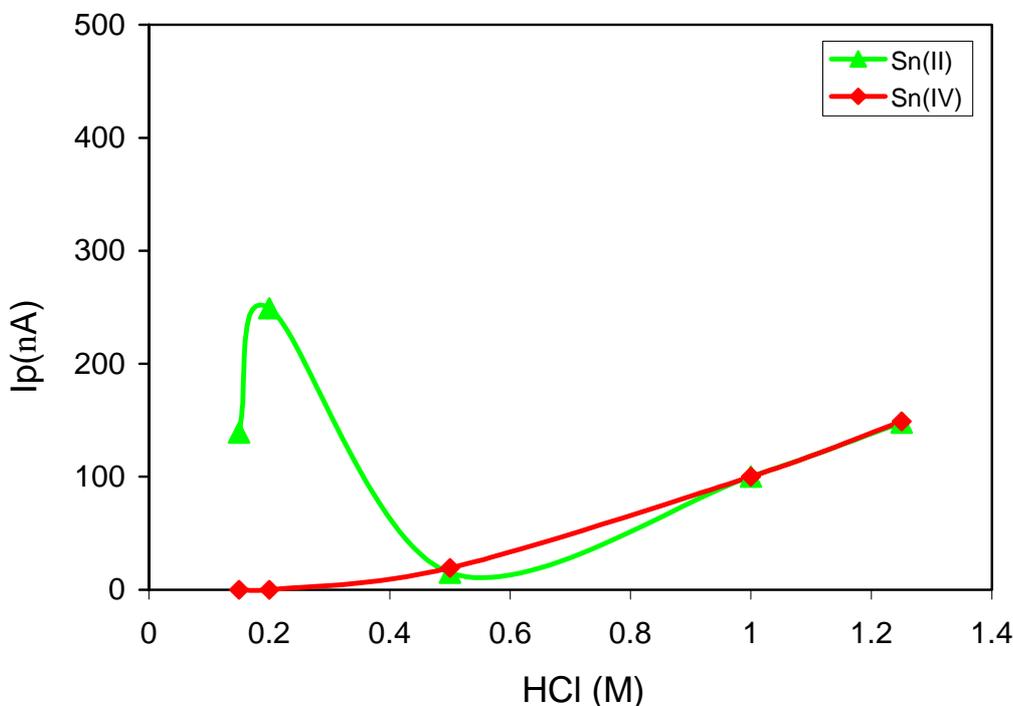


Figura III-20. Efecto de la concentración de HCl sobre I_p para el Sn(II) y el Sn(IV) en citrato 0.2M. $[Sn(II)] = 40 \text{ mg/l}$; $[Sn(IV)] = 40 \text{ mg/l}$.

5.2.4 OBTENCIÓN DE LAS RECTAS DE CALIBRADO

Para la determinación del Sn(II), en presencia del Sn(IV) se ha evaluado la onda polarográfica de reducción del Sn(II) en 0.2M de HCl y 0.2M de citrato. Para cada adición de patrón se repitió la medida de la altura del pico de reducción tres veces, dando como resultado una buena reproducibilidad durante todo el rango de concentraciones evaluado, ya que el valor medio de la desviación estándar de las tres medidas para cada valor de concentración fue del 3.2 %.

La recta de calibrado, que se realizó siguiendo el método de adición estándar, se comprobó lineal para un rango de concentraciones de Sn(II) comprendido entre 0 y 120

$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ y se encuentra representada en la Figura III-21, mostrándose a continuación su ecuación:

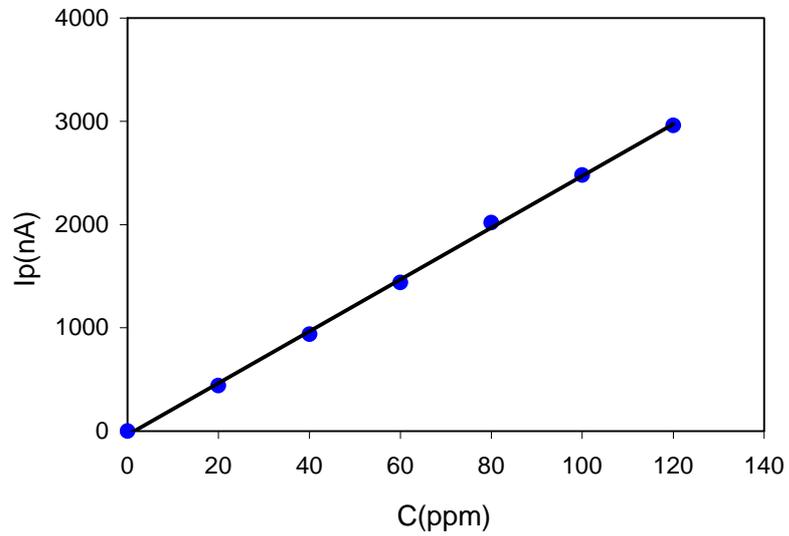


Figura III-21. Recta de calibrado para el Sn(II).

$$I_p \text{ (nA)} = -36.46 + 25.08 C \quad R^2 = 0.9991 \quad (\text{III. 20})$$

6 VERIFICACIÓN DE LA METODOLOGÍA EMPLEADA

Para conocer en qué rango de concentraciones se puede determinar el Sn(II) en presencia del Sn(IV) se han realizado diferentes experimentos. Dichos experimentos se han llevado a cabo a una concentración constante de Sn(II) igual a 10 mg/l y a concentraciones de Sn(IV) que han variado desde 2 hasta 100 mg/l.

La determinación de la concentración del ion divalente se realizó en las condiciones determinadas anteriormente y por el método de adición estándar, realizándose cuatro adiciones diferentes de patrón para cada uno de los experimentos y repitiendo cada medida tres veces. Los resultados de los experimentos realizados se muestran en la Tabla III-6.

Tabla III-6. Determinación de 10 mg/l de Sn(II) en presencia de Sn(IV).

Sn(II)/Sn(IV)	[Sn(II)] _{obt}	[Sn(II)] _{teórica}	Exactitud (%)
1:0.2	9.85	10	1.5
1:0.5	9.8	10	2.0
1:1	9.91	10	0.9
1:5	9.87	10	1.3
1:10	9.85	10	1.5

Tal y como puede observarse en la Tabla III-6 el método empleado es bastante preciso ya que la diferencia entre la concentración de Sn(II) teórica y la obtenida es de alrededor de un 2% para el peor de los casos. Además la reproducibilidad de las tres medidas es bastante buena, puesto que el valor de la desviación estándar fue del 4 %.

También puede deducirse de los resultados de la Tabla III-6 que este método se puede emplear tanto para concentraciones iguales de ambos iones como para concentraciones de Sn(IV) diez veces mayores.

7 CONCLUSIONES

- El método propuesto en el presente Capítulo para la determinación polarográfica del estaño en las disoluciones de activado provenientes de la industria de metalizado de plásticos es fácilmente realizable y bastante rápido. Se trata de una metodología alternativa capaz de determinar selectivamente la cantidad de Sn(II) en presencia del Sn(IV), así como el estaño total.
- La cantidad total de estaño se puede determinar en HCl 1M y en ausencia de agentes complejantes. En dicho medio cualquier variación en la concentración de los iones del estaño no afecta a la determinación de la cantidad total del mismo.
- Para poder determinar selectivamente el Sn(II) o el Sn(IV), se ensayaron diferentes agentes complejantes. De todos ellos, el citrato amónico fue el único que permitió determinar selectivamente el Sn(II) en presencia del Sn(IV), ya que enmascaraba el pico polarográfico de este último para unas condiciones dadas.
- Una vez seleccionado el citrato amónico como agente complejante, se ha estudiado el efecto del mismo y del ácido clorhídrico sobre la intensidad y el potencial del pico polarográfico de ambos iones. La intensidad de pico para el Sn(IV) disminuye con el aumento de la concentración de citrato y con la disminución de la concentración de ácido clorhídrico. La desaparición del pico polarográfico del Sn(IV) tiene lugar para concentraciones de citrato iguales o superiores a 0.15 M y de ácido clorhídrico iguales o inferiores a 0.2 M.
- Para una concentración dada de HCl, la intensidad de pico polarográfico del Sn(II) disminuye con el aumento de la concentración de citrato, y para una concentración dada del mismo, la intensidad de pico muestra un máximo para concentraciones de HCl de 0.2M. Por tanto, se han elegido las concentraciones de 0.2M de HCl y 0.2M de citrato como las condiciones idóneas para la determinación selectiva del Sn(II) en presencia del Sn(IV).

- Una vez determinadas las condiciones idóneas para la determinación del estaño total y para la determinación del Sn(II), se han realizado las correspondientes rectas de calibrado. La recta de calibrado del estaño total se realizó mediante una serie de patrones de Sn⁴⁺ en 1M HCl; mientras que para el Sn²⁺, debido a su facilidad para oxidarse, el calibrado se realizó con el método de adición estándar en medio 0.2M HCl y 0.2M citrato.

- Se ha comprobado, que para las condiciones seleccionadas el Sn(II) se puede determinar en presencia de concentraciones similares del Sn(IV) así como para concentraciones del mismo diez veces superiores.

8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Charbonnier, M., Alami, M., and Romand, M.; *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (1996) pp. 472-480
- [2] Przyluski, J., Kasprzak, M., and Bielinsky, J.; *Surface and Coatings Technology*, **31** (1987) pp. 203-211
- [3] Rothstein, M. L., Peterson, W. M., and Siegerman, H.; *Plating and Surface Finishing*, **68** (1981) pp. 78-83
- [4] Ferri, T., Cardarelli, E., and Petronio, B. M.; *Talanta*, **36** (1989) pp. 513-517
- [5] Peddy, R. V. C., Kalpana, G., and Koshy, V. J.; *Analyst*, **117** (1992) pp. 27-30
- [6] Subramanian, K. S.; *Talanta*, **36** (1989) pp. 1075-1080
- [7] Capitanvallvey, L. F., Valencia, M. C., and Miron, G.; *Analytica Chimica Acta*, **289** (1994) pp. 365-370
- [8] Wang, D. J., Xie, Z. H., Wu, Q. L., Song, Y. J., and Jin, S. Y.; *Analyst*, **116** (1991) pp. 1189-1193
- [9] El Shahawi, M. S. and Abu Zuhri, A. Z.; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **71** (1998) pp. 597-601
- [10] Guiñón, J. L. and García-Antón, J.; *Analytica Chimica Acta*, **177** (1985) pp. 225-229
- [11] Lejeune, R., Thunus, J., and Thunus, L.; *Analytica Chimica Acta*, **332** (1996) pp. 67-71
- [12] Patriarche, G. and Gerbaux, A. A.; *Journal de Pharmacie de Belgique*, **20** (1965) pp. 51-57

- [13] Adeloju, S. B. O. and Pablo, F.; *Analytica Chimica Acta*, **270** (1992) pp. 143-152
- [14] Fano, V. and Zanotti, L.; *Microchemical Journal*, **18** (1973) pp. 345-349
- [15] Decristoforo, C., Obendorf, D., Reichart, E., Stubauer, G., and Riccabona, G.; *Nuclear Medicine and Biology*, **25** (1998) pp. 675-683
- [16] Meinema, H. A., Burgerwiersma, T., Versluisdehaan, G., and Gevers, E. C.; *Environmental Science & Technology*, **12** (1978) pp. 288-293
- [17] Ross, W. J. and White, J. C.; *Analytical Chemistry*, **33** (1961) pp. 424
- [18] Stokeley, J. R. and Moore, F. L.; *Analytical Chemistry*, **36** (1964) pp. 1203
- [19] Ebdon, L., Hill, S. J., and Jones, P.; *Analyst*, **110** (1985) pp. 515-517
- [20] Vladescu, L. and Pop, C. D. M.; *Revue Chimie*, **30** (1979) pp. 1245-1247
- [21] Meites, L.; "Polarographic Techniques". Ed. Interscience, New York (1965)
- [22] Skoog, D. A. and Leary, J. J.; "Análisis instrumental". Ed. McGraw-Hill, Madrid (1994)
- [23] Lingane, J. J.; *Journal of the American Chemical Society*, **67** (1945) pp. 919-922
- [24] Metzger, L., Willems, G. G., and Neeb, R.; *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, **288** (1977) pp. 35-40
- [25] Hofbauerova, H., Labuda, J., Fisera, M., and Vanickova, M.; *Electroanalysis*, **7** (1995) pp. 788-790
- [26] Survila, A. and Zhukauskaite, A.; *Elektrokhimiya*, **31** (1995) pp. 1254
- [27] Survila, A., Mockus, Z., and Kanapeckaite, S.; *Electrochimica Acta*, **46** (2000) pp. 571-577

**CAPÍTULO IV: ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS
BAÑOS DE ACTIVADO**

1 INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo de la Tesis se realiza un estudio electroquímico de las disoluciones agotadas de los baños de activado con el fin de seleccionar las condiciones óptimas para recuperar los componentes que integran dichos baños y de este modo reciclarlos en el proceso de metalizado de polímeros. Como consecuencia del proceso de activado, en los baños agotados se obtienen cantidades relativamente altas de Sn(II) y de Sn(IV), y en menor proporción de Pd(II).

El estaño es un metal valioso que se emplea en muchas industrias para evitar la corrosión de los materiales o para mejorar la soldabilidad entre piezas [1]. El paladio es un metal noble, que como tal posee un precio bastante elevado, y se emplea frecuentemente como catalizador, tal y como sucede en la industria de metalizado de polímeros. La recuperación de ambos metales de los efluentes procedentes de la etapa de activado se justifica tanto desde el punto de vista económico, como por el beneficio medioambiental que esto supone, puesto que mediante su reciclaje en el proceso global de activado se hace innecesario el tratamiento de las aguas contaminadas por estos metales como paso previo a su vertido.

Para poder comprender el comportamiento electroquímico de las disoluciones agotadas de activado, se ha estudiado la reducción electroquímica del estaño, en ambos estados de oxidación, en medio HCl y del paladio en medio HCl, mediante la técnica de voltametría cíclica en un electrodo de disco rotatorio de grafito. Una vez conocido el comportamiento electroquímico de estas especies, se ha llevado a cabo el estudio de disoluciones que contienen mezclas de los tres iones metálicos, para finalmente estudiar el comportamiento electroquímico de los baños agotados de activado reales.

De los resultados obtenidos se seleccionarán las mejores condiciones en las que llevar a cabo la recuperación del estaño y del paladio, de forma conjunta o separada, mediante un reactor electroquímico de compartimentos separados cuya puesta a punto se desarrolla en el Capítulo VI de esta Tesis.

2 OBJETIVOS

En este capítulo se pretenden seleccionar las condiciones de potencial de electrodo o de densidad de corriente más convenientes para la recuperación del paladio y del estaño en medio ácido clorhídrico, procedentes de los baños agotados de activado de las industrias de metalizado de polímeros.

Para ello, es necesario caracterizar la forma en la que se electrodepositan ambos metales sobre el electrodo de disco rotatorio de grafito mediante estudios cinéticos basados en técnicas electroquímicas. Los resultados obtenidos permitirán seleccionar el potencial de electrodo más adecuado para poder recuperar y reutilizar posteriormente la disolución de activado.

Para conseguir este objetivo se llevará a cabo el estudio cinético de la deposición del estaño y del paladio en diferentes condiciones:

- Pd(II) en medio HCl
- Sn(II) en medio HCl
- Sn(IV) en medio HCl
- Mezclas teóricas de Pd(II), Sn(II) y Sn(IV) en medio HCl
- Disolución real de activado

3 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS

La voltametría cíclica es probablemente la técnica electroquímica analítica más eficiente y versátil para el estudio mecanístico de las reacciones electródicas. En esta técnica se aplica al electrodo una señal de excitación triangular, en la que el potencial se barre linealmente desde un valor inicial E_i , hasta alcanzar un valor E_λ *potencial de inversión*, al cual se invierte la dirección del barrido hasta alcanzar un potencial final E_f . En la Figura IV-1 se observa la señal de excitación triangular y la respuesta del sistema en forma de voltametría cíclica [2].

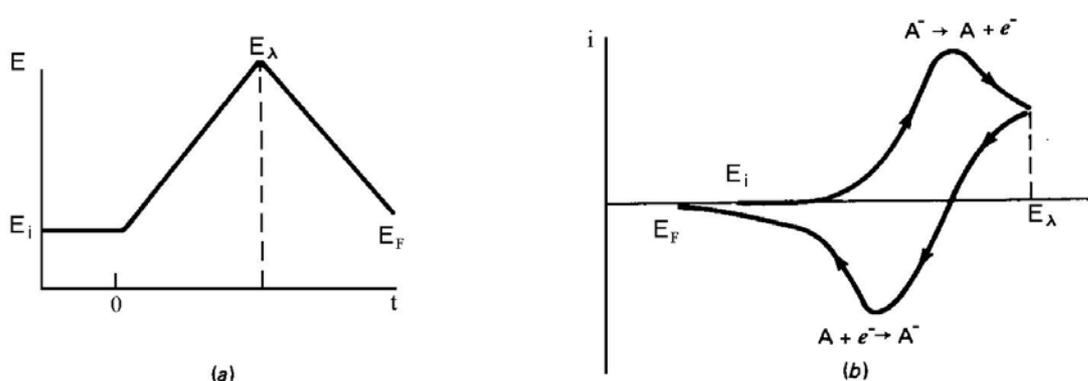


Figura IV-1. a) señal de excitación triangular. b) voltograma cíclico resultante.

Esta técnica se puede llevar a cabo en una celda con unas condiciones hidrodinámicas concretas, es decir agitando el electrolito a una velocidad determinada. En este caso, presenta como ventaja el hecho de alcanzar rápidamente el estado estacionario que permite llevar a cabo las medidas con bastante precisión. Si la velocidad de barrido es suficientemente baja, la intensidad es independiente de ésta.

Considerando una reacción de oxidación-reducción típica:



siendo Ox la forma oxidada, Red la forma reducida y n el número de electrones intercambiados. En el equilibrio termodinámico, la densidad de corriente neta vale cero, las velocidades de reacción directa e inversa son iguales, y vienen caracterizadas por la

densidad de corriente de intercambio, i_0 , que es el valor absoluto de la densidad de corriente anódica y catódica en el equilibrio [2]. Además, la concentración de las especies oxidadas y reducidas en la superficie del electrodo es la misma que en disolución, por lo que:

$$i_0 = \underbrace{n \cdot F \cdot k_{OI} \cdot C_{Red} \cdot e^{\alpha \cdot n \cdot F \cdot E_{eq} / R \cdot T}}_{\text{oxidación}} = \underbrace{n \cdot F \cdot k_{OD} \cdot C_{Ox} \cdot e^{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot E_{eq} / R \cdot T}}_{\text{reducción}} \quad (\text{IV-2})$$

donde k_{OI} y k_{OD} son los coeficientes cinéticos de las reacciones inversa y directa respectivamente, F la constante de Faraday ($96480 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), R la constante de los gases perfectos, T la temperatura a la que tiene lugar la reacción y α el coeficiente de transferencia de carga, cuyo valor está comprendido entre 0 y 1. Despejando el valor del potencial de equilibrio E_{eq} , se obtiene:

$$E_{eq} = \underbrace{\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{k_{OD}}{k_{OI}}\right)}_{E^0} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}\right) \quad (\text{IV-3})$$

que es la ya conocida ecuación de Nerst, y donde E^0 es el potencial estándar de reducción. De la ecuación (IV-3) se puede despejar el cociente C_{Ox}/C_{Red} :

$$\left(\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}\right)^\alpha = e^{\alpha \cdot (E_{eq} - E^0) \cdot n \cdot F / R \cdot T} \quad (\text{IV-4})$$

por lo que si tenemos en cuenta la ecuación (IV-2) y que el coeficiente cinético estándar o coeficiente cinético para $E = E^0$ vale:

$$k_0 = \underbrace{k_{OI} \cdot e^{\alpha \cdot n \cdot F \cdot E^0 / R \cdot T}}_{\text{oxidación}} = \underbrace{k_{OD} \cdot e^{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot E^0 / R \cdot T}}_{\text{reducción}} \quad (\text{IV-5})$$

se obtiene para la densidad de corriente de intercambio, i_0 [3]:

$$i_0 = n \cdot F \cdot k_0 \cdot C_{Ox}^{\alpha} \cdot C_{Red}^{(1-\alpha)} \quad (IV-6)$$

Teniendo en cuenta que k_0 es un coeficiente cinético, y como tal tiene una dependencia de la temperatura tipo Arrhenius, la densidad de corriente de intercambio también dependerá de la temperatura.

3.1 ECUACIÓN CINÉTICA DE BUTLER-VOLMER

Debido a la irreversibilidad del mecanismo de transferencia de carga, es necesario aplicar en el electrodo un potencial E , diferente del potencial de equilibrio E_{eq} . La diferencia $E-E_{eq}$, se denomina sobretensión electroquímica, η , y se debe únicamente a la transferencia de carga.

Cuando la concentración de reactivo en la disolución es la misma que en la superficie del electrodo, la relación entre la densidad de corriente y la sobretensión viene expresada por la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left(e^{\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E_{eq}) / R \cdot T} - e^{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_{eq}) / R \cdot T} \right) \quad (IV-7)$$

Tal y como puede observarse en la ecuación (IV-7), la relación entre la densidad de corriente y la sobretensión, depende de tres parámetros: *la densidad de corriente de intercambio*, i_0 , *el coeficiente de transferencia de carga*, α y *el potencial de equilibrio*, E_{eq} .

La Figura IV-2 muestra la representación de la ecuación Butler-Volmer. En ella se observa como afecta el coeficiente de transferencia de carga, α , a la forma de las curvas de densidad de corriente frente a sobretensión, η , en el caso de que no haya efecto de la transferencia de materia [2, 4].

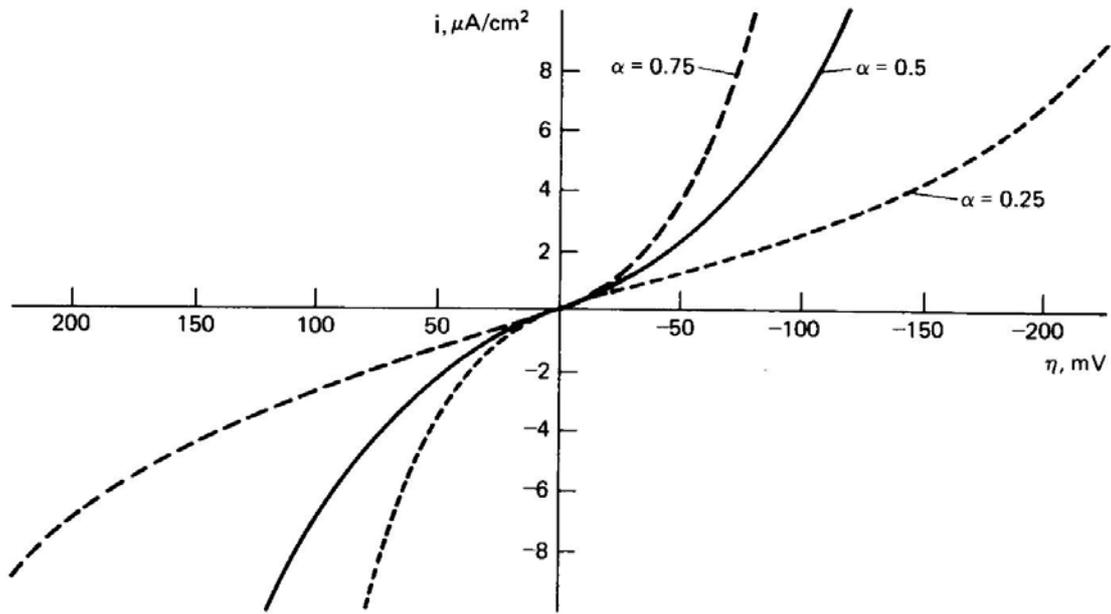


Figura IV-2. Relación de Butler-Volmer entre la densidad de corriente, i , y la sobretensión, η .

3.2 EFECTO DE LA TRANSFERENCIA DE MATERIA SOBRE LA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA

El aumento de la densidad de corriente conlleva la aparición de un gradiente de concentraciones entre la superficie del electrodo y la disolución. Estos gradientes de concentración provocan una sobretensión de concentración que va a limitar el crecimiento exponencial de la densidad de corriente representado en la Figura IV-2. En este caso la relación entre la densidad de corriente y la sobretensión viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{i}{i_0} = \left[\frac{i_L - i}{i_L} \right] \cdot e^{\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E_{eq}) / R \cdot T} - \left[\frac{i_L - i}{i_L} \right] \cdot e^{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_{eq}) / R \cdot T} \quad (\text{IV-8})$$

donde i_L representa la densidad de corriente límite.

La ecuación (IV-8) representa el efecto de la resistencia a la transferencia de materia sobre la relación entre la densidad de corriente y la sobretensión. La representación de dicha ecuación se muestra en la Figura IV-3. Tal y como puede observarse en dicha Figura, el efecto de la transferencia de materia se traduce en una meseta de densidad de corriente que no se puede superar aunque aumente mucho la sobretensión, para una reacción determinada. Al valor de esta meseta o “plateau” se le conoce como densidad de corriente límite, i_L , y tiene lugar cuando existe un control total por transferencia de materia, es decir cuando no hay suficiente aporte de electrolito hasta la superficie del electrodo. Como la intensidad está relacionada con la velocidad de oxidación/reducción por la Ley de Faraday, se puede concluir que para la densidad de corriente límite se alcanza la máxima velocidad de oxidación o reducción para ese electrolito en unas condiciones de trabajo dadas.

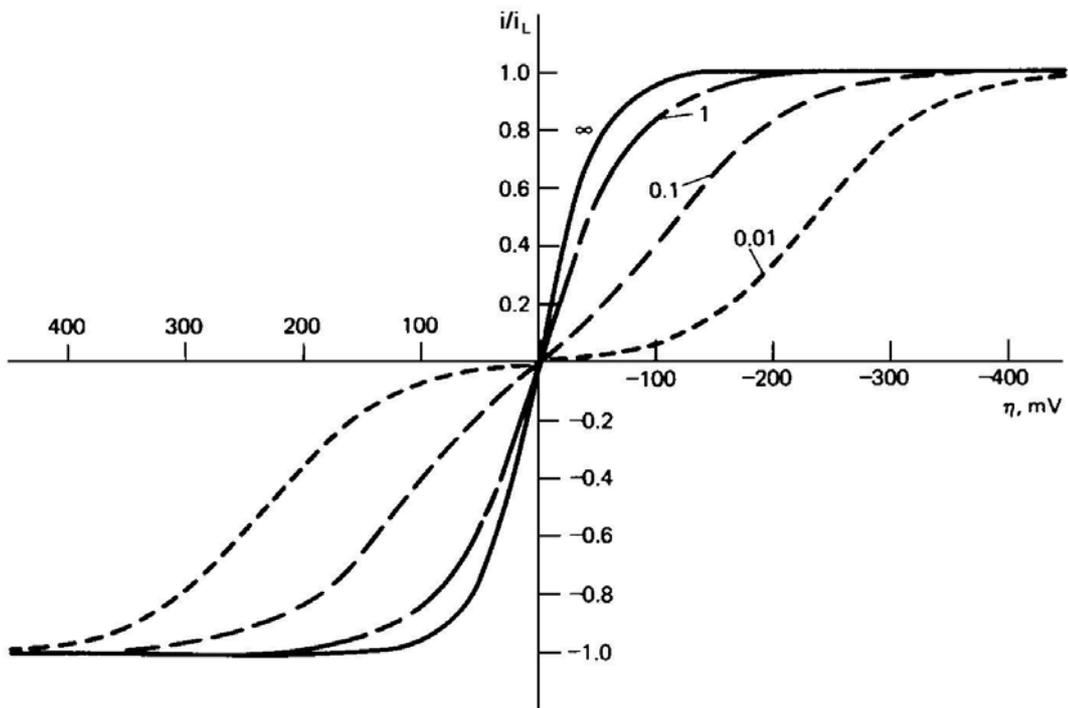


Figura IV-3. Relación entre la densidad de corriente y la sobretensión en presencia de resistencia a la transferencia de materia.

3.3 RELACIÓN ENTRE LA DENSIDAD DE CORRIENTE LÍMITE Y LA CONCENTRACIÓN

En el seno de la disolución el movimiento de iones tiene lugar debido a tres fenómenos de transporte: la convección, la migración y la difusión. El transporte por convección es debido a la existencia de corrientes en el seno de la disolución, bien por convección natural o forzada; el movimiento por migración se debe a la acción que el campo eléctrico ejerce sobre las especies cargadas que existen en el seno de la disolución; y el transporte por difusión es debido a los gradientes de concentración que tienen lugar fundamentalmente en las proximidades de los electrodos, como consecuencia de la reacción electroquímica. En este caso, la densidad de flujo de materia viene determinada por la ley de Fick.

En las proximidades del electrodo se considera que la disolución está quieta y si además se considera que en el electrodo sólo reacciona una de las especies presentes en disolución, y que dicha especie es minoritaria con respecto al electrolito soporte, el efecto de la convección y de la migración pueden despreciarse, y la densidad de corriente en la superficie del electrodo valdrá entonces:

$$|i| = n \cdot F \cdot N_j = n \cdot F \cdot D_j \cdot \left(\frac{\partial C_j}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (\text{IV-9})$$

donde N_j es la densidad de flujo molar de la especie j y D_j su coeficiente de difusión.

El aumento de la densidad de corriente traerá consigo una disminución en la concentración de la especie j en la superficie del electrodo, hasta que llegue un momento en que dicha concentración valga cero. En este momento el flujo de la especie j es máximo, y a este flujo máximo le corresponde una densidad de corriente límite i_{Lj} .

Por otro lado, si se considera que la variación del gradiente de concentraciones debido a la difusión molecular a través de la capa límite sigue una ley lineal, se cumple:

$$N_j = k \cdot (C_{js} - C_{je}) \quad (IV-10)$$

donde C_{js} representa la concentración en el seno de la disolución, C_{je} la concentración en la superficie del electrodo y k es el coeficiente de transferencia de materia, por lo que la densidad de corriente se puede expresar como:

$$i = n \cdot F \cdot k \cdot (C_{js} - C_{je}) \quad (IV-11)$$

Cuando la concentración de la especie j sobre la superficie del electrodo, C_{je} , sea cero, se alcanza la densidad de corriente, cuyo valor es:

$$i_L = n \cdot F \cdot k \cdot C_{js} \quad (IV-12)$$

Cuando el proceso está controlado por la difusión en las curvas de densidad de corriente-sobretensión se alcanza una meseta de corriente límite, tal como se vio en la Figura IV-3, y que se puede apreciar con mayor detalle en la Figura IV-4. El valor de la densidad de corriente límite viene expresado en la ecuación (IV-12). El aumento de la densidad de corriente posterior a la meseta de corriente límite es debido a que comienza a producirse una reacción adicional sobre el electrodo.

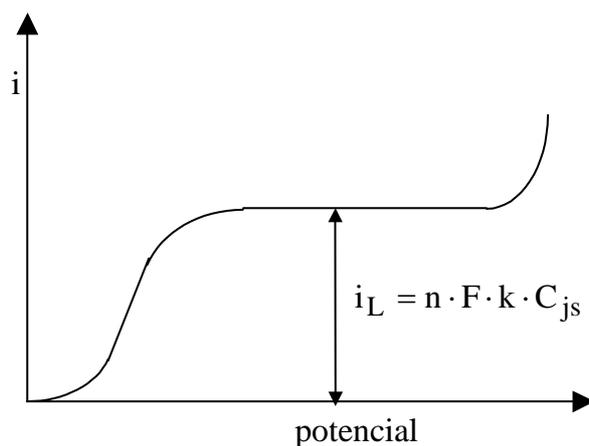


Figura IV-4. Representación esquematizada de una de las ramas del voltograma cíclico.

Una solución para la densidad de corriente límite fue obtenida de forma teórica por Levich para el transporte de materia por difusión hacia un disco circular rotatorio (RDE) en régimen laminar isoterma permanente. La ecuación para esta densidad de corriente límite se conoce como *ecuación de Levich* [5]:

$$i_L = 0.621 \cdot D_j^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot n \cdot F \cdot C_{js} \quad (IV-13)$$

donde ν es la viscosidad cinemática de la disolución en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y ω es la velocidad angular del electrodo de disco rotatorio (RDE) en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

Esta ecuación se aplica por lo tanto a la condición de limitación por transferencia de materia sobre un electrodo de disco rotatorio y predice que i_L es proporcional a C_{js} y $\omega^{1/2}$. Así una representación de la densidad de corriente límite frente a $\omega^{1/2}$ que sea lineal y pase por el origen es un excelente ensayo de que dicha corriente está controlada por la difusión. A partir de la pendiente de dicha línea recta se puede obtener el *coeficiente de difusión*, D_j . Una desviación de dicha representación de una línea recta sugiere que hay una transferencia de carga implicada en la reacción de transferencia electrónica.

4 CONDICIONES EXPERIMENTALES

4.1 MONTAJE EXPERIMENTAL

En la Figura IV-5 se puede observar un esquema del montaje experimental empleado, y en la Figura IV-6 se muestra una fotografía del mismo. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una celda electroquímica de tres electrodos modelo Metrohm 6.1415.220. El electrodo de referencia es un electrodo de Ag/AgCl con KCl 3M, el electrodo auxiliar un electrodo de platino en forma de anillo de 5 mm de diámetro y 3 mm de altura, y el electrodo de trabajo un electrodo de disco rotatorio (RDE) de grafito de 3 mm de diámetro. La celda electroquímica se hallaba conectada a un potenciostato SOLARTRON SI 1287, que a su vez estaba controlado por un ordenador.

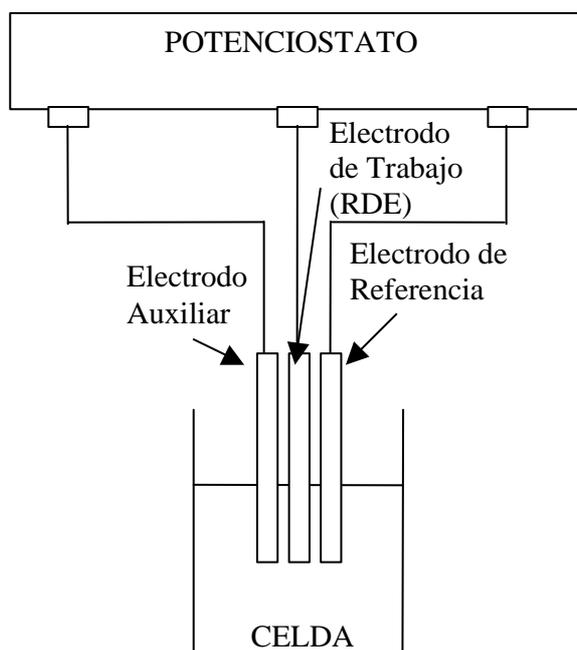


Figura IV-5. Esquema del montaje experimental.

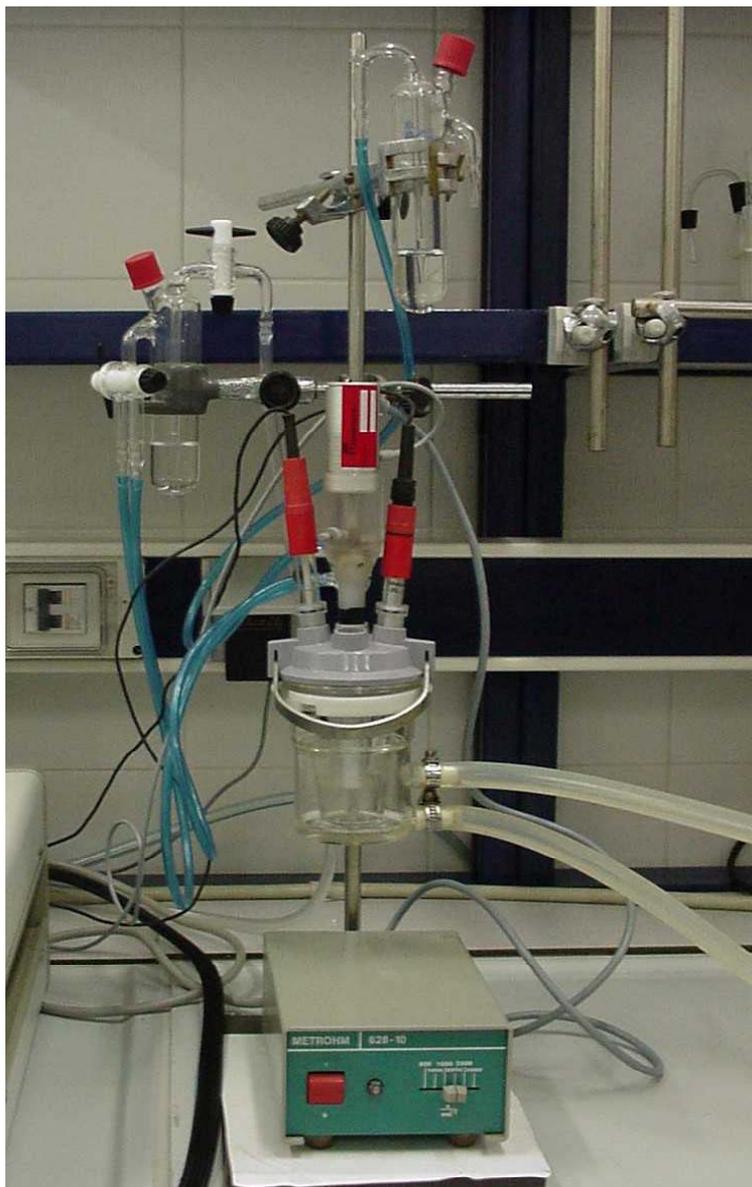


Figura IV-6. Vista general del dispositivo utilizado para la realización del estudio electroquímico de las disoluciones de activado.

4.2 CONDICIONES DE TRABAJO

La cinética de la electrodeposición del paladio y del estaño en medio ácido clorhídrico se estudia mediante la técnica de voltamperometría cíclica RDE. Las variables utilizadas fueron la concentración de Sn(II), Sn(IV), Pd(II) y HCl, así como las condiciones hidrodinámicas. Dichas condiciones hidrodinámicas se establecen a

partir de la velocidad de rotación del RDE, cuyo rango de variación fue de 500 rpm a 3000 rpm.

En el caso del estudio electroquímico del Pd(II), los valores de concentración estudiados han sido $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ y $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$. La concentración del Sn(IV) y del Sn(II) estudiada ha sido $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, y el efecto de la concentración de HCl se ha evaluado en el caso del Sn(IV), para ello se han preparado dos disoluciones de HCl de concentraciones 0.1M y 1M.

Se ha estudiado el comportamiento electroquímico de mezclas compuestas de Pd(II) y Sn(IV), Pd(II) y Sn(II) así como Pd(II), Sn(II) y Sn(IV) todas ellas preparadas en HCl 0.1M. Este estudio se ha realizado para una concentración de estaño de $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ y una concentración de Pd(II) comprendida entre $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ y $6 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

La disolución real procedente de los baños agotados de activado se ha utilizado diluida 10 veces, para simular la concentración de los baños de enjuague de las piezas, y sin diluir, con el objeto de estudiar el comportamiento electroquímico de los baños agotados concentrados.

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Previamente a cada experiencia se ha limpiado la superficie del electrodo de trabajo de grafito con alúmina de $1 \mu\text{m}$ y agua destilada. A continuación se añaden a la celda electroquímica alícuotas de 50 ml de la muestra, que contiene estaño y/o paladio, junto a las cantidades apropiadas de ácido clorhídrico. Esta disolución se nitrogena durante 10 minutos con el fin de eliminar el oxígeno disuelto, manteniéndose esta atmósfera inerte durante todo la experiencia.

El sistema se estabiliza manteniéndose a circuito abierto durante cinco minutos. A continuación se realiza un barrido cíclico de potencial desde el potencial correspondiente al circuito abierto hasta -1 V , a continuación se invierte el barrido hasta un potencial de 1.3 V , para finalmente acabar en el potencial correspondiente al circuito abierto. La velocidad de barrido impuesta fue de 10 mV/seg .

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL PALADIO

En la Figura IV-7 se representa el voltagrama cíclico a 2000 rpm de una disolución $4 \cdot 10^{-2} \text{M}$ PdCl_2 en 0.1M HCl . En esta Figura aparecen tres ondas de difusión en la zona catódica del gráfico, C_1 , C_2 y C_3 , que se pueden apreciar mejor en la ampliación situada en la misma Figura. La onda denominada como C_1 se sitúa en torno a un potencial de 0.1 V , y puede deberse a la reducción del Pd(II) a su estado monovalente. La onda C_2 , que se sitúa a un potencial aproximado de -0.1 V vs Ag/AgCl , correspondería a la reducción del paladio monovalente a su forma metálica, y el pico C_3 , situado aproximadamente a -0.2 V , se debe a la reacción del paladio metálico con los protones procedentes del medio para dar hidruros de paladio (PdH_x) [6]. A potenciales más negativos, del orden de -0.3 V , se produce la reducción del medio [7].

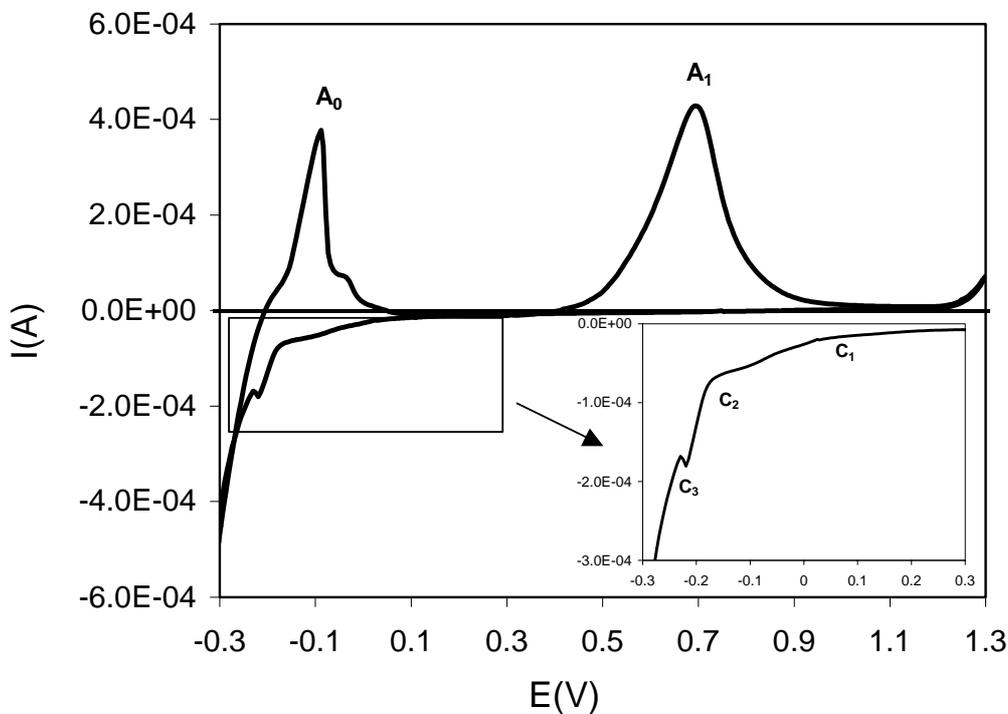


Figura IV-7. Voltametría cíclica de una disolución $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Pd(II) en 0.1M HCl .

El paladio metálico es uno de los metales más reactivos con el hidrógeno [8]. Durante la electrodeposición del paladio, el hidrógeno se codeposita y difunde en la matriz de paladio para formar hidruros de paladio ($\text{Pd} + x\text{H}^+ \rightarrow \text{PdH}_x$) [9]. Parte del hidrógeno disuelto en los depósitos también escapará de los mismos de forma continua. Así en procesos donde interesa un depósito uniforme y de calidad de paladio, la cantidad de hidrógeno depositado se debe controlar puesto que puede ocasionar defectos en los depósitos [10], incluso puede provocar la rotura de los mismos [11].

Durante el barrido de oxidación, el hidrógeno es eliminado [12-14] del hidruro de paladio (PdH_x) a un potencial de en torno a -0.1 V vs Ag/AgCl , obteniéndose un pico, A_0 , en la curva de polarización representada en la Figura IV-7. El otro pico anódico, A_1 , situado a 0.7 V , se debe a la disolución del paladio metálico para dar Pd(II) [7]. La oxidación del medio tiene lugar a un potencial próximo 1.2 V .

Puesto que en la curva de polarización representada en la Figura IV-7 se observan dos ondas de difusión correspondientes a la reducción del paladio, se ha realizado un estudio del efecto de la velocidad de giro del RDE sobre la cinética de electrodeposición del paladio para las concentraciones del Pd(II) especificadas en el punto 4. 2. La Figura IV-8 muestra el efecto de la velocidad de giro, ω , para la disolución $3 \cdot 10^{-4} \text{ M Pd(II)}$ en 0.1 M HCl . El aumento de la velocidad de giro del RDE produce un aumento de la intensidad de corriente límite correspondiente a los dos “plateaus” de difusión denominados C_1 y C_2 .

El efecto de la concentración de Pd(II) sobre las ondas de reducción, C_1 y C_2 se ha evaluado para las diferentes velocidades de giro del RDE. La Figura IV-9 representa este efecto para una velocidad de giro de 2000 rpm , donde se observa que el aumento de la concentración del paladio provoca un aumento de la intensidad de corriente límite de ambos “plateaus” de difusión. Este mismo efecto de la concentración sobre C_1 y C_2 ha sido observado a todas las velocidades de giro del RDE.

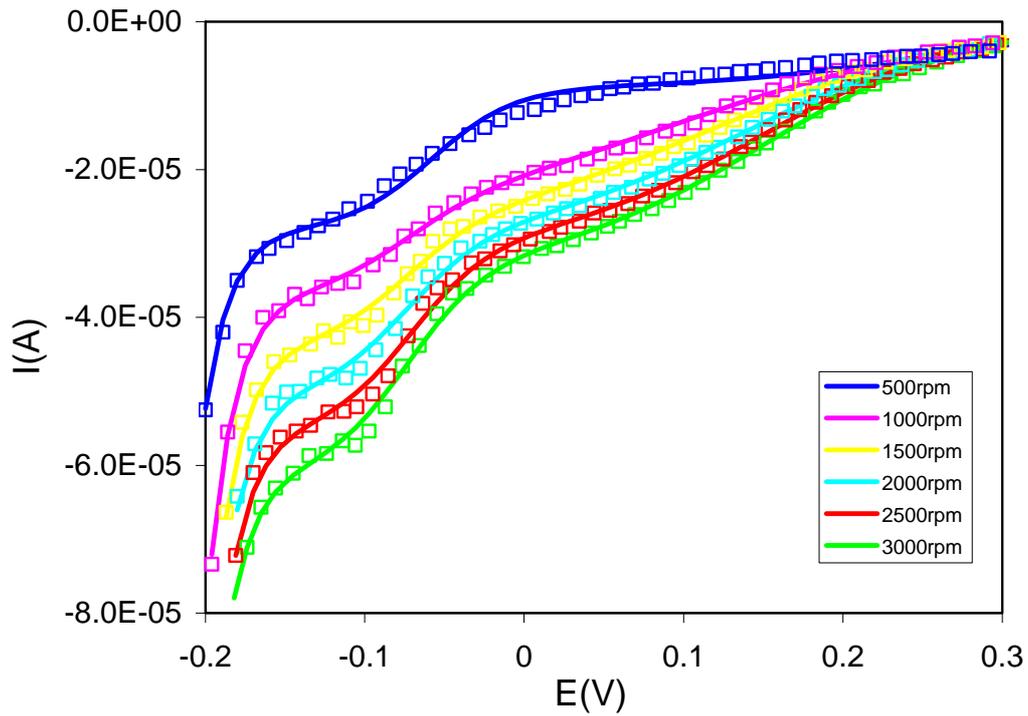


Figura IV-8. Efecto de ω sobre C_1 y C_2 para la disolución $3 \cdot 10^{-4} \text{ M Pd(II)}$ en 0.1 M HCl .
Ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto.

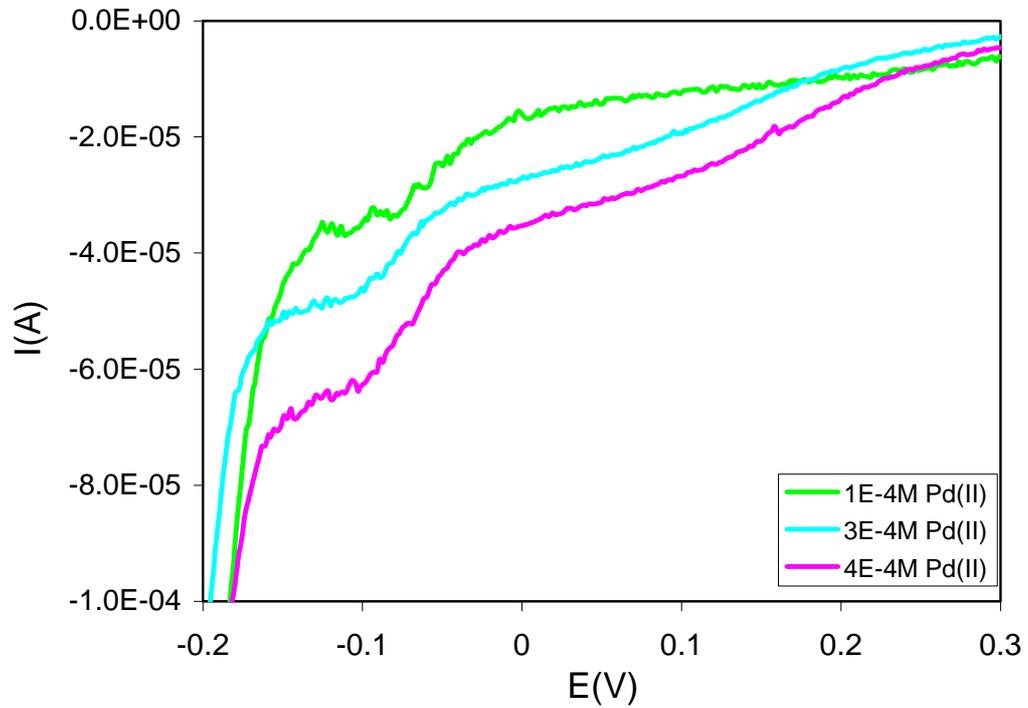
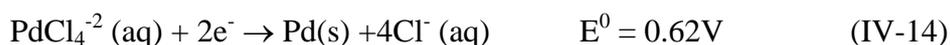


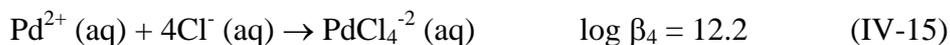
Figura IV-9. Efecto de la concentración de Pd(II) sobre C_1 y C_2 a 2000 rpm.

En un proceso electroquímico, si el número de electrones intercambiados en el proceso de reducción es mayor que uno, como en el caso del Pd(II), para el cual, se intercambian dos electrones, el proceso de transferencia de carga puede desarrollarse en una sola etapa o en varias. Cuando intervienen varias etapas, la velocidad de cada una de ellas puede ser diferente, con lo que la etapa más lenta limita la velocidad global y representa la etapa controlante de la reacción. En el caso del paladio se han propuesto diversos mecanismos de reacción.

En medio HCl, o en presencia de Cl^- , el paladio se halla complejado como PdCl_4^{-2} , y su reacción electroquímica transcurre, según varios autores [15, 16], mediante la siguiente reacción:



Siendo la constante de equilibrio para el complejo formado:



El mecanismo de la reducción electroquímica del complejo PdCl_4^{-2} se basa en la disociación del complejo seguida de la reducción del PdCl_2 de acuerdo con las siguientes reacciones [17]:



Por otro lado, Astakhova et al. [18] llegaron a la conclusión de que para altas concentraciones de Cl^- en disolución, la reacción de reducción (IV-18) en realidad procedía según dos procesos individuales monoelectrónicos:





donde la reacción (IV-19) sería la etapa controlante del proceso.

En nuestro caso, debido a la elevada relación entre las concentraciones del Cl^- y del Pd(II) , y teniendo en cuenta que se obtienen dos ondas de reducción que aumentan en la misma proporción con la concentración de Pd(II) , podría producirse el segundo mecanismo, que viene dado por las ecuaciones (IV-19) y (IV-20), según el cual la reacción de reducción global sería consecuencia de dos etapas elementales consecutivas, y el producto formado en la primera etapa, PdCl_2^- , reaccionaría en la etapa siguiente. Este es el caso también de un gran número de sistemas orgánicos y de muchos sistemas inorgánicos [19], como por ejemplo la reducción del talio(III) a talio(I) a través de talio(II), o del cobre(II) a cobre(0) a través de cobre(I) [20].

Por tanto, asumiendo que el mecanismo de reducción del Pd(II) a Pd(0) tiene lugar en dos etapas, si las concentraciones en las proximidades del electrodo son diferentes a las del seno de la disolución, y si además se supone que las reacciones inversas de ambas etapas son despreciables, aparecen dos zonas de intensidad de corriente límite diferenciadas: I_{L1} , para la primera etapa ($\text{PdCl}_2 + 1e^- \rightarrow \text{PdCl}_2^-$) e I_{L2} para la segunda ($\text{PdCl}_2^- + 1e^- \rightarrow \text{Pd} + 2\text{Cl}^-$). En este caso se cumple:

$$I_L = I_{L1} + I_{L2} \quad , \text{ donde } I_{L1} = I_{L2} \quad (\text{IV-21})$$

siendo I_L la intensidad de corriente límite del proceso global ($\text{PdCl}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Pd} + 2\text{Cl}^-$). Como cada electrón se intercambia por separado, cada onda monoelectrónica puede analizarse individualmente, según el procedimiento expuesto en el punto 3. 2 al tratar los procesos de difusión [19].

5.1.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

Si se supone que de acuerdo con los resultados obtenidos el mecanismo de reducción del Pd(II) tiene lugar a través de la formación de la especie intermedia PdCl_2^- , y si la reacción directa de la segunda etapa, ecuación (IV-20), se desarrolla a una velocidad mucho menor que la reacción inversa, la especie intermedia PdCl_2^- prácticamente no reacciona mediante la segunda etapa de transferencia de carga y puede difundirse en el seno de la disolución antes de que pueda reaccionar. En estas condiciones se obtienen dos ondas monoelectrónicas correspondientes a cada una de las reacciones y la densidad de corriente total es la suma de la densidad de corriente de cada etapa.

Si además se desprecia la reacción inversa correspondiente al proceso de oxidación de cada una de las etapas, la relación entre la densidad de corriente y el potencial de cada reacción puede escribirse mediante la ecuación de Tafel modificada teniendo en cuenta el efecto de la transferencia de materia [4, 19]:

$$\frac{i_1}{i_{01}} = - \left(\frac{i_{L1} - i_1}{i_{L1}} \right) e^{-(1-\alpha_1) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_{eq1}) / R \cdot T} \quad (\text{IV-22})$$

$$\frac{i_2}{i_{02}} = - \left(\frac{i_{L2} - i_2}{i_{L2}} \right) e^{-(1-\alpha_2) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_{eq2}) / R \cdot T} \quad (\text{IV-23})$$

Teniendo en cuenta que además tiene lugar de forma simultánea la formación de los hidruros de paladio:



A potenciales no demasiado catódicos, para despreciar el efecto de la transferencia de materia de la reacción (IV-24), y considerando, como en el caso

anterior, sólo el proceso de reducción, la densidad de corriente correspondiente a esta tercera reacción será:

$$\frac{i_3}{i_{03}} = -e^{-(1-\alpha_3) \cdot n \cdot F \cdot (E-E_{eq3}) / R \cdot T} \quad (IV-25)$$

y la densidad de corriente total será la suma de las tres ecuaciones anteriores:

$$i = i_1 + i_2 + i_3 \quad (IV-26)$$

Por tanto teniendo en cuenta las expresiones (IV-22), (IV-23), (IV-25) y (IV-26) se puede despejar la densidad de corriente, o equivalentemente, la intensidad en función del potencial de electrodo:

$$I = - \frac{e^{-\frac{(1-\alpha_1) \cdot n \cdot F \cdot (E-E_{eq1})}{R \cdot T}}}{\frac{1}{I_{01}} - \frac{e^{-\frac{(1-\alpha_1) \cdot n \cdot F \cdot (E-E_{eq1})}{R \cdot T}}}{I_{L1}}} - \frac{e^{-\frac{(1-\alpha_2) \cdot n \cdot F \cdot (E-E_{eq2})}{R \cdot T}}}{\frac{1}{I_{02}} - \frac{e^{-\frac{(1-\alpha_2) \cdot n \cdot F \cdot (E-E_{eq2})}{R \cdot T}}}{I_{L2}}} - I_{03} \cdot e^{\frac{(1-\alpha_3) \cdot n \cdot F \cdot (E-E_{eq3})}{R \cdot T}}$$

(IV-27)

donde:

I_{01} = intensidad de intercambio de la reacción de reducción (IV-19)

α_1 = coeficiente de transferencia de carga de la reacción de reducción (IV-19)

E_{eq1} = potencial de equilibrio de la reacción de reducción (IV-19)

I_{L1} = intensidad límite de la reacción de reducción (IV-19)

I_{02} = intensidad de intercambio de la reacción de reducción (IV-20)

α_2 = coeficiente de transferencia de carga de la reacción de reducción (IV-20)

E_{eq2} = potencial de equilibrio de la reacción de reducción (IV-20)

I_{L2} = intensidad límite de la reacción de reducción (IV-20)

I_{03} = intensidad de intercambio de la reacción de reducción (IV-24)

α_3 = coeficiente de transferencia de carga de la reacción de reducción (IV-24)

E_{eq3} = potencial de equilibrio de la reacción de reducción (IV-24)

Los datos experimentales se pueden ajustar al modelo de la ecuación (IV-27) mediante el método Levenberg-Marquardt para determinar los valores de los parámetros cinéticos de las reacciones correspondientes a la reducción del paladio. El método de Levenberg-Marquardt permite calcular numéricamente el óptimo de una función de n variables independientes, utilizando para ello información del valor de la función y del gradiente de la misma. Este método se puede utilizar para llevar a cabo ajustes de regresión no lineal si la función a optimizar, suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores observados y los valores calculados por la ecuación (IV-27), presenta un mínimo. En este caso los valores observados corresponden al potencial aplicado E (variable independiente), medido con respecto al electrodo de $Ag/AgCl$, y a la intensidad I (variable dependiente), y los parámetros a determinar del modelo son I_{01} , I_{L1} , α_1 , E_{eq1} , I_{02} , I_{L1} , α_2 , E_{eq2} , I_{03} , I_{L3} , α_3 . Gerth et al. [21] emplearon un método de ajuste similar para la determinación de los parámetros cinéticos del $Cu(II)$ en disoluciones de sulfato de cobre.

Los resultados de los ajustes de los datos experimentales a la ecuación (IV.27) siguiendo el método de Levenberg-Marquardt se muestran en la Tabla IV-1 para una concentración inicial de paladio de $3 \cdot 10^{-4}M$.

La Figura IV-8 muestra la comparación entre el modelo propuesto y los puntos experimentales en función de la velocidad de rotación del RDE. Como puede comprobarse el modelo propuesto en la ecuación (IV-27) se ajusta bien a los datos experimentales, y por tanto, se puede utilizar para obtener los datos cinéticos de la

reacción de reducción del paladio en medio ácido clorhídrico sobre el electrodo de grafito.

Tabla IV-1. Parámetros cinéticos de la reducción electroquímica del Pd(II) sobre un RDE de grafito.

ω	E_{eq1}	α_1	$I_{01} \cdot 10^4$	$I_{L1} \cdot 10^5$	E_{eq2}	α_2	$I_{02} \cdot 10^5$	$I_{L2} \cdot 10^5$	E_{eq3}	α_3	$I_{03} \cdot 10^2$
500	0.06	0.20	0.33	-1.17	-0.05	0.96	1.50	-1.44	-0.40	0.96	4.47
1000	0.06	0.40	0.86	-2.05	-0.05	0.96	1.26	-1.72	-0.39	0.95	5.30
1500	0.06	0.40	0.95	-2.45	-0.05	0.96	1.13	-2.07	-0.39	0.95	5.53
2000	0.06	0.40	1.11	-2.80	-0.01	0.95	0.24	-2.44	-0.39	0.95	4.27
2500	0.06	0.40	1.25	-3.04	-0.01	0.96	0.25	-2.95	-0.40	0.95	4.50
3000	0.06	0.40	1.37	-3.28	-0.01	0.96	0.27	-3.24	-0.40	0.95	4.50

En la Tabla IV-1 se puede observar como prácticamente no hay influencia de la velocidad de rotación sobre los coeficientes de transferencia de carga ni sobre los potenciales de equilibrio para las tres reacciones objeto de estudio. El aumento de la velocidad de rotación produce un incremento de la intensidad de corriente de intercambio I_{01} y una disminución en I_{02} , mientras que la intensidad de corriente de intercambio del medio, I_{03} , permanece prácticamente constante. Ambas intensidades de corriente límite, I_{L1} e I_{L2} , aumentan con el incremento de la velocidad de rotación, como cabe esperar en los procesos controlados por la etapa de transferencia de materia.

En la Figura IV-10 se observa el efecto de la concentración de paladio sobre la intensidad de corriente límite I_{L1} para las distintas velocidades de giro. Para cualquier valor de la velocidad de rotación del RDE, el aumento de la concentración del Pd(II) en disolución, lleva asociado un aumento de la intensidad de corriente límite. Este mismo efecto de la concentración de Pd(II) ha sido observado para la intensidad de corriente límite I_{L2} .

En la Figura IV-11 se observa la representación de I_{L1} e I_{L2} en función de la concentración de Pd(II) para una velocidad de giro de 2000 rpm. Puede comprobarse como la altura de ambos “plateaus” de difusión es la misma. Además, al aumentar la concentración de Pd(II) se produce un incremento de las dos ondas de difusión en la misma proporción. Estos resultados indicarían que el mecanismo de reducción del Pd(II) sería el propuesto por las reacciones (IV-19) y (IV-20), donde la especie de paladio monovalente, PdCl_2^- , actúa como producto de la primera etapa y como reaccionante en la segunda. El estado monovalente del paladio ha sido puesto de manifiesto por varios autores [22-24] y posee una química importante [7].

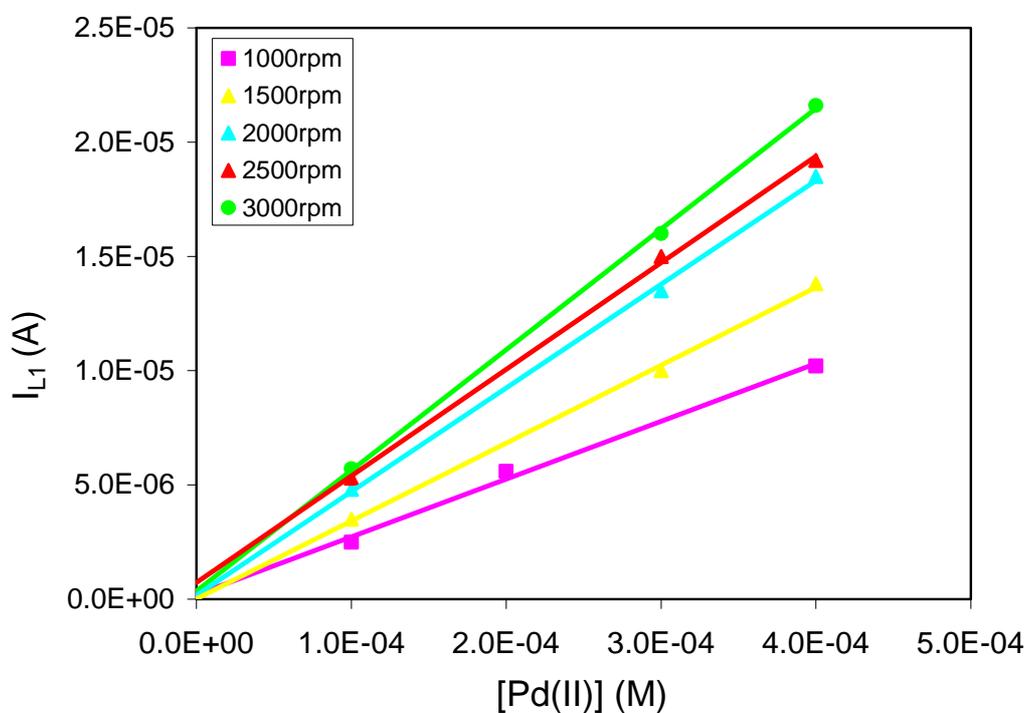


Figura IV-10. Efecto de la concentración de Pd(II) sobre I_{L1} para diferentes ω .

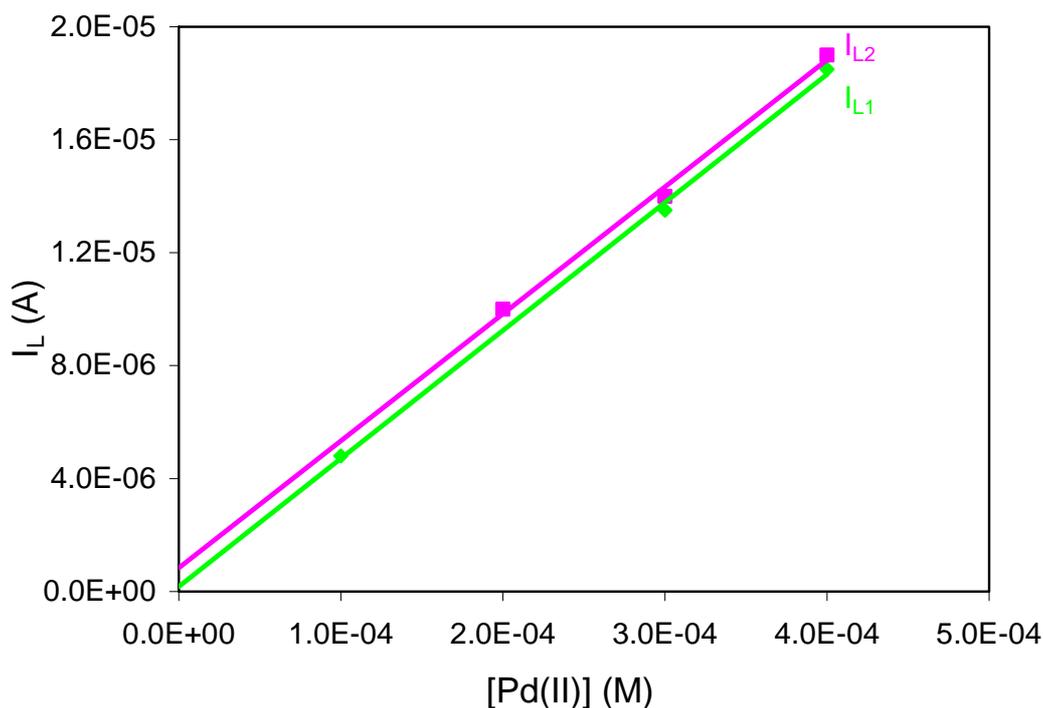


Figura IV-11. Efecto de la concentración de Pd(II) sobre I_{L1} e I_{L2} para 2000 rpm.

En un proceso controlado por la transferencia de materia, la densidad de corriente límite depende de las condiciones hidrodinámicas, del coeficiente de difusión, de la viscosidad y de la concentración de la especie que reacciona. Si se utiliza un RDE, como en nuestro caso, cabe esperar que la densidad de corriente límite para cada uno de los procesos de reducción presente un comportamiento en función de la velocidad de rotación similar al descrito por la ecuación de Levich [5], tal como se muestra en la ecuación (IV-13).

En la Figura IV-12 se observa la representación de I_L frente a $\omega^{0.5}$ para el proceso global de reducción del paladio y para las dos etapas sucesivas de reducción, en el caso de una disolución $3 \cdot 10^{-4} \text{ M Pd(II)}$ en 0.1 M HCl . En dicha Figura se observa como el valor de la pendiente del ajuste de los datos experimentales es el mismo en el caso de las dos etapas sucesivas de reducción (líneas azul y roja), mientras que el valor de la pendiente del proceso global de reducción es el doble de los anteriores (línea verde). Es decir, las intensidades de corriente límite I_{L1} e I_{L2} cumplen la relación (IV-21) y por tanto el mecanismo de reducción del Pd(II) en exceso de Cl^- tiene lugar según el representado por las ecuaciones (IV-19) y (IV-20).

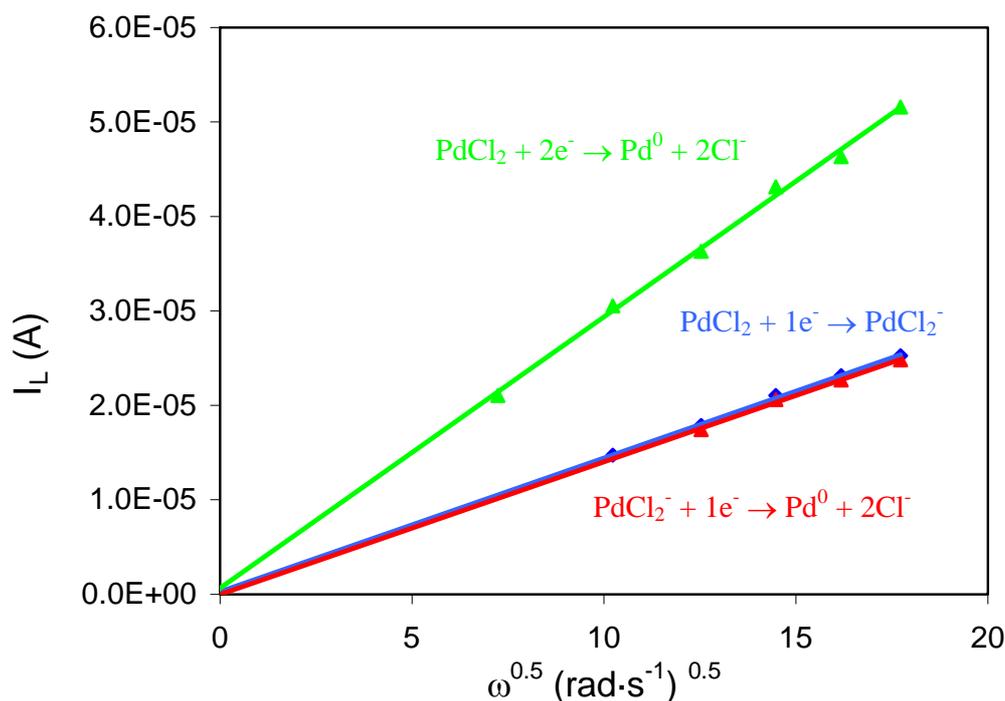


Figura IV-12. Relación de Levich para el proceso global de reducción del Pd(II) y para los dos procesos individuales consecutivos.

En la Figura IV-12 se observa como el modelo de Levich se cumple para el proceso global de reducción, así como para los dos procesos consecutivos monoelectrónicos. El mismo resultado se ha obtenido para el resto de concentraciones de paladio examinadas, por tanto se puede afirmar que el proceso de reducción del Pd(II) a paladio metálico en el RDE transcurre en dos etapas individuales monoelectrónicas, estando respectivamente cada una de ellas controlada por la etapa de difusión de las especies PdCl_2 y PdCl_2^- desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo.

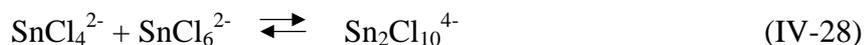
El valor de la pendiente de los ajustes lineales a los datos experimentales de la Figura IV-12, junto al modelo de Levich (ecuación IV-13) se puede utilizar para calcular el coeficiente de difusión (D_j) del Pd(II) en 0.1M HCl a 25°C. Este procedimiento se ha realizado para todas las concentraciones de paladio estudiadas, dando como resultado un valor del coeficiente medio de difusión de $1.17 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Este valor es similar a los valores de los coeficientes de difusión de otros cationes

bivalentes como el Cu(II), cuyo valor es $6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [21], o el Cd(II), que tiene un valor de $7.19 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [25].

5.2 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ESTAÑO

En los baños de activado, inicialmente el estaño se añade como SnCl₂, pero a medida que transcurre el proceso de activado, y también debido a la oxidación directa por el aire, el Sn(II) se transforma continuamente en Sn(IV), produciéndose el agotamiento paulatino del baño de activado.

Además del envejecimiento de la disolución de activado, la hidrólisis del Sn(II) y del Sn(IV) afecta de manera significativa a la calidad de los baños [26]. Algunos autores [27] han observado que en medio HCl 1M tiene lugar una reacción entre el complejo Sn(II)-Cl, SnCl₄²⁻, y el complejo Sn(IV)-Cl, SnCl₆²⁻, de acuerdo con la siguiente reacción:



Feldstein et al. [28-30] demostraron que para que las disoluciones de activado pudieran desempeñar su labor de manera óptima, debían de contener una mezcla de Sn(II) y Sn(IV) en cantidades adecuadas. Por tanto el complejo binuclear Sn(II)-Sn(IV)-Cl formado según la reacción (IV-28) afecta de manera negativa a la estabilidad de los baños de activado.

Puesto que en los baños agotados de activado el estaño puede estar presente en ambos estados de oxidación, es decir, como Sn(IV) y como Sn(II), aunque este último en menor proporción, se va a estudiar por separado la reducción electroquímica de ambos cationes.

5.2.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL Sn(II)

En la Figura IV-13 se representa el voltagrama cíclico a 2500 rpm de una disolución $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ SnCl_2 en 0.1M HCl . En la parte del diagrama correspondiente a la reducción, aparecen dos zonas diferenciadas a un rango de potencial comprendido entre -0.4 V y -0.9 V vs Ag/AgCl .

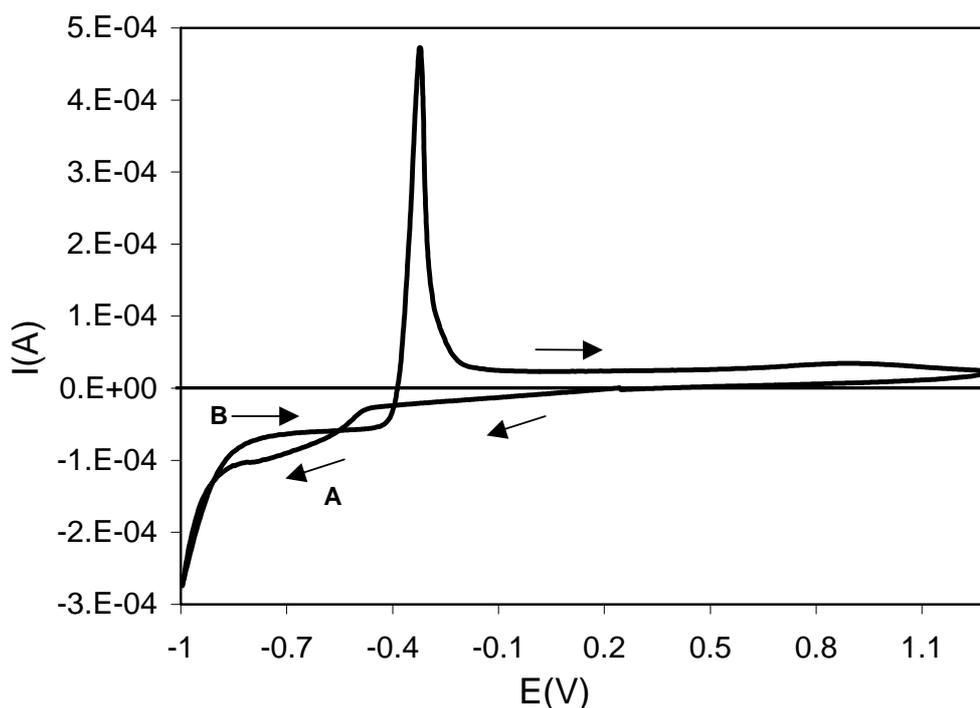


Figura IV-13. Voltametría cíclica de una disolución $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ SnCl_2 en 0.1M HCl .

El tramo A corresponde al barrido de reducción hacia potenciales negativos donde el $\text{Sn}(\text{II})$ se reduce sobre la superficie del electrodo de grafito. El $\text{Sn}(\text{II})$ comienza a depositarse a potenciales próximos a -0.5 V con respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl . A potenciales entre -0.6 y -0.8 V aparece un “plateau” de difusión que corresponde a la máxima velocidad de reducción del $\text{Sn}(\text{II})$ para formar estaño metálico. A potenciales más negativos se produce la evolución del hidrógeno como consecuencia de la reducción del medio. En el barrido de reducción hacia potenciales positivos, que corresponde al tramo B de la Figura IV-13, se observa el mismo “plateau” de difusión correspondiente a la reducción del $\text{Sn}(\text{II})$, pero más definido que en el tramo A debido a

que ahora el Sn(II) se deposita sobre el estaño depositado previamente en el barrido de ida.

En la zona anódica del diagrama representado en la Figura IV-13, se observa un pico muy pronunciado situado a alrededor de -0.32 V, que es característico de la oxidación del estaño previamente depositado a estaño divalente [31].

En la Figura IV-14 se representa el efecto de la velocidad de giro del RDE sobre el “plateau” de difusión correspondiente a la reducción electroquímica del Sn(II) a estaño metálico, señalado en la zona A de la Figura IV-13. La intensidad de corriente límite de dicho “plateau” aumenta con el aumento de la velocidad de giro del electrodo como corresponde a los procesos controlados por la transferencia de materia desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo.

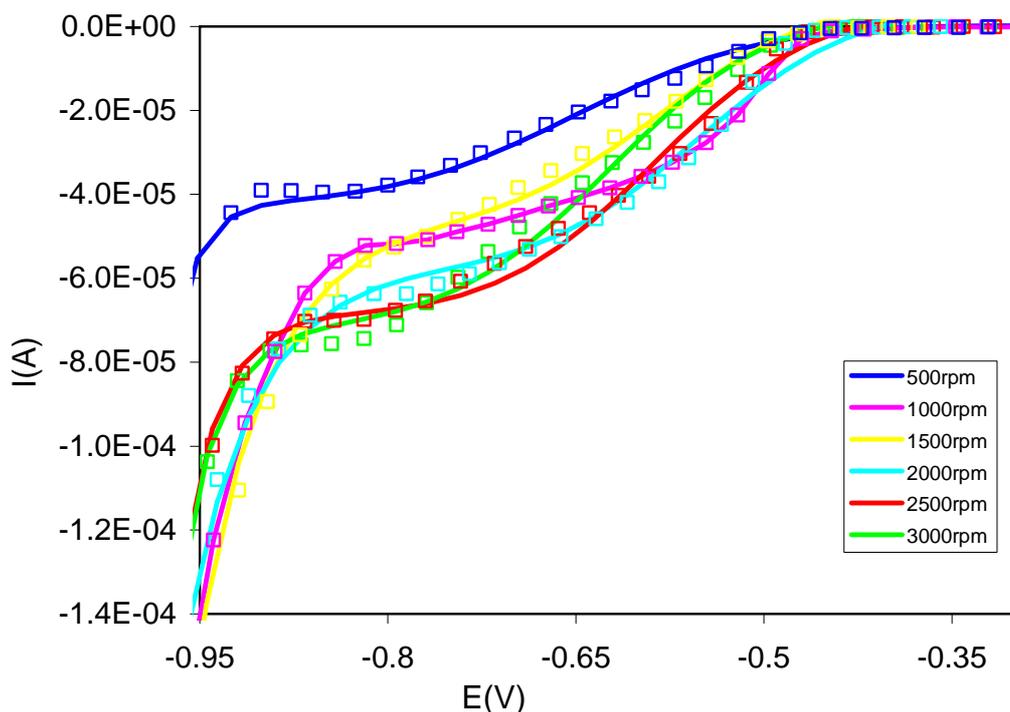


Figura IV-14. Efecto de ω sobre el “plateau” de reducción del Sn(II) para la disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M Sn(II) en 0.1M HCl. Ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto.

En disoluciones ácidas, tal y como ocurre en los baños de activado, los compuestos de Sn(II) probablemente existen en forma de Sn^{2+} aquoiones. Esto puede

observarse claramente en la Figura II. 5, donde se representa el diagrama de distribución de los complejos acuosos del Sn(II). Para valores de pH lo suficientemente ácidos, es decir, a pH inferior a 3, la especie de estaño presente en la disolución es el ion libre Sn^{2+} , que podría complejarse con los cloruros procedentes del medio, HCl, dando lugar al complejo SnCl_4^{2-} . Este complejo Sn(II)-Cl puede dar lugar a la siguiente reacción de reducción [32]:



siendo $E^0(\text{V}) = -0.190 + 0.0296 \log(\text{SnCl}_4^{2-}) - 0.1183 \log(\text{Cl}^-)$

Por tanto el “plateau” de difusión observado en la Figura IV-13 se debe probablemente a la reducción electroquímica del Sn(II) complejado con los cloruros, en la forma SnCl_4^{2-} . Además, la reducción electroquímica del SnCl_4^{2-} sucede en una sola etapa según el mecanismo propuesto en la ecuación (IV-29).

5.2.1.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

La mayoría de los procesos de deposición de metales transcurren con desprendimiento de hidrógeno. Por tanto, en la superficie del cátodo de grafito tienen lugar dos reacciones simultáneas donde la corriente total es la suma de las corrientes de las dos reacciones, que son independientes la una de la otra a cada potencial.

Para estudiar el mecanismo de reducción del estaño sobre el electrodo de grafito en las distintas condiciones de estudio, se han ajustado los datos experimentales de la rama catódica del voltagrama cíclico presentado en la Figura IV-13 a la ecuación de Tafel modificada para tener en cuenta el efecto de la transferencia de materia [4, 19], tal y como se ha hecho para el caso del paladio, pero en este caso suponiendo que la reacción de reducción tiene lugar en una sola etapa. Si además se desprecia la reacción inversa correspondiente al proceso de oxidación del estaño depositado, la relación entre la densidad de corriente y el potencial puede escribirse:

$$\frac{i_1}{i_{01}} = -\left(\frac{i_{L1} - i_1}{i_{L1}}\right) \cdot e^{-(1-\alpha_1) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_{eq1}) / R \cdot T} \quad (IV-30)$$

Teniendo en cuenta que además tiene lugar de forma simultánea la reducción de los protones procedentes del medio:



La densidad de corriente límite correspondiente a esta reacción será:

$$\frac{i_2}{i_{02}} = -e^{-(1-\alpha_2) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_{eq2}) / R \cdot T} \quad (IV-32)$$

La densidad de corriente total será la suma de las densidades de corriente de las dos reacciones parciales, que son independientes la una de la otra a cada potencial:

$$i = i_1 + i_2 \quad (IV-33)$$

Por tanto teniendo en cuenta las expresiones (IV-30), (IV-32) y (IV-33) se puede despejar la densidad de corriente, o equivalentemente, la intensidad en función del potencial de electrodo:

$$I = -\frac{e^{-\frac{(1-\alpha_1) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_{eq1})}{R \cdot T}}}{\frac{1}{I_{01}} - \frac{e^{-\frac{(1-\alpha_1) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_{eq1})}{R \cdot T}}}{I_{L1}}} - I_{02} \cdot e^{\frac{(1-\alpha_2) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_{eq2})}{R \cdot T}} \quad (IV.34)$$

donde:

I_{01} = intensidad de intercambio para la reacción de reducción (IV-29)

α_1 = coeficiente de transferencia de carga para la reacción de reducción (IV-29)

E_{eq1} = potencial de equilibrio para la reacción de reducción (IV-29)

I_{L1} = intensidad límite para la reacción de reducción (IV-29)

I_{02} = intensidad de intercambio para la reacción de reducción (IV-31)

α_2 = coeficiente de transferencia de carga para la reacción de reducción (IV-31)

E_{eq2} = potencial de equilibrio para la reacción de reducción (IV-31)

Los resultados de los ajustes de los datos experimentales a la ecuación (IV.34) por el método de Levenberg-Marquardt, propuesto anteriormente para el paladio, se muestran en la Tabla IV-2.

Tabla IV-2. Parámetros cinéticos de la reducción electroquímica del Sn(II) sobre un RDE de grafito.

ω	E_{eq1}	α_1	$I_{01} \cdot 10^5$	$I_{L1} \cdot 10^5$	E_{eq2}	α_2	$I_{02} \cdot 10^5$
500	-0.13	0.06	0.60	-3.30	-0.90	0.47	0.26
1000	-0.15	0.08	0.88	-4.80	-0.90	0.25	3.01
1500	-0.15	0.04	1.40	-9.50	-0.90	0.29	1.98
2000	-0.14	0.07	0.92	-7.50	-0.90	0.34	1.24
2500	-0.14	0.08	0.66	-7.20	-0.90	0.42	0.62
3000	-0.13	0.08	0.49	-8.30	-0.90	0.47	0.42

En la Figura IV-14 se muestra la comparación del modelo propuesto y los puntos experimentales en función de la velocidad de rotación del RDE. Como puede comprobarse el modelo propuesto en la ecuación (IV-34) se ajusta bien a los datos

experimentales, y por tanto, se puede utilizar para obtener los parámetros cinéticos correspondientes a la reacción de reducción del estaño divalente en medio ácido clorhídrico sobre el electrodo de grafito.

En la Tabla IV-2 se puede observar como prácticamente no hay influencia de la velocidad de rotación sobre los potenciales de equilibrio para ambas reacciones. El coeficiente de transferencia de carga para la reacción de reducción del estaño, α_1 , permanece prácticamente constante con el aumento de la velocidad de giro del RDE, mientras que coeficiente de transferencia de carga para la reacción de reducción del medio, α_2 , disminuye para luego volver a aumentar. El aumento de la velocidad de rotación produce un incremento de las intensidades de corriente de intercambio, I_{01} y I_{02} , y un posterior descenso en el valor de las mismas. En líneas generales, tal y como cabe esperar, la intensidad de corriente límite, I_{L1} , aumenta con el incremento de la velocidad de rotación.

La Figura IV-15 muestra la representación de los valores de I_L obtenidos a partir del “plateau” de difusión de la Figura IV-14 para cada velocidad de giro, frente a la raíz cuadrada de ω , así como el ajuste lineal de estos valores. Dicho ajuste da como resultado una línea recta cuya ordenada en el origen es próxima a cero, por tanto en el proceso de reducción del Sn(II) a su forma metálica se cumple la ley de Levich, y consecuentemente, la reducción electroquímica del Sn(II) se halla controlada por la etapa de difusión de la especie SnCl_4^{2-} desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo.

El valor de la pendiente de la regresión lineal representada en la Figura IV-15, junto con la ecuación de Levich, permite calcular el coeficiente de difusión (D_j) del Sn(II) en 0.1M HCl a 25°C, dando como resultado un valor de dicho coeficiente de difusión de $2.55 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Kiekens et al. [33] obtuvieron experimentalmente los valores de los coeficientes de difusión correspondientes al Sn(IV) y al Sn(II) a 20°C en medio 6M NaBr y 1M HClO₄, dando como resultado un coeficiente de difusión para el Sn(IV) de $3.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y para el Sn(II) de $1.9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Como se puede observar no hay apenas diferencia entre nuestro valor experimental obtenido, $2.55 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, y los valores obtenidos por Kiekens et al.

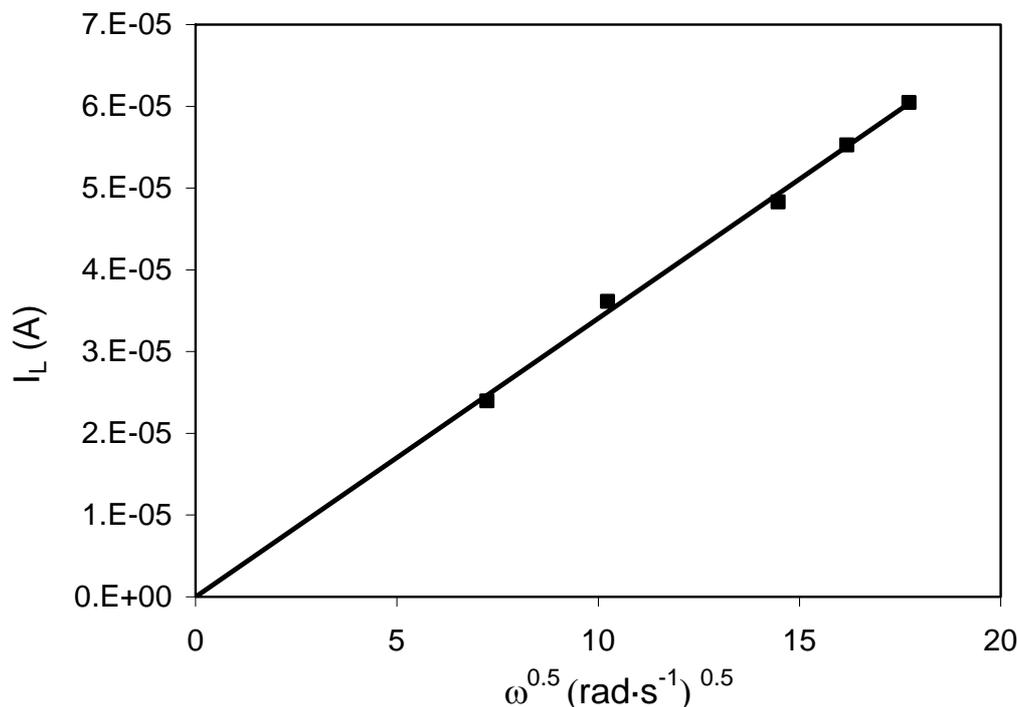


Figura IV-15. Relación de Levich para la reducción electroquímica del Sn(II).

5.2.2 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL Sn(IV)

El mecanismo de reducción electroquímica del Sn(IV) sólo puede ser investigado en medio muy ácido y complejante, para evitar la formación de complejos hidroxilados más difíciles de reducir, y donde puedan existir simultáneamente complejos de índice de coordinación y estados de oxidación diversos [34]. En disoluciones básicas el Sn(IV) probablemente tiene la estructura del monómero $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ que es imposible de reducir [35].

Puesto que el pH ejerce una gran influencia sobre la reducción electroquímica del Sn(IV) se ha realizado un estudio sobre el efecto de esta variable en la curva de polarización del Sn(IV), mediante la preparación de disoluciones de Sn(IV) a diferentes concentraciones de HCl. En la Figura IV-16 se representa la curva de polarización de una disolución $1\cdot 10^{-3}\text{M}$ SnCl_4 en medio 1M HCl, curva a), y en medio 0.1M HCl, curva b).

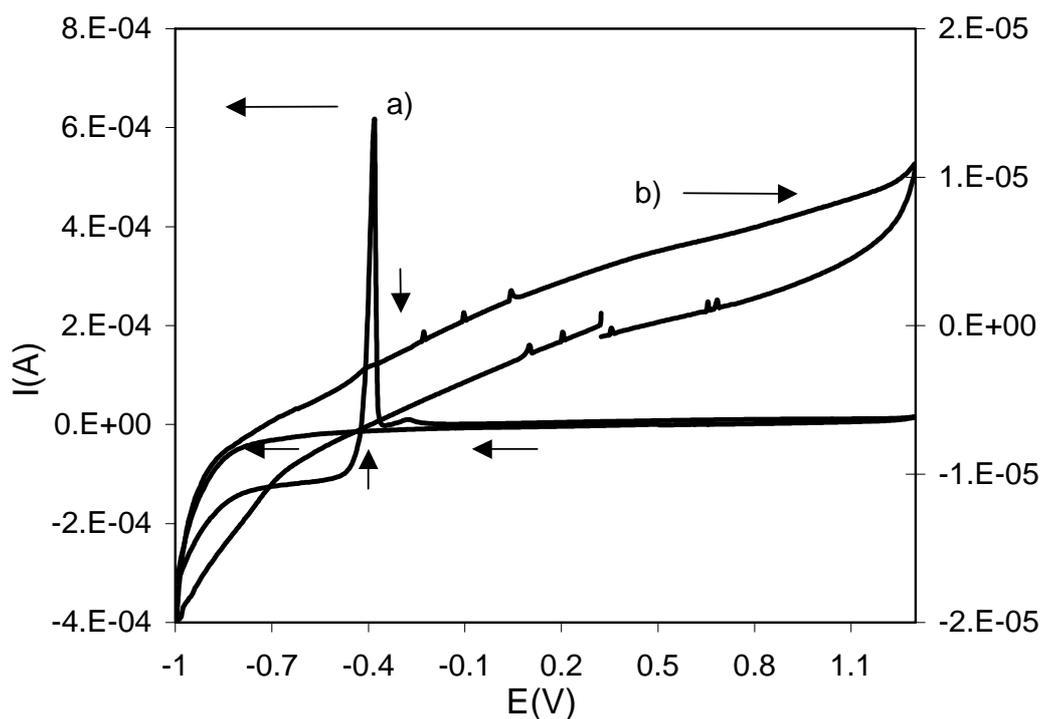


Figura IV-16 Voltametría cíclica de una disolución $1 \cdot 10^{-3} \text{ M SnCl}_4$ en a) 1M HCl y b) 0.1M HCl.

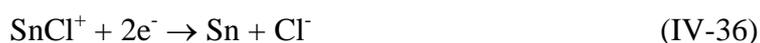
Para concentraciones elevadas de HCl, del orden de 1M, el barrido de reducción del Sn(IV) sobre el electrodo de RDE de grafito no presenta ninguna onda de difusión tal como se observa en la curva a) de la Figura IV-16. Esto puede deberse a que la reducción del Sn(IV) sobre este electrodo en estas condiciones queda enmascarada por la reducción del medio, que comienza a potenciales del orden de $-0.9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ aproximadamente. Sin embargo en el barrido de vuelta aparece un “plateau” de difusión bien definido y similar al que se obtenía para el Sn(II), tal como se puede comprobar en la Figura IV-13. Esta diferencia observada entre el barrido de ida y el de vuelta puede deberse a que en el barrido de vuelta, el Sn(IV) se está depositando sobre el estaño depositado previamente, en el barrido de ida, sobre el RDE. Por tanto la reacción de reducción se ve favorecida y sucede de forma más rápida.

A 1M de HCl también se observa la presencia del pico anódico característico del proceso de oxidación del estaño metálico a Sn(II). Este resultado coincide con los estudios previos realizados por otros autores [36], en los cuales se pone de manifiesto que la velocidad de corrosión del estaño es muy elevada a pH inferior a 3. La altura de

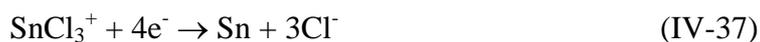
este pico anódico disminuye al aumentar el pH ya que la velocidad de corrosión del estaño en medio casi neutro es muy baja en comparación con el medio ácido [37].

Por otro lado, para una concentración de HCl de 0.1M, puede observarse que en el caso del Sn(IV) (Figura IV-16 curva b)) desaparecen las ondas de reducción y de oxidación que se observaban en el caso del Sn(II) (Figura IV-13) y del Sn(IV) para concentraciones elevadas de HCl (Figura IV-16 curva a)). Este comportamiento del Sn(IV) puede ser debido al hecho de que para concentraciones de HCl de 0.1M o inferiores, puede predominar la formación de complejos hidroxilados del Sn(IV) más difíciles de reducir [38].

En medio ácido complejante el mecanismo de reducción electroquímica del Sn(IV) depende en gran medida de la concentración de cloruro libre en disolución, y puede tener lugar según dos mecanismos diferentes. Cuando la concentración de cloruro libre está comprendida entre $2 \cdot 10^{-3}M$ y 0.1M, se produce la aparición de una preonda de reducción que hace intervenir a complejos de orden superior correspondientes a una etapa de reducción intermedia que conduce a estaño divalente. La especie involucrada en esta primera etapa es principalmente el complejo $SnCl_5^-$, y el mecanismo es [34, 38]:



Para concentraciones de Cl^- fuera del rango anterior, la reducción del Sn(IV) procede con formación directa de estaño metálico, siendo la especie responsable de este mecanismo el complejo $SnCl_3^+$, según el mecanismo propuesto en la siguiente reacción:



Teniendo en cuenta el rango de concentraciones de HCl utilizado en este trabajo, el mecanismo de reducción electroquímica del Sn(IV) probablemente transcurre en una

sola etapa, según la ecuación (IV-37), con formación directa de estaño metálico, pudiendo ser la especie responsable el complejo SnCl_3^+ .

En este apartado no se han determinado los parámetros cinéticos del proceso de reducción del Sn(IV) ya que, como se ha mencionado previamente, la reducción del Sn(IV) queda enmascarada por la reducción del medio en las condiciones de trabajo empleadas.

5.3 MEZCLAS TEÓRICAS ESTAÑO-PALADIO

Con el objetivo de una mejor comprensión del comportamiento electroquímico de las disoluciones reales de activado, se han realizado estudios con mezclas preparadas de estaño y paladio en diferentes proporciones. En la Figura IV-17 se representa una voltametría cíclica de una disolución $6 \cdot 10^{-4} \text{M}$ PdCl_2 y $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ SnCl_4 en HCl 0.1M a 2500 rpm . En el barrido de reducción se observa un solo pico a potenciales del orden de -0.2 V y la reducción del medio, que comienza a potenciales del orden de -0.4 V . Para analizar con más precisión las características de la zona de reducción, en la Figura IV-18 se muestra una ampliación de la Figura IV-17, donde además se representa el efecto de la velocidad de giro del RDE.

En la Figura IV-18 se observan las tres ondas de reducción correspondientes a la reducción del paladio, ya que los rangos de intensidad de dichas ondas y los potenciales a los que se producen son muy similares a los observados para el paladio tal y como se puede observar comparando esta Figura con la correspondiente a la reducción del paladio, Figura IV-8. Por tanto, la onda denominada C_1 situada a un potencial de 0.1 V podría deberse a la reducción del Pd(II), como PdCl_2 , a su estado monovalente, PdCl_2^- . La onda C_2 , que se sitúa a un potencial de -0.1 V , correspondería a la reducción del paladio monovalente a su forma metálica, y el pico C_3 , situado en torno a -0.2 V , podría deberse a la reacción del paladio metálico con los protones procedentes del medio para dar hidruro de paladio (PdH_x).

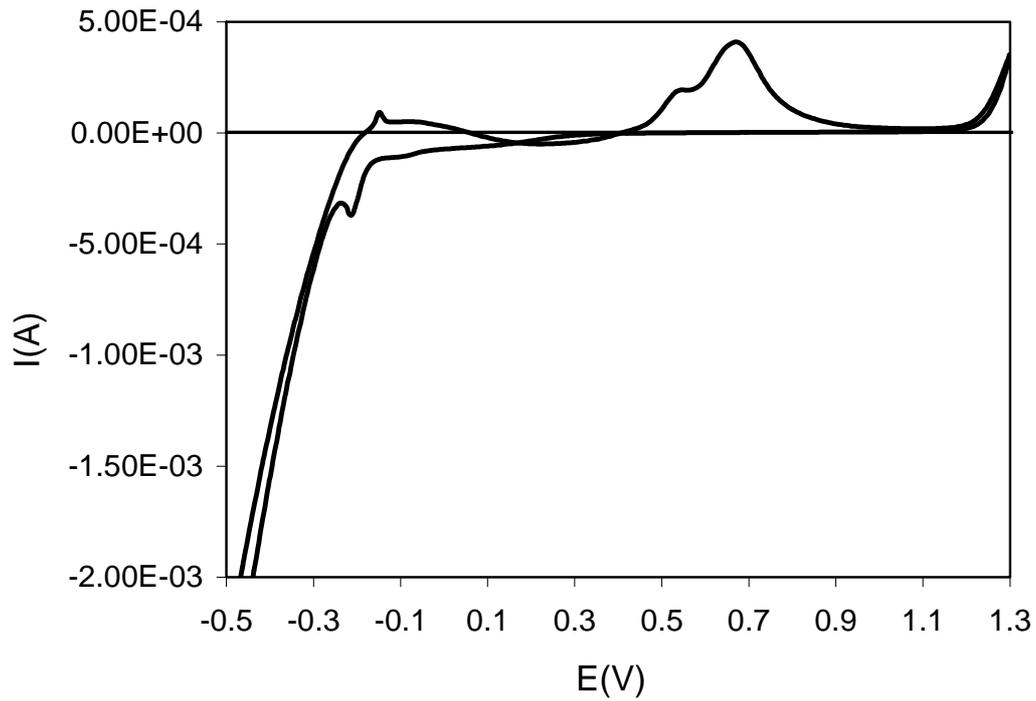


Figura IV-17. Voltametría cíclica de una disolución $6 \cdot 10^{-4} \text{ M PdCl}_2$ y $1 \cdot 10^{-3} \text{ M SnCl}_4$ en 0.1 M HCl .

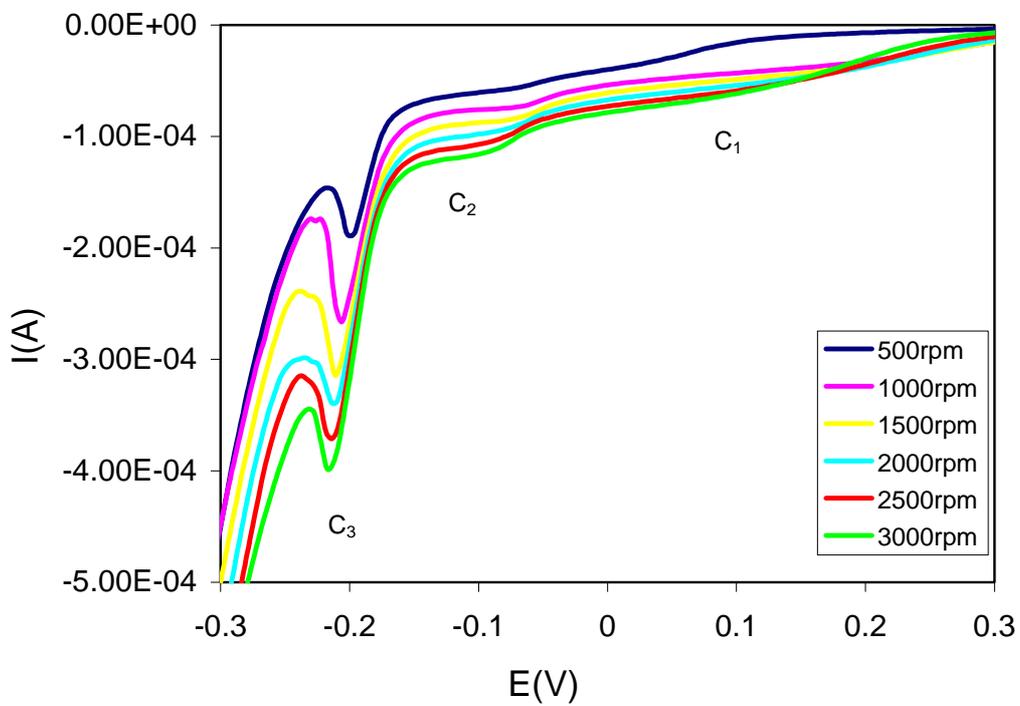


Figura IV-18. Efecto de ω sobre el barrido de reducción de una disolución $6 \cdot 10^{-4} \text{ M PdCl}_2$ y $1 \cdot 10^{-3} \text{ M SnCl}_4$ en 0.1 M HCl .

Sin embargo, en el barrido de reducción de la Figura IV-18 no se observa ninguna onda correspondiente a la reducción del Sn(IV). Esto podría deberse a que la reducción del Sn(IV) se viera enmascarada por la formación de hidrógeno, que se ve facilitada por el paladio depositado previamente. En el barrido de oxidación tampoco se observa el pico característico de la oxidación del estaño metálico [31], por lo que puede concluirse que para esta concentración de HCl el Sn(IV) no se ha depositado debido probablemente a la presencia de complejos hidroxilados más difíciles de reducir [38], tal y como sucedía en el estudio de la reducción del Sn(IV) en medio 0.1M HCl, Figura IV-16 b). Por tanto, los picos que se observa en el barrido de oxidación a potenciales de -0.1 y 0.7 V corresponderían respectivamente a la a la oxidación del hidruro de paladio, PdH_x , para dar paladio metálico, y a la oxidación de este último para formar Pd(II).

Con el objetivo de comprobar que efectivamente las ondas de reducción observadas en la Figura IV-17 y en la Figura IV-18 pertenecen al paladio, se ha estudiado el efecto de la concentración de este metal sobre las curvas de polarización. Estos resultados se hallan representados en la Figura IV-19 para el barrido de reducción y para una velocidad de giro de 2500 rpm. Se observa como al aumentar la concentración de Pd(II), también aumenta la altura de las tres ondas de reducción. Además, se ha observado el mismo efecto de la concentración del Pd(II) sobre los picos de oxidación situados a los potenciales de -0.1 V y 0.7 V (Figura IV-17) aunque no se ha representado gráficamente. Por tanto se corrobora que en las condiciones de trabajo las ondas de reducción y los picos de oxidación observados se deben al paladio, mientras que la reducción del Sn(IV) no se produce en estas condiciones.

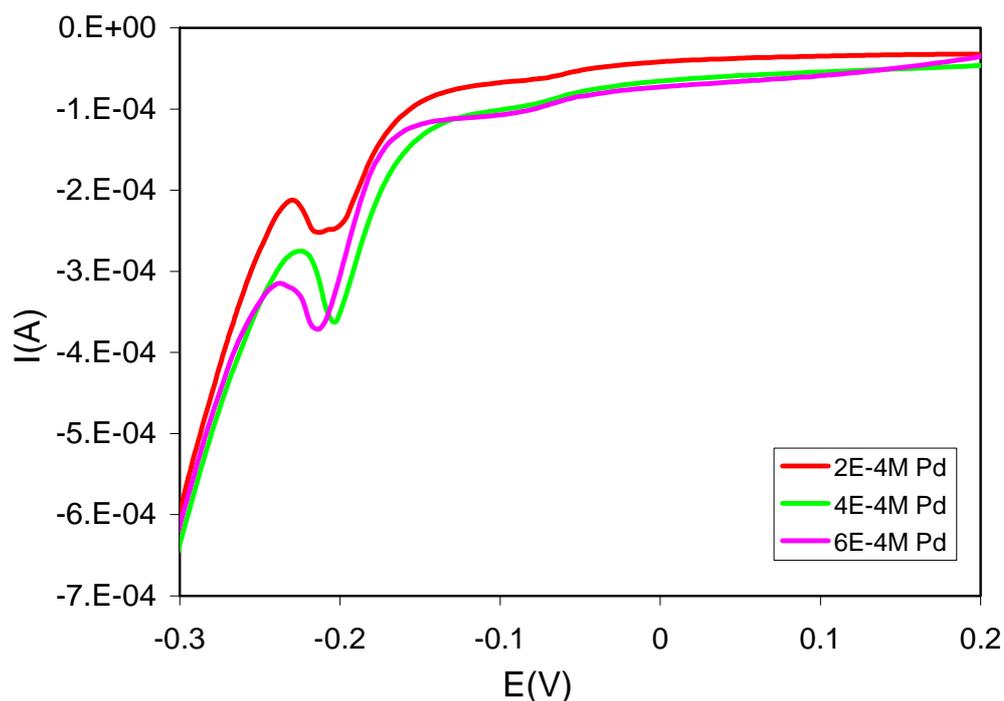


Figura IV-19. Efecto de la concentración de Pd(II) sobre la disolución $1 \cdot 10^{-3} \text{M SnCl}_4$ en 0.1M HCl .

En la Figura IV-20 se representa la voltametría cíclica de una disolución $2 \cdot 10^{-4} \text{M PdCl}_2$ y $1 \cdot 10^{-3} \text{M SnCl}_2$ en $\text{HCl } 0.1 \text{M}$ a 1000 rpm en la que no se observa ninguna onda de reducción aunque aparece un pico de oxidación en torno a -0.4 V . Al ponerse en contacto ambos metales en la disolución, como el Sn(II) es un reductor poderoso, se puede producir la reducción inmediata del Pd(II) a paladio metálico, esto explicaría el hecho de que no se observen las ondas de reducción del Pd(II) .

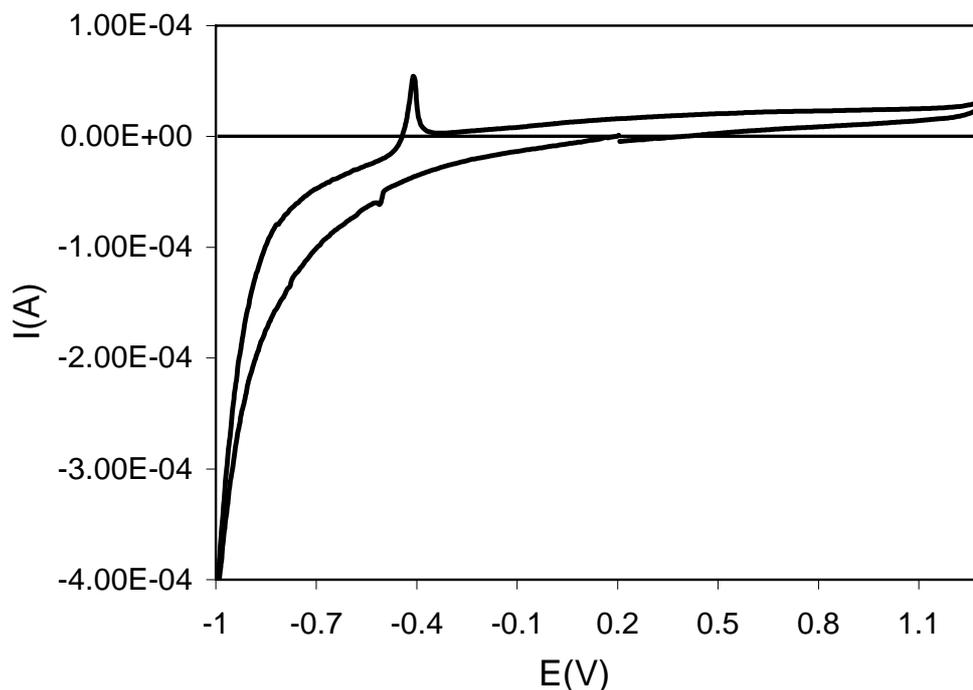


Figura IV-20. Voltametría cíclica de una disolución $2 \cdot 10^{-4}$ M PdCl_2 y $1 \cdot 10^{-3}$ M SnCl_2 en 0.1M HCl.

Sin embargo, la formación del estaño metálico a partir de la reducción del Sn(II) se pone de manifiesto por la presencia del pico anódico característico de la oxidación del estaño metálico a un potencial aproximado de -0.4 V [31], esto hace suponer, que el “plateau” correspondiente a la reducción del Sn(II) a estaño metálico, observado claramente en el estudio de la reducción electroquímica del Sn(II) en HCl, Figura IV-13, se encuentra enmascarado por la reducción del medio, que se ve facilitada por la presencia de paladio.

Cuando se trabaja con mezclas de Pd(II), Sn(II) y Sn(IV) en medio HCl, la forma de los voltagramas es muy parecida a la observada para mezclas de Sn(II) y Pd(II), tal y como se puede comprobar comparando la curva a de la Figura IV-21 con la Figura IV-20. Es decir, por una parte, se produce la formación de estaño metálico, lo que se pone de manifiesto por la presencia del pico anódico característico de la oxidación del estaño metálico, y por otra parte desaparecen las ondas de reducción del paladio debido a la presencia del Sn(II). A su vez, tal y como sucedía para las mezclas

de Sn(II) y Pd(II), la presencia del paladio en disolución hace que la onda de reducción del Sn(II) se encuentre solapada con la del medio.

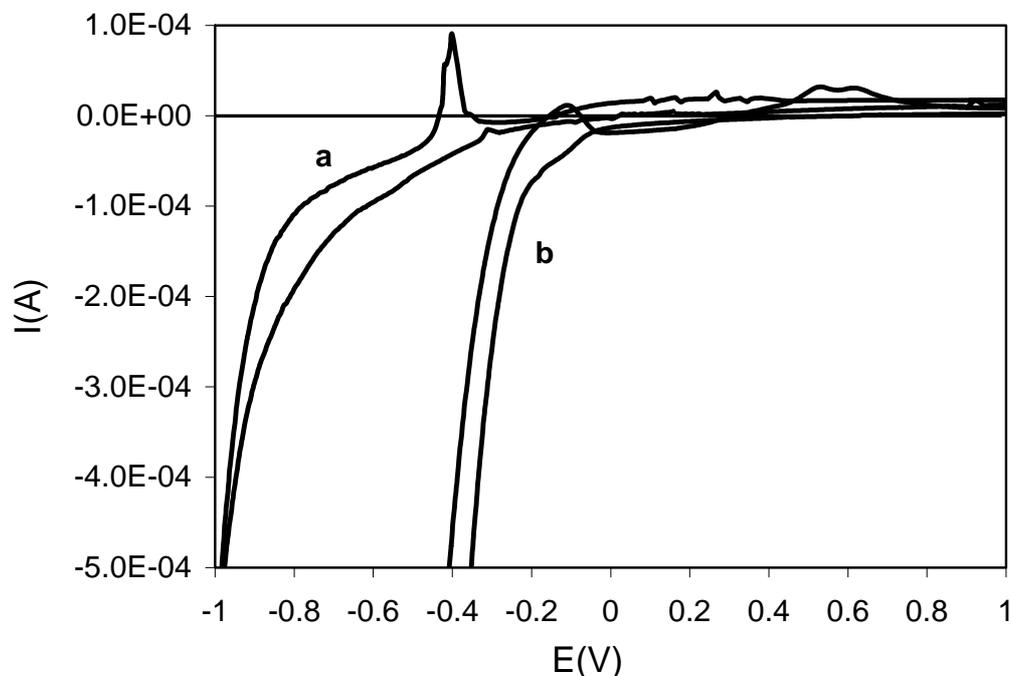


Figura IV-21. Voltametría cíclica de una disolución $2 \cdot 10^{-4} \text{M PdCl}_2$, $1 \cdot 10^{-3} \text{M SnCl}_2$ y $1 \cdot 10^{-3} \text{M SnCl}_4$ en 0.1M HCl a). Voltametría cíclica de la misma disolución tras 4 días desde su preparación b).

En la Figura IV-21 también se muestra un estudio de la evolución en función del tiempo de la curva de polarización de la disolución $2 \cdot 10^{-4} \text{M PdCl}_2$, $1 \cdot 10^{-3} \text{M SnCl}_2$ y $1 \cdot 10^{-3} \text{M SnCl}_4$ en $\text{HCl } 0.1 \text{M}$ para ver cómo influye la posible oxidación del Sn(II) sobre el comportamiento del sistema. Inicialmente (curva a) como se ha comentado anteriormente, la curva de polarización se parece a la del sistema Sn(II) y Pd(II). Sin embargo, al realizar una voltametría cíclica a la misma disolución 4 días después (curva b), la curva de polarización resultante cada vez se parece más a la del sistema Sn(IV) y Pd(II), puesto que no se observan las ondas de oxidación ni de reducción correspondientes al estaño, y consecuentemente, se pueden observar mejor los picos anódicos relativos a la oxidación del paladio, que se sitúan en torno a -0.1 V y 0.6 V .

5.4 BAÑOS AGOTADOS DE ACTIVADO REALES

El estudio del comportamiento electroquímico de las disoluciones reales es fundamental, ya que además del estaño, del paladio y del ácido clorhídrico, contienen otros componentes como retardadores de hidrólisis o agentes estabilizadores [39] que normalmente sólo conoce la casa comercial que suministra los baños, y que pueden afectar al comportamiento electroquímico de la disolución. La Figura IV-22 muestra una voltametría cíclica de una disolución real de activado diluida 10 veces, que podría corresponder a la concentración típica de un baño de enjuague de las piezas después de la etapa de activado.

La forma de la Figura IV-22 es similar a la obtenida para la disolución de Sn(II) (Figura IV-13), aunque la altura del pico de oxidación del Sn⁰ es diferente debido a la diferencia de concentraciones entre las dos disoluciones. Sin embargo, si se amplían las zonas correspondientes al barrido de oxidación y de reducción, y se analizan por separado, pueden observarse tanto los picos de oxidación como las ondas de reducción del estaño y del paladio.

En la Figura IV-22 se observa claramente el pico característico de la oxidación del estaño metálico a Sn(II) [31], situado a un potencial aproximado de -0.32 V vs Ag/AgCl. En la ampliación situada en la misma Figura, se observan dos picos de oxidación a unos potenciales aproximados de -0.1 V y 0.4 V, que podrían corresponder respectivamente a la oxidación del hidruro de paladio y a la oxidación del paladio metálico para dar Pd(II). En la Figura IV-23 se muestra la rama correspondiente al barrido de reducción de la Figura IV-22, donde además se ha evaluado el efecto de la velocidad del RDE.

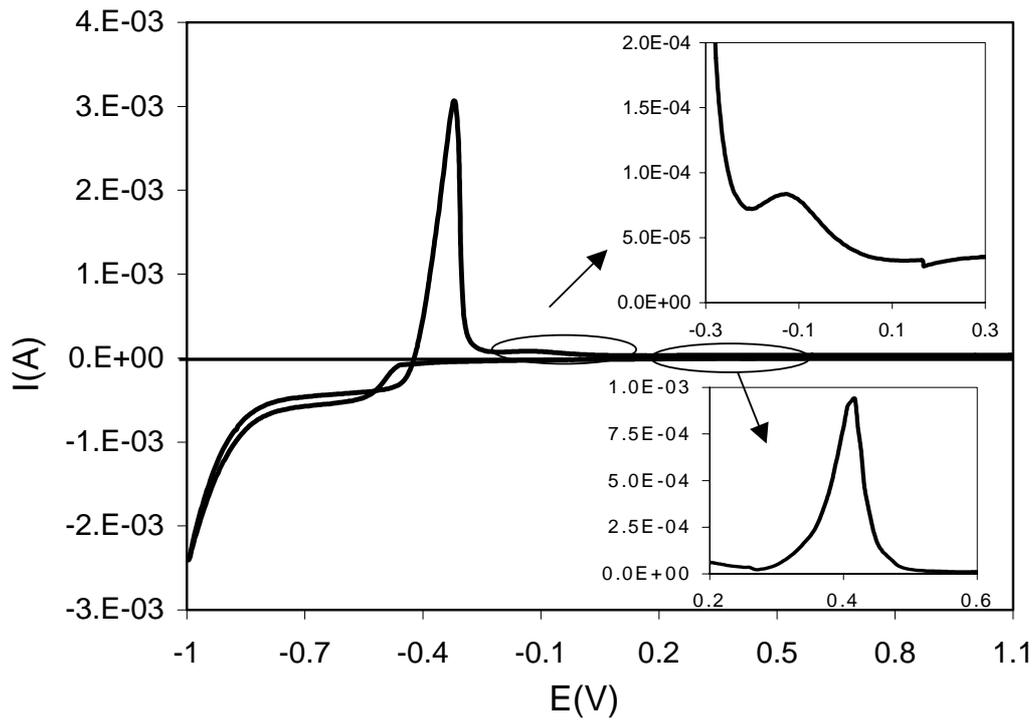


Figura IV-22. Voltametría cíclica de una disolución real de activado diluida 10 veces.

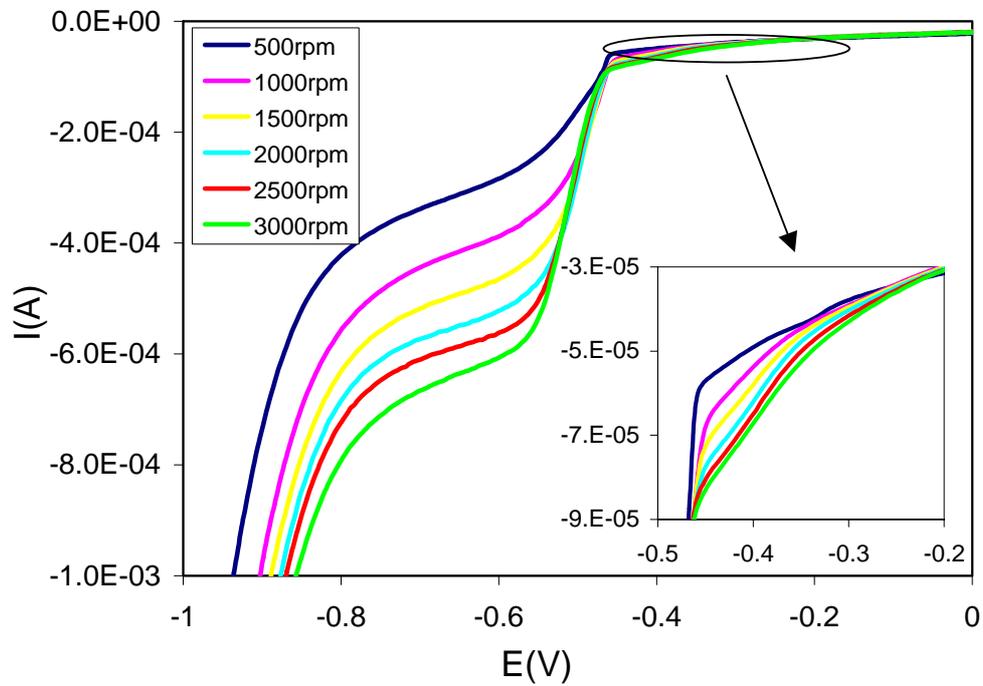


Figura IV-23. Efecto de ω sobre el barrido de reducción de la disolución real de activado diluida 10 veces.

En la ampliación de la Figura IV-23 se observan los dos plateaus de difusión correspondientes al paladio: uno en torno a -0.3 V, que no se aprecia claramente debido al efecto de la dilución y que correspondería a la reducción del paladio a su estado monovalente, y otro en torno a -0.4 V vs Ag/AgCl, que podría corresponder a la reducción del paladio monovalente a su estado metálico. La onda correspondiente a la formación del hidruro de paladio no se observa en esta Figura, debido probablemente a que se encuentra solapada por el “plateau” de difusión de mayor intensidad situado en el rango de potencial comprendido entre -0.5 V y -0.8 V. Dicho “plateau” de difusión se debe a la reducción del estaño, ya que en esta disolución la concentración del estaño es del orden de 10 veces superior a la del paladio, y además el rango de potenciales al que se produce coincide con el obtenido para el estaño en apartados anteriores. La reducción del medio tiene lugar en torno a -0.9 V.

En la Figura IV-23 se puede comprobar que la intensidad límite correspondiente a los “plateaus” de difusión del estaño y del paladio aumenta con el aumento de la velocidad del giro del RDE como corresponde a los procesos controlados por la etapa de transferencia de materia.

Los experimentos polarográficos para la determinación cuantitativa del estaño en las disoluciones agotadas de activado mediante el método puesto a punto en la presente Tesis [40] ponen de manifiesto que prácticamente todo el Sn(II) ha sido oxidado a Sn(IV), probablemente debido al contacto con el oxígeno disuelto. Por tanto el “plateau” de difusión de mayor intensidad obtenido en el rango de potenciales de -0.5 V a -0.8 V se debe a la reducción electroquímica del Sn(IV) a estaño metálico.

Comparando la Figura IV-23 correspondiente a la disolución real con la correspondiente a las mezclas preparadas de Sn(IV) y Pd(II), Figura IV-17, se observa que la formación del hidrógeno se produce a potenciales más negativos en el caso de las disoluciones reales, lo que permite la observación de la onda de reducción del Sn(IV). Este comportamiento podría deberse a que no quedara paladio en disolución, sin embargo, puesto que en la ampliación situada en la Figura IV-23 se observan claramente los “plateaus” de difusión correspondientes al Pd(II) esta afirmación no es correcta. Este comportamiento, unido al hecho de que el Sn(II) presente inicialmente en

la disolución real no haya reducido totalmente al Pd(II), podría deberse a la presencia de aditivos en el baño real.

Para demostrar que las ondas observadas en la Figura IV-23 se deben a la reducción del Pd(II) y del Sn(IV), se ha estudiado el efecto de la concentración de los dos iones metálicos sobre las curvas de polarización. Para ello, se añadieron diferentes cantidades de Sn(IV) y de Pd(II) a la disolución cuya curva se representa en la Figura IV-22. Este estudio se ha realizado sobre la curva de polarización correspondiente al proceso de reducción, ya que es la zona que nos interesa desde el punto de vista de la recuperación de estos metales.

La Figura IV-24 muestra el barrido de reducción de la disolución real, y de la misma disolución tras añadirle cantidades crecientes de Sn(IV). Puede comprobarse como al aumentar la concentración del Sn(IV) aumenta de forma proporcional la intensidad límite del “plateau” de difusión situado entre -0.5 V y -0.8 V.

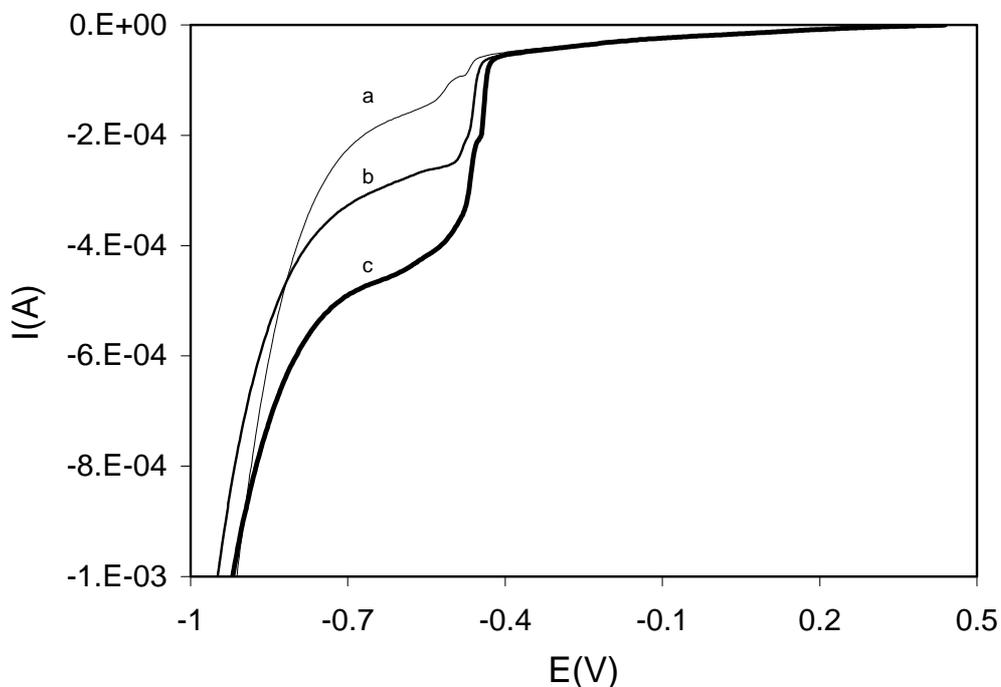


Figura IV-24. Curvas de polarización de la disolución real. Efecto de la concentración de Sn(IV): a) $3 \cdot 10^{-3}$ M; b) $7 \cdot 10^{-3}$ M; c) $1 \cdot 10^{-2}$ M.

El efecto de la concentración de Pd(II) sobre la curva de polarización de la disolución real se muestra en la Figura IV-25, donde se compara la curva de la disolución real con las obtenidas tras añadir cantidades crecientes de Pd(II). Puede observarse que se produce un aumento de la intensidad en el rango de potenciales comprendido entre -0.2 V y -0.5 V, que es la zona a la que se obtenían los dos “plateaus” de difusión correspondientes al paladio en la Figura IV-23. La onda correspondiente a la formación del hidruro de paladio no se aprecia porque se halla solapada parcialmente con la correspondiente a la reducción del Sn(IV). Si en estas curvas se resta la intensidad debida al aumento de la concentración del paladio, puede comprobarse cómo el “plateau” de difusión correspondiente a la reducción del Sn(IV) no cambia. Por tanto, el comportamiento electroquímico observado en la disolución real, representado en la Figura IV-23, se debe al Sn(IV) y al Pd(II).

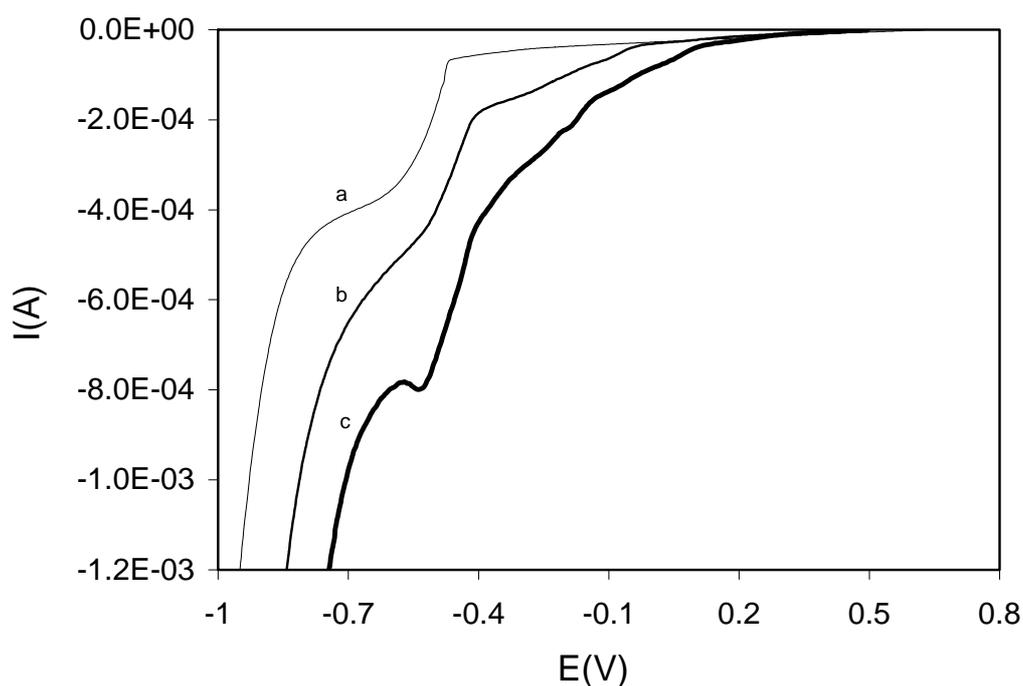


Figura IV-25. Curvas de polarización de la disolución real. Efecto de la concentración de Pd(II): a) $2 \cdot 10^{-5}$ M; b) $2 \cdot 10^{-4}$ M; c) $8 \cdot 10^{-4}$ M.

Las diferencias observadas en el comportamiento electroquímico de la disolución real con respecto a las preparadas en el laboratorio, que fueron estudiadas en apartados anteriores, se deben a la presencia de aditivos de la disolución real que hacen que la reducción del medio tenga lugar a potenciales más negativos permitiendo observar la onda de reducción del Sn(IV). Por otro lado, estos aditivos estabilizan al Pd(II) en disolución, que en otras condiciones sería reducido por el Sn(II), que inicialmente es el componente mayoritario de los baños.

El estudio presentado anteriormente corresponde con la disolución real de activado diluida 10 veces, cuyos valores de concentración corresponden aproximadamente a los de los baños de enjuague de las piezas sometidas al proceso de activado. En la Figura IV-26 se muestra la voltametría cíclica de la disolución real de activado sin diluir a 2500 rpm, cuya concentración se corresponde con los baños concentrados agotados de activado. La forma de esta Figura es muy similar a la obtenida para la disolución real diluida, Figura IV-22, aunque los picos observados son más pronunciados debido a la mayor concentración de esta disolución.

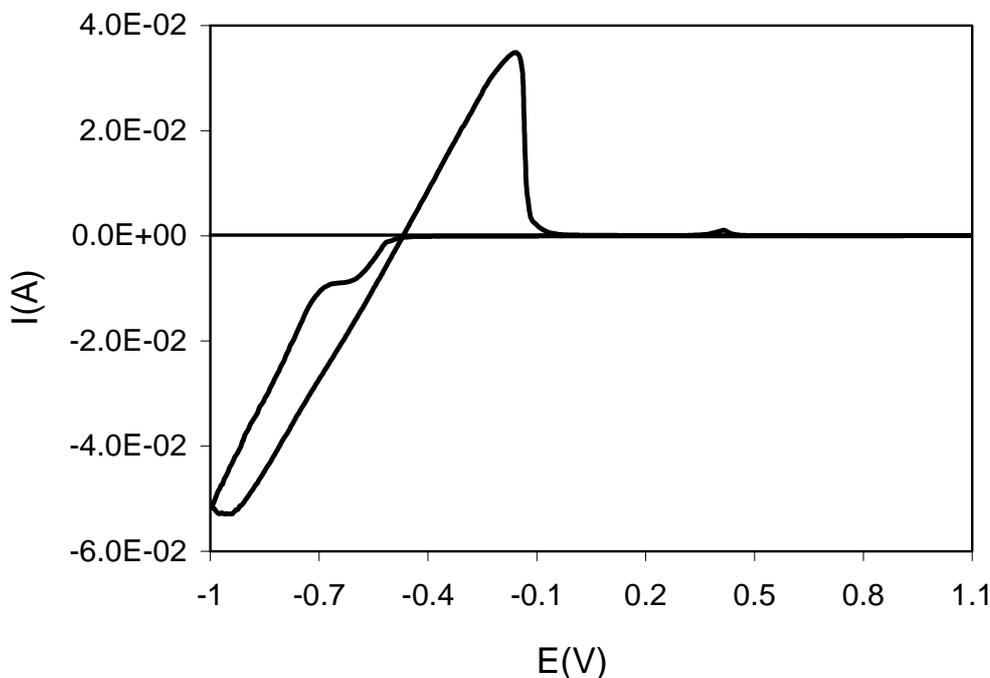


Figura IV-26. Voltametría cíclica de una disolución real de activado.

La ampliación del barrido de reducción de la Figura IV-26 y el efecto de la velocidad de giro sobre este barrido se muestra en la Figura IV-27, donde se pueden observar las ondas correspondientes al proceso de reducción del Pd(II) a un potencial comprendido entre -0.2 V y -0.5 V, y la onda de reducción del Sn(IV). Además puede observarse que la intensidad límite correspondiente a la reducción de los dos metales aumenta con la velocidad de giro del RDE como corresponde a un proceso controlado por la transferencia de materia. Este último efecto es mucho más acusado que en el caso de las disoluciones preparadas en el laboratorio debido a la presencia de aditivos en la disolución real.

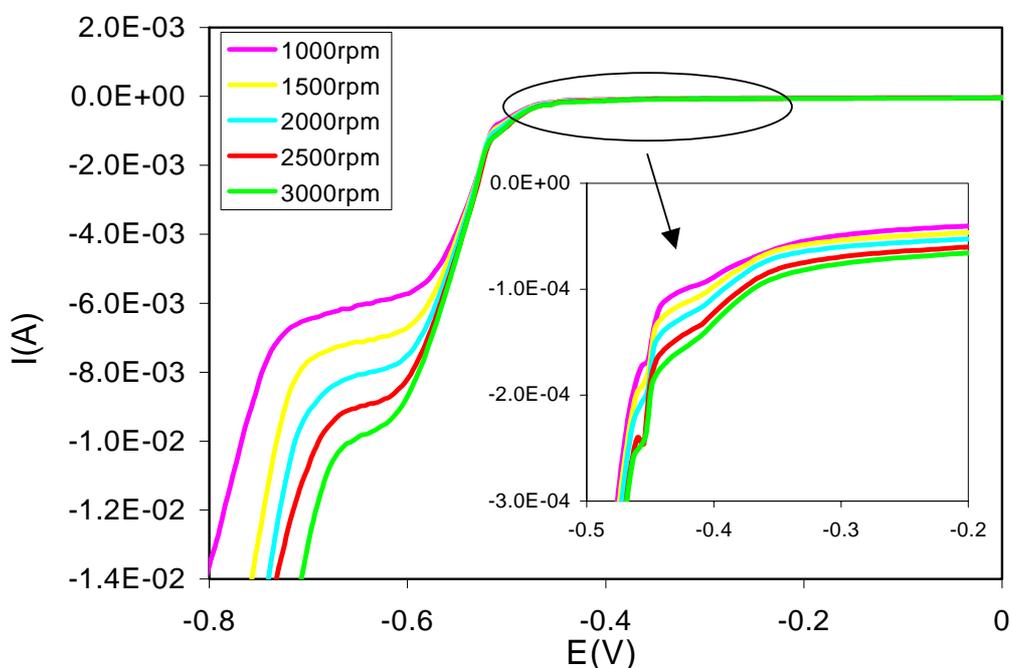


Figura IV-27. Efecto de ω sobre el barrido de reducción de la disolución real de activado.

En la ampliación de la Figura IV-27 se observan claramente las tres ondas de difusión correspondientes a la reducción del Pd(II): en la primera, a un potencial aproximado de -0.3 V, tendría lugar la reducción del PdCl_2 a PdCl_2^- , la segunda onda, en torno a -0.4 V, correspondería a la reducción del PdCl_2^- a paladio metálico, y la última, a un potencial de -0.45 V, pertenece a la formación del hidruro de paladio, PdH_x . La onda de reducción del Sn(IV) se sitúa en torno a un potencial comprendido

entre -0.6 V y -0.8 V vs Ag/AgCl, tal y como sucedía en la Figura IV-23 para la disolución de activado diluida, no existiendo diferencias significativas entre ambas Figuras.

En la Figura IV-28 se muestra la representación de los valores de I_L del estaño y del paladio obtenidos de la Figura IV-27 frente a la raíz cuadrada de la velocidad de giro, así como el ajuste por regresión lineal de estos valores. En ambos casos este ajuste da como resultado una línea recta cuya ordenada en el origen es próxima a cero, por tanto, la reducción del Sn(IV) y del Pd(II) a sus respectivas formas metálicas en las disoluciones de activado cumple la Ley de Levich, y la reducción electroquímica de ambos cationes se halla controlada por la etapa de difusión.

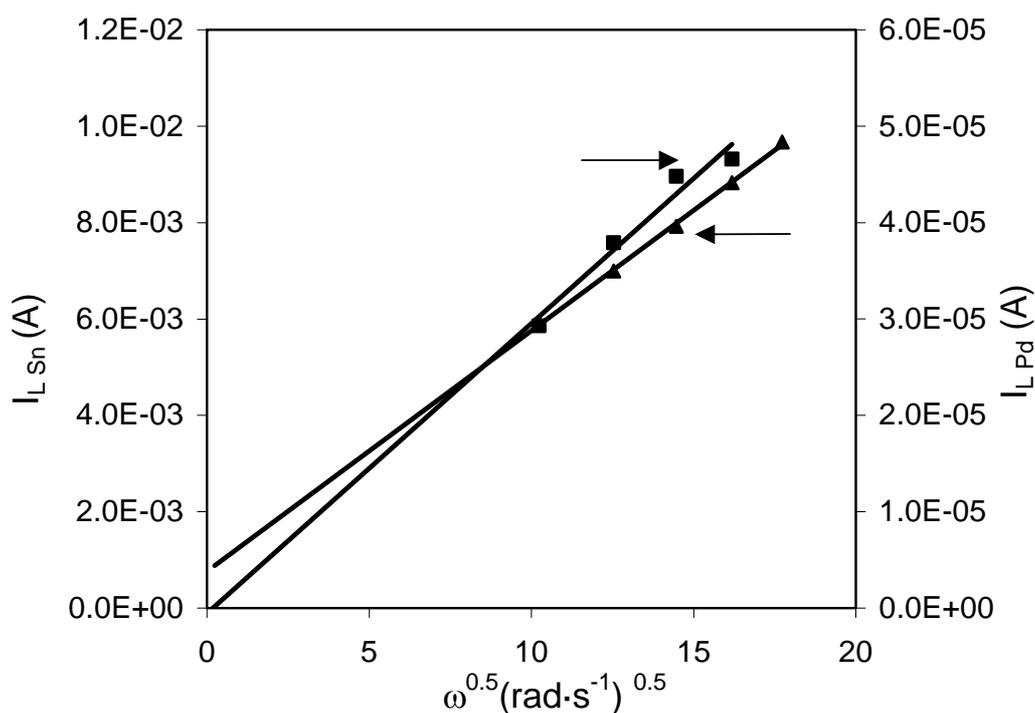


Figura IV-28. Relación de Levich para la reducción electroquímica del Sn(IV) y del Pd(II) presentes en los baños de activado.

El valor de la pendiente de las regresiones lineales representadas en la Figura IV-28 junto con la ecuación de Levich, sirven para calcular el coeficiente de difusión del Sn(IV) y del Pd(II) en las disoluciones de activado a 25°C . De este modo, se obtiene

un coeficiente de difusión para el Pd(II) de $6.69 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, mientras que para el Sn(IV) se obtiene un valor de $9.71 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cabe señalar que estos coeficientes de difusión son del orden de 4 veces superiores a los valores obtenidos para las disoluciones de Pd(II) y Sn(IV) preparadas en el laboratorio, y que se han calculado respectivamente en los puntos 5.1 y 5.2 del presente Capítulo. Esto podría deberse a que las disoluciones de activado contienen aditivos que facilitan la difusión de estas especies hacia la superficie del sustrato plástico.

De los resultados obtenidos para la disolución real, diluida o sin diluir, puede comprobarse que conforme aumenta la sobretensión y el potencial se hace más negativo, primero comienza a reducirse el PdCl_2 a PdCl_2^- , y la intensidad de corriente aumenta hasta alcanzar el valor de la intensidad de corriente límite para esta especie. A continuación comienza a reducirse el PdCl_2^- a paladio metálico, obteniéndose de este modo un segundo “plateau” de difusión. Por último, a potenciales más negativos se halla el pico de reducción correspondiente a la formación del hidruro de paladio, que en el caso de la disolución diluida, correspondiente a los baños de enjuague, se encuentra parcialmente solapado por la reacción de reducción del Sn(IV). Si se continua haciendo el potencial de electrodo más negativo, llega un momento en que comienza a reducirse el Sn(IV), obteniéndose un nuevo plateau de difusión de mayor altura que el del Pd(II), debido a la mayor concentración del Sn(IV). Finalmente, a un potencial aproximado de -0.9 V se produce la reducción del medio.

Puede concluirse, que cada una de las reacciones de reducción está controlada inicialmente por la transferencia de carga, hasta que la sobretensión aplicada es lo suficientemente negativa y la reacción lo suficientemente rápida como para que comience a faltar aporte de materia a la superficie del electrodo, en cuyo caso la reacción pasa a estar controlada por la transferencia de materia desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo. Esta limitación se produce antes para el paladio, ya que su potencial de reducción es menos negativo, y además su concentración en disolución es menor.

Puesto que en los baños agotados de activado se pueden diferenciar claramente las ondas de reducción del Pd(II) y del Sn(IV), es posible llevar a cabo la recuperación

de ambos metales, bien de manera conjunta o de manera separada. Para la recuperación de ambos metales de forma separada se seleccionaría una intensidad de trabajo ligeramente inferior a la intensidad límite correspondiente al “plateau” de difusión del paladio o un potencial de electrodo en torno a -0.4 V. Una vez recuperado el paladio en estas condiciones, se extraería el cátodo, se limpiaría y se volvería a introducir en el proceso, o bien se remplazaría directamente por otro cátodo, se seleccionaría una intensidad de trabajo ligeramente inferior a la intensidad límite correspondiente al plateau de difusión del Sn(IV), o un potencial de electrodo en torno a -0.6 V, para recuperar el estaño.

Para la recuperación de ambos metales de manera conjunta sobre la superficie del cátodo se seleccionaría una intensidad de trabajo ligeramente inferior a la intensidad límite correspondiente al plateau de difusión del Sn(IV) o un potencial de trabajo cercano a -0.6 V.

En el Capítulo VI de la presente Tesis Doctoral se va a estudiar como influyen los potenciales e intensidades de trabajo seleccionados sobre la deposición del paladio y del estaño. En este caso, se trabajará en un reactor discontinuo agitado cuyo electrodo de trabajo es un cátodo de grafito de mucha mayor superficie que el RDE, en el cual tiene una gran influencia el crecimiento del depósito metálico sobre el proceso de reducción global.

6 CONCLUSIONES

- Se ha estudiado el comportamiento electroquímico de las disoluciones de activado de los procesos de metalizado de plásticos con el fin de determinar las condiciones en las que se puede llevar a cabo la recuperación de los metales presentes en estos baños. Para ello, en un primer paso se ha estudiado la cinética de electrodeposición de los principales componentes del baño, cada uno de ellos por separado. A continuación se han efectuado mezclas teóricas de estos componentes a unas concentraciones similares a las de los baños de activado reales. Finalmente se ha estudiado el comportamiento electroquímico de las disoluciones reales.
- La deposición electroquímica del paladio transcurre mediante dos etapas consecutivas monoelectrónicas, estando cada una de ellas controlada por la transferencia de materia. La densidad de corriente límite para cada uno de los procesos es similar y cumple la Ley de Levich, obteniéndose un valor medio del coeficiente de difusión del Pd(II) a 25°C de $1.17 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
- La deposición electroquímica del estaño, tanto en su estado divalente como tetravalente, transcurre con formación directa de estaño metálico. Además se ha comprobado que a concentraciones bajas del medio HCl, del orden de 0.1M, no tiene lugar la deposición del Sn(IV), probablemente debido a la formación de complejos estables entre el Sn(IV) y el medio más difíciles de reducir.
- El proceso de reducción del Sn(II) se halla gobernado por la etapa de transferencia de materia obteniéndose un valor medio del coeficiente de difusión del Sn(II) a 25°C de $2.55 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
- En el caso de mezclas teóricas, el Pd(II) facilita la generación de hidrógeno, y consecuentemente, el "plateau" de reducción del estaño se halla solapado por la reducción del medio. Esto es debido al bajo sobrepotencial del hidrógeno que posee el paladio. Cuando el Pd(II) y el Sn(II) se ponen en contacto, el Sn(II)

reduce inmediatamente al Pd(II) en el seno de la disolución, por ello no se observa ningún pico de reducción correspondiente a este último.

- El comportamiento electroquímico de las disoluciones de activado diluidas, correspondientes a los baños de enjuague, o concentradas, correspondientes a los baños agotados de activado, es muy similar. En ellas se obtienen las ondas correspondientes a la reducción del Sn(IV) y del Pd(II) de forma separada y bien definida. Por tanto es posible la recuperación de estos metales de los baños de activado mediante su deposición electroquímica. Los coeficientes de difusión del estaño y del paladio presentes en los baños de activado son del orden de 4 veces superiores a los valores obtenidos para las disoluciones de estos cationes preparadas en el laboratorio, debido probablemente a la presencia de aditivos en la disolución real.

- Para recuperar los metales de manera separada se seleccionará un potencial de trabajo en torno a -0.4 V o una intensidad ligeramente inferior a la intensidad límite correspondiente a la reducción del paladio. A continuación se reemplaza el cátodo y se selecciona un potencial de electrodo aproximado de -0.6 V o una intensidad ligeramente inferior a la intensidad límite correspondiente a la reducción del estaño. Cuando se pretende recupera ambos metales de manera conjunta se selecciona un potencial de electrodo aproximado de -0.6 V o una intensidad ligeramente inferior a la intensidad límite correspondiente a la reducción del estaño.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bazan, J. C. and Bisang, J. M.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **34** (2004) pp. 501-506
- [2] Bard, A. J. and Faulkner, L. R.; "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.". Ed. John Willey and sons, (1980)
- [3] Delahay, P.; "New Instrumental Methods in Electrochemistry". Ed. Wiley-Interscience, New York (1954)
- [4] Newman, J. S.; "Electrochemical Systems". Ed. Prentice-Hall, New Jersey (1991)
- [5] Levich, V.; "Physicochemical Hydrodynamics". Ed. Prentice-Hall Inc., New York (1962)
- [6] Llopis, J. F. and Colom, F.; "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. Chapter VI-7". Ed. Allen J.Bard, New York (1976)
- [7] Schlesinger, M. and Paunovic, M.; "Modern electroplating". Ed. John Willey and sons, (2000)
- [8] Huang, C. and Wei, I.; *Plating and Surface Finishing*, (2002) pp. 60-63
- [9] Czerwinski, A., Czauderna, M., Maruszczak, G., Kiersztyn, I., Marassi, R., and Zamponi, S.; *Electrochimica Acta*, **42** (1997) pp. 81-86
- [10] Harada, S.; *Journal of Physics F-Metal Physics*, **13** (1983) pp. 607-617
- [11] Bonion, J.; *Plating and Surface Finishing*, **79** (1992) pp. 62

- [12] Abys, J.; Second American Electroplaters Society Symp. on Economic Use of and Substitution for Precious Metals in the Electronics Industry (1980)
- [13] Abys, J.; American Electroplaters Society Symposium AESF Week (1991)
- [14] Wei, I.; Proc Annual Technical Conf. on American Electroplaters and Surface Finishers Society (1995) pp. 321-332
- [15] Fasman, A.; *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **10** (1965) pp. 1338-1443
- [16] Templeton, D., Watt, G., and Garner, C.; *Journal of the American Chemical Society*, **65** (1943) pp. 1608
- [17] Bard, A. J.; "Encyclopedia of electrochemistry of the elements". (1976)
- [18] Astakhova, R. K. and Krasikov, B. S.; *Fizika, Khimiya*, **4** (1969) pp. 116-123
- [19] Costa, J.; "Fundamentos de electródica. Cinética electroquímica y sus aplicaciones.". Ed. Alhambra, Madrid (1981)
- [20] Gamelas, J. A. F., Balula, M. S., Carapuca, H. M., and Cavaleiro, A. M. V.; *Electrochemistry Communications*, **5** (2003) pp. 378-382
- [21] Gerth, L. and Lapique, F.; *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (1996) pp. 3910
- [22] Cotton, F. and Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry". Ed. Wiley, New York (1980)
- [23] Hartley, F.; "The Chemistry of Platinum and Palladium". Ed. Wiley, New York (1973)
- [24] Otsuka, S., Tatsuno, Y., and Ataka, K.; *Journal of the American Chemical Society*, **93** (1971) pp. 6705

- [25] Lide, D. R.; "CRC Handbook of Chemistry and Physics". Ed. CRC Press, New York (2002)
- [26] Przulski, J., Kasprzak, M., and Bielski, J.; *Surface and Coatings Technology*, **31** (1987) pp. 203-211
- [27] Monien, H.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **20** (1969) pp. 119
- [28] Feldstein, N., Weiner, J., and Schnable, G. L.; *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, **119** (1972) pp. 1486-1490
- [29] Feldstein, N. and Weiner, J.; *Plating*, **60** (1973) pp. 611-616
- [30] Feldstein, N.; *Solid State Technology*, (1973) pp. 87-92
- [31] Castrillejo, Y., Garcia, M. A., Martinez, A. M., Abejon, C., Pasquer, P., and Picard, G.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **434** (1997) pp. 43-53
- [32] Kelsall, G. H. and Gudyanga, F. P.; *Dechema Monographs*, **123** (1991) pp. 167-185
- [33] Kiekens, P., Verplaetse, H., Donche, H., and Temmerman, E.; *Electrochimica Acta*, **27** (1982) pp. 623-627
- [34] Fatouros, N. and Chemla, M.; *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **78** (1981) pp. 647-654
- [35] Jorgensen, C. K.; "Inorganic Complex". Ed. Academic Press, New York-London (1963)
- [36] Deltombe, E., Zoubov, N., and Pourbaix, M.; *Rappt.Tech.*, **25** (1955) pp. 24
- [37] Elrehim, S. S. A., Taha, F., Saleh, M. B., and Mohamed, S. A.; *Corrosion Science*, **33** (1992) pp. 1789-1796

- [38] Fatouros, N., Rouelle, F., and Chemla, M.; *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **75** (1978) pp. 476-483
- [39] Feldstein, N. and Weiner, J.; *Plating*, **60** (1973) pp. 611
- [40] Perez-Herranz, V., Garcia-Gabaldon, M., Guinon, J. L., and Garcia-Anton, J.; *Analytica Chimica Acta*, **484** (2003) pp. 243-251

**CAPÍTULO V: CARACTERIZACIÓN DE LOS SEPARADORES
CERÁMICOS**

1 INTRODUCCIÓN

El objetivo de los separadores en los reactores electroquímicos es impedir que los productos generados en los compartimientos anódico y catódico se mezclen entre ellos, pero a la vez deben permitir el paso de la corriente eléctrica con una resistencia mínima. Los sistemas de separación se pueden dividir en separadores mecánicos, o diafragmas, y en membranas de intercambio iónico [1].

Los separadores mecánicos están constituidos por materiales no conductores, los cuales poseen un tamaño de poro característico y una distribución de tamaño de poro definida. Actúan como barreras mecánicas a la difusión y a la convección de especies disueltas, tanto cargadas como no cargadas, y a la penetración de productos gaseosos. Mientras, por una parte, la difusión a través de los poros debe de ser lo menor posible, por otra parte, su conductividad debe ser lo más elevada posible. Por tanto, los diafragmas no deben constituir una barrera frente a la migración iónica.

Otros requerimientos adicionales son que los separadores posean una estructura homogénea y que garanticen una distribución de corriente uniforme. Finalmente, la estabilidad química, mecánica y térmica debe estar asegurada durante toda su operación. Por tanto la elección de los materiales apropiados para conformar el diafragma debe cumplir con el compromiso entre los requerimientos anteriores [1]. En este contexto, se han realizado estudios sobre el comportamiento de los materiales cerámicos, que son objeto del presente capítulo.

Las membranas de intercambio iónico separan los iones de un electrolito teniendo en cuenta su polaridad y su carga eléctrica. Existen algunas desventajas asociadas al uso de membranas poliméricas como separadores en reactores electroquímicos. El principal inconveniente es que la estabilidad química y térmica de las membranas poliméricas no es siempre la adecuada, especialmente en medios fuertemente ácidos o en presencia de sustancias oxidantes. Otro problema habitual que afecta a la durabilidad de las membranas de intercambio iónico es el “fouling”. Este fenómeno se debe a la presencia de moléculas orgánicas voluminosas, como impurezas,

que se introducen en la matriz del separador causando un aumento de su resistencia y una disminución en su permselectividad [1].

Los separadores cerámicos porosos son materiales más estables y baratos que las resinas de intercambio iónico, las membranas de electrodiálisis o las membranas poliméricas semipermeables [2-4]. Entre las propiedades más importantes a considerar a la hora de seleccionar un separador para su uso en un reactor electroquímico son una baja resistencia eléctrica, una alta resistencia mecánica y dimensional, y una alta resistencia química y térmica.

La resistencia mecánica y dimensional, la resistencia química y la resistencia térmica, están garantizadas en el caso de separadores cerámicos, debido a su composición y estructura [2]. Por otro lado, la permeabilidad y selectividad a determinados iones y especies, que son características propias de las membranas de intercambio iónico, no son importantes en el caso de separadores cerámicos, debido a que no poseen especies cargadas en su estructura, y se utilizan únicamente como una barrera física situada entre los compartimentos de un reactor.

El objetivo de este capítulo es seleccionar un separador cerámico capaz de mantener los productos generados en el compartimiento catódico separados del compartimiento anódico, en especial el Sn(II), con el objetivo de evitar su oxidación y, de este modo, obtener altos rendimientos eléctricos. El paso de una especie de un compartimiento a otro del reactor a través de un separador poroso se debe a tres tipos de mecanismos de transporte:

- Difusión molecular a través de los poros
- Flujo convectivo a través de los poros
- Migración iónica debido al campo eléctrico

Estos mecanismos de transporte están relacionados con varios factores del sistema separador-electrolito, como son: el tamaño de los poros, la porosidad, la tortuosidad, la permeabilidad y la conductividad superficial. En el presente capítulo de la Tesis Doctoral se ha evaluado la influencia de algunos de estos factores, como son el diámetro medio de poro, d_p , o la porosidad, ε , sobre la transferencia de materia a través del separador poroso, teniendo en cuenta los tres mecanismos de transporte anteriores.

La presencia de un separador en el reactor electroquímico introduce inevitablemente una resistencia adicional en el sistema, que se traduce en una mayor caída ohmica en la celda, la cual, depende no sólo de la porosidad del separador, sino también de su tortuosidad.

Las pérdidas debidas a la difusión molecular así como al flujo convectivo, aunque no pueden ser eliminadas completamente, pueden ser reducidas sustancialmente mediante la interposición del diafragma poroso entre los compartimentos del reactor electroquímico. Dicho separador asegura la fluidez de la corriente eléctrica a través del sistema debido a su baja resistencia a la migración iónica.

1.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS SEPARADORES CERÁMICOS

Un material adecuado para sintetizar los separadores cerámicos es la alúmina, debido a su resistencia química, pero dicho material requiere unas temperaturas de procesado elevadas, que encarecen su fabricación. Por ello los separadores utilizados en este trabajo tienen una composición dentro del sistema sílice-alúmina, ya que se puede partir de materiales económicos (alúmina y caolín), y mediante un procesado similar al de los productos cerámicos tradicionales, se pueden obtener separadores cuyas fases (corindón, mullita y cuarzo), poseen una buena resistencia química en medio ácido [5].

Los separadores se sintetizan a partir de una mezcla de alúmina y caolín dosificados para obtener una composición de materias primas fácilmente procesable por prensado en seco unidireccional. En algunos casos, sobre la matriz de sílice-alúmina se ha añadido almidón para aumentar la porosidad y el tamaño de poro de los separadores.

Las materias primas se homogeneizan por vía húmeda con acetona en un molino de bolas y se conforman probetas de 5 cm de diámetro y 0.8 cm de espesor, por prensado en seco unidireccional. Tras la sinterización, en cada muestra se determina la distribución de tamaño de poro mediante técnicas de intrusión de mercurio. Una vez caracterizados los separadores se determina su funcionalidad en el reactor electroquímico de compartimentos separados [6, 7].

En total se ha estudiado el comportamiento de seis familias de separadores, cada una de ellas con una composición determinada dentro del sistema caolín-alúmina, compuestas por diferentes cantidades de almidón y conformadas a diferentes presiones de fabricación. En la Tabla V-1 se muestran las características de todos los separadores empleados, donde se observa como la composición, en términos de porcentaje de almidón, y la presión de fabricación influyen directamente en los valores de porosidad, ϵ , y diámetro medio de los poros, d_p . El separador denominado C-0-250 corresponde a un separador con una composición similar al que se utiliza industrialmente en el sistema “porous-pot” para la regeneración de los baños procedentes de la industria de metalizado del cromo [8, 9].

En la Tabla V-1 se muestran también otras propiedades de los separadores como son el espesor, e , y la densidad de los mismos, ρ , que ha sido determinada experimentalmente. Los separadores empleados tienen forma de disco, y su área se ha determinado como el área de dicho disco en contacto con el fluido, considerándose constante para todos los separadores empleados, y cuyo valor es 11.10 cm^2 . Los separadores cerámicos han sido desarrolladas en el Instituto de Tecnología Cerámica de Castellón.

La porosidad de los separadores y el diámetro medio de los poros se determinan mediante técnicas de intrusión de mercurio a partir del volumen de mercurio incluido en el separador por gramo de separador. En la Figura V-1 y en la Figura V-2 se representa la distribución de tamaño de poro mediante la medida del volumen de intrusión acumulado en función del tamaño de poro para los diferentes separadores. En estas Figuras se observa que las curvas de distribución de tamaño de poro de todos los separadores presentan tres zonas bien diferenciadas, denominadas A, B y C.

Tabla V-1. Características de los separadores porosos.

Separador	Composición	P (Kg·cm ⁻²)	dp (μm)	ε	ρ (g·cm ⁻³)	e (cm)
S-0-250	50.5% caolín 49.5% alúmina	250	0.37	0.500	1.60	0.67
S-0-500	50.5% caolín 49.5% alúmina	500	0.28	0.483	1.79	0.66
S-0-700	50.5% caolín 49.5% alúmina	700	0.27	0.456	1.86	0.64
S-0-900	50.5% caolín 49.5% alúmina	900	0.26	0.428	1.90	0.62
C-0-250	10% caolín 49.5% alúmina 40.5% caolín calcinado	250	0.75	0.486	1.62	0.67
S-5-250	47.9% caolín 47.1% alúmina 5% almidón	250	0.43	0.546	1.59	0.71
S-5-500	47.9% caolín 47.1% alúmina 5% almidón	500	0.33	0.520	1.68	0.68
S-10-250	45.4% caolín 44.6% alúmina 10% almidón	250	0.46	0.584	1.51	0.71
S-10-500	45.4% caolín 44.6% alúmina 10% almidón	500	0.38	0.567	1.55	0.71
S-15-250	42.9% caolín 42.1% alúmina 15% almidón	250	0.52	0.624	1.33	0.78
S-15-500	42.9% caolín 42.1% alúmina 15% almidón	500	0.40	0.576	1.44	0.72
S-20-250	40.4% caolín 39.6% alúmina 20% almidón	250	0.68	0.632	1.23	0.79
S-20-500	40.4% caolín 39.6% alúmina 20% almidón	500	0.51	0.632	1.33	0.73

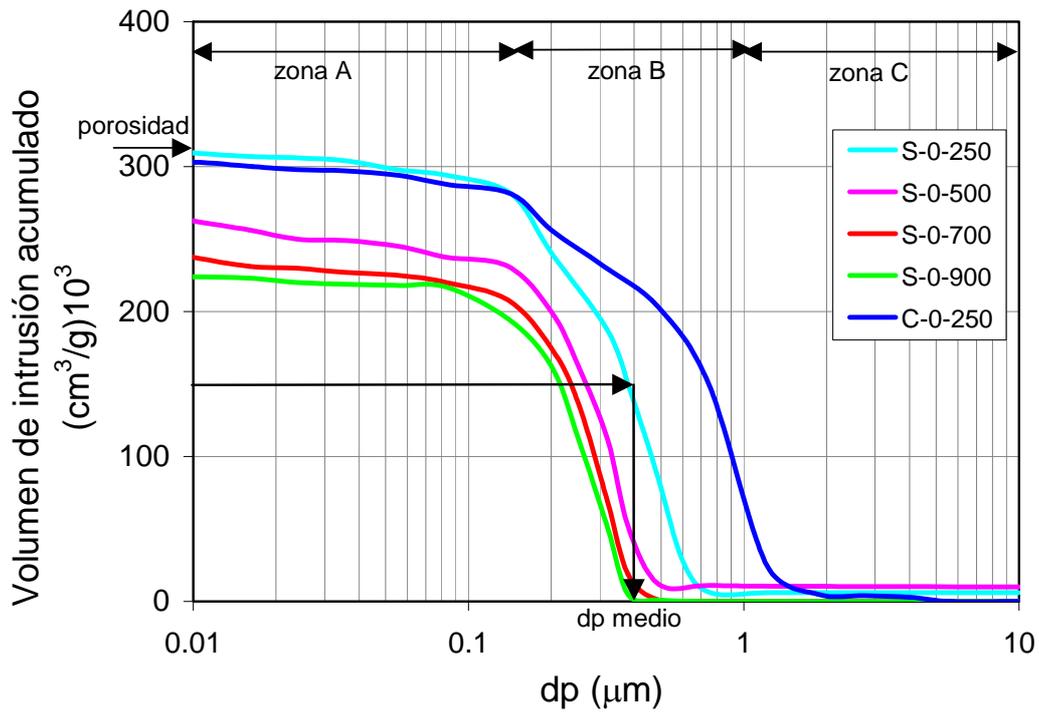


Figura V-1. Distribución de tamaño de poro para los separadores que no contienen almidón.

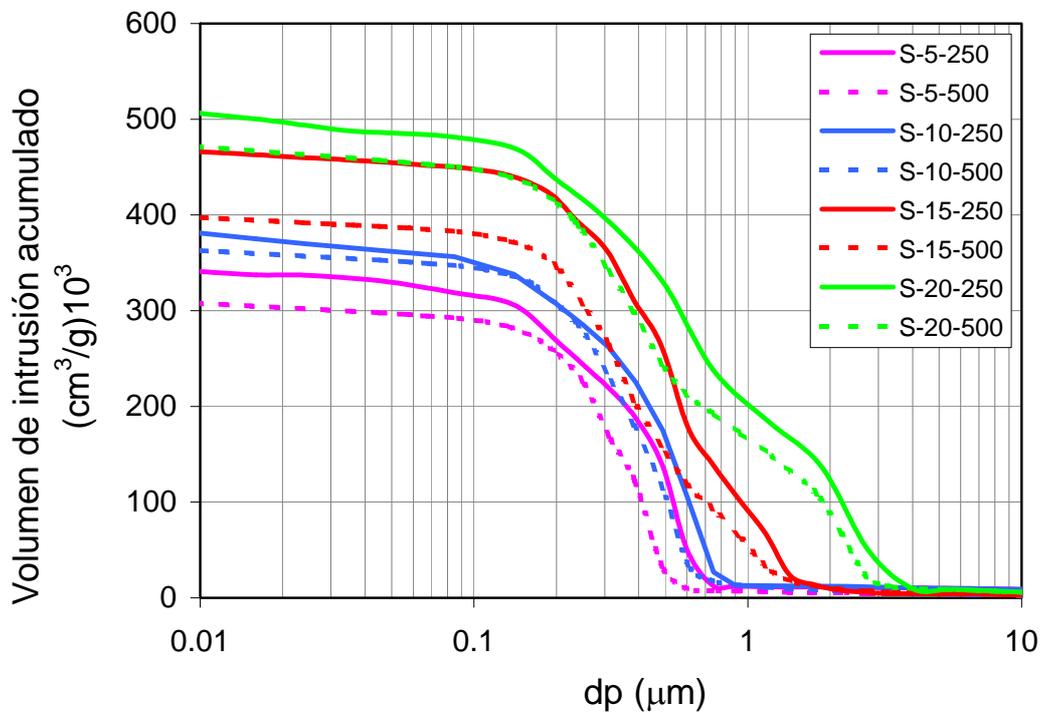


Figura V-2. Distribución de tamaño de poro para los separadores con diferente porcentaje de almidón.

En la zona A, el volumen de intrusión acumulado disminuye lentamente conforme aumenta el tamaño de poro, mientras que en la zona B esta disminución es mucho más brusca, llegando un momento en que el volumen de intrusión acumulado es prácticamente nulo, y se mantiene constante con el aumento del tamaño de poro del separador, como en la zona C.

El diámetro medio de los poros, d_p , se determina midiendo en el eje de abcisas, el punto correspondiente al corte del volumen de intrusión medio con la zona B (ver Figura V-1). La porosidad, ϵ , se establece prolongando la zona horizontal de cada una de las curvas, denominada como zona A, hasta que corte al eje de ordenadas, tal y como se muestra en la misma Figura para el separador S-0-250. La porosidad, en forma de volumen de poros por unidad de volumen de separador, se calcula a partir de la densidad aparente del separador. Los resultados obtenidos para cada separador estudiado son los mostrados en la Tabla V-1.

En la Figura V-1 se observa como para un contenido nulo en almidón, a medida que la presión de fabricación es mayor, disminuye la porosidad, ϵ , y el diámetro medio de poro, d_p . La adición de almidón en el sistema caolín-alúmina actúa aumentando el diámetro medio de poro y la porosidad del separador, como se muestra en la Figura V-2. En esta Figura se observa además que para un contenido determinado de almidón, el aumento de la presión (curva discontinua) produce una disminución de ϵ y d_p .

Cabe destacar que para una porosidad y un diámetro medio de poro determinados, la distribución del tamaño de poro, que es una medida de cómo la mayoría de los poros del separador se alejan del valor medio del diámetro de poro, d_p , determinado por el gráfico, puede variar mucho.

Cuanto mayor es la pendiente de la zona B más uniforme es la distribución del tamaño de poro, y esto quiere decir que la mayor parte de los poros tienen un diámetro similar al diámetro medio de poro señalado en la curva. Si sucede lo contrario, la distribución del tamaño de poro es menos uniforme. Este último caso es más desfavorable desde el punto de vista de este trabajo, porque puede que el diámetro de

poro efectivo para el transporte de las especies a través del separador, sea mucho mayor o menor que el diámetro de poro medio.

Comparando la Figura V-1 con la Figura V-2 se puede observar que la adición de almidón provoca en líneas generales una disminución en la uniformidad de la distribución del tamaño de poro especialmente para presiones de $250 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. En la Figura V-2, en la denominada zona B, las curvas correspondientes a la presión de $250 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (curvas continuas) presentan varias zonas claramente diferenciadas, cada una con una pendiente distinta. Este mismo efecto se puede observar en la misma Figura cuando la presión de fabricación es $500 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y el porcentaje de almidón está en torno al 15-20%. Por ello, en estas condiciones los separadores pueden actuar con un diámetro de poro efectivo superior o inferior al diámetro medio de poro calculado, y esto podría influir en el transporte de especies a través del separador.

2 OBJETIVOS

Este capítulo de la Tesis Doctoral se centra en el estudio y caracterización de los separadores cerámicos que se van a utilizar como separadores en un reactor electroquímico aplicado a la recuperación de los baños agotados de activado y de enjuague de las industrias de metalizado de polímeros.

En una primera etapa se determina el factor de conductividad de los diferentes separadores cerámicos, con el propósito de seleccionar el mejor separador para el reactor electroquímico. Para ello se ha estudiado el efecto de la porosidad, del diámetro medio de poro y de la distribución de tamaño de poro sobre la resistencia, la conductividad eléctrica efectiva y sobre el factor de conductividad de los diferentes separadores. Por otra parte, también se ha evaluado el efecto de la concentración del Sn(IV) sobre estos parámetros.

En una segunda etapa se estudia la transferencia de materia por difusión y convección en los mismos separadores. El conjunto de resultados obtenidos permitirá seleccionar el separador cuya porosidad y diámetro medio de poro sean tales que no permitan la mezcla entre las disoluciones de los compartimentos del reactor, es decir, que no permitan el paso de especies debido a los fenómenos de difusión y convección; y que a su vez, la contribución a la resistencia eléctrica total sea mínima.

Una vez seleccionado el separador adecuado se aplicará a la recuperación del estaño y del paladio presentes en los baños de activado en el siguiente Capítulo de la presente Tesis Doctoral.

3 TRANSPORTE DE MATERIA DEBIDO A LA MIGRACIÓN, CONVECCIÓN Y DIFUSIÓN

El transporte de materia a través de un separador poroso se debe a la difusión molecular a través de los poros, al flujo convectivo y a la migración iónica debido a la existencia de un campo eléctrico. La situación ideal es encontrar un separador que cumpla que el transporte debido a la migración iónica sea máximo, es decir, que la resistencia eléctrica del separador sea la menor posible. Pero a la vez el flujo de especies debido a la difusión molecular y a la convección debe de ser el mínimo posible, para evitar que, en nuestro caso, el Sn(II) presente en el compartimiento catódico pase al anódico, donde se oxidaría a Sn(IV), produciéndose una caída del rendimiento eléctrico del reactor.

El flujo molar de una especie, N_j , debido a la densidad corriente, i , que fluye a través del electrolito y del separador cerámico como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico externo viene dado por la siguiente relación:

$$N_j = t_j \cdot \frac{i}{F} \quad (V-1)$$

donde t_j representa el número de transporte de la especie j , que varía entre 0 y 1.

Los aniones son transportados hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo. Los números de transporte pueden ser calculados en función de la concentración de la especie, C_j , de su carga iónica, z_j , y de su movilidad, u_j , :

$$t_j = \frac{|z_j| \cdot C_j \cdot u_j}{\sum_j |z_j| \cdot C_j \cdot u_j} \quad (V-2)$$

donde la movilidad ($\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$) se halla tabulada para determinados iones y es función de la temperatura.

Para evaluar el transporte a través del separador debido a la migración iónica se emplean como unidades fundamentales la resistencia del separador, la conductividad eléctrica efectiva y el factor de conductividad.

La caída de potencial, $E_{\text{separador}}$, debida al paso de una corriente eléctrica a través de un separador poroso de espesor e formado por una matriz no conductora llena de un electrolito de conductividad κ viene dada por [1]:

$$E_{\text{separador}} = \frac{e \cdot i}{\kappa_{\text{ef}}} \quad (\text{V-3})$$

siendo κ_{ef} la conductividad eléctrica efectiva del separador ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$), i la densidad de corriente ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) y e el espesor del separador en la dirección de la corriente eléctrica (m).

En un separador poroso la conductividad efectiva del mismo, κ_{ef} , depende del electrolito que se encuentra en el interior de los poros del separador, así como de la porosidad, ε , y de la tortuosidad, β , del separador. En la práctica κ_{ef} se determina a partir de la medida de la caída de potencial a través del separador, provocada por una densidad de corriente, i , a partir de la expresión (V-3).

Con el fin de obtener una magnitud independiente de las propiedades de la disolución, se define un factor de conductividad, f_c , válido para cualquier tipo de separador:

$$f_c = \frac{\kappa_{\text{ef}}}{\kappa} \quad (\text{V-4})$$

siendo κ la conductividad del electrolito que llena los poros del separador ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$).

Además de la conductividad eléctrica efectiva de un separador, se suele utilizar la resistencia, R_S , del mismo, que se puede relacionar con el espesor, e , y con la conductividad eléctrica efectiva, κ_{ef} , de la siguiente forma:

$$R_S \cdot A = \frac{e}{\kappa_{ef}} \quad (V-5)$$

siendo A el área del separador perpendicular a las líneas de corriente eléctrica.

La conductividad eléctrica efectiva, κ_{ef} , de un separador saturado con el electrolito se puede predecir a partir del conocimiento de su permeabilidad hidrodinámica, p , y su radio hidráulico, m , a partir de la correlación de MacMullin [10]:

$$\frac{\kappa_{ef}}{\kappa} = \frac{p}{0.272 \cdot m^2} \quad (V-6)$$

siendo m el radio hidráulico, que se define como la porosidad, ε , dividida por la superficie específica del separador.

La permeabilidad hidrodinámica, p , de un fluido a través de un separador poroso sigue la Ley de Poiseuille y viene definida por la Ley de Kozeny-Carman [11]:

$$p = \frac{\varepsilon^3}{K \cdot A^2 \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (V-7)$$

siendo K una constante.

Por tanto, combinando las ecuaciones (V-6) y (V-7), se puede relacionar el factor de conductividad del separador con la porosidad del mismo, a través de la siguiente expresión:

$$f_c = \frac{\kappa_{ef}}{\kappa} = \frac{\varepsilon}{0.272 \cdot K \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (V-8)$$

Otras expresiones que describen la relación entre el factor de conductividad y la porosidad son la relación de Rayleigh, ecuación (V-9), y la relación de Bruggeman, ecuación (V-10), [12]:

$$f_c = \frac{\kappa_{ef}}{\kappa} = \frac{2 \cdot \varepsilon}{3 - \varepsilon} \quad (V-9)$$

$$f_c = \varepsilon^{3/2} \quad (V-10)$$

El transporte por **convección** puede ser forzado, por algún medio mecánico, o natural, debido a gradientes de temperatura, densidad o de presión. Para un separador poroso el flujo volumétrico de un electrolito es proporcional a la diferencia de presión hidrostática de acuerdo con la Ley de Darcy [1]:

$$N_V = p \cdot A \cdot \frac{P_1 - P_2}{\mu \cdot e} \quad (V-11)$$

donde N_V es el flujo volumétrico ($m^3 \cdot s^{-1}$), p es la permeabilidad hidrodinámica (m^2), P_1 y P_2 describen la diferencia de presiones ($N \cdot m^{-2}$), μ es la viscosidad hidrodinámica ($N \cdot s \cdot m^{-2}$), A el área del separador (m^2) y e el espesor del mismo (m).

El transporte por **difusión** se debe a la diferencia de concentración de las disoluciones que hay a ambos lados del separador. En un separador poroso, el flujo difusional de un componente j que pasa a través de dicho separador de espesor e , viene dado por la Ley de Fick [1, 10]:

$$N_j = -D_{eff} \cdot \frac{\Delta C_j}{e} \quad (V-12)$$

El coeficiente de difusión efectivo, D_{eff} , se debe determinar experimentalmente y depende de la porosidad del separador, ε , y de la tortuosidad de la estructura del poro, β , de acuerdo con la siguiente expresión:

$$D_{\text{eff}} = D \cdot \frac{\varepsilon}{\beta^2} \quad (\text{V-13})$$

donde D es el coeficiente de difusión en el medio homogéneo ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

3.1 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA EMPLEADA

En el reactor electroquímico de compartimentos separados por un separador cerámico, tiene lugar un proceso que involucra tanto procesos de electrólisis como de transferencia de materia a través de la separador. Dicho separador actúa como barrera física entre ambos compartimentos del reactor electroquímico.

Desde un punto de vista eléctrico y dado que el campo eléctrico es perpendicular al plano del separador, el sistema se puede considerar como una asociación de resistencias en serie [13]. Así pues, teniendo en cuenta la Ley de Ohm, la caída de potencial en la celda se puede describir como:

$$U = E_{\text{ánodo}} - E_{\text{cátodo}} + I \cdot R \quad (\text{V-14})$$

donde aparecen los potenciales de cátodo, $E_{\text{cátodo}}$, y ánodo, $E_{\text{ánodo}}$, que están relacionados con la velocidad de las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre los electrodos. Estos potenciales tienen en cuenta no sólo el potencial del electrodo dado por la ley de Nerst, sino también las sobretensiones asociadas a las reacciones que se están produciendo. La intensidad I se calcula a partir de la ley de Faraday, aunque normalmente en este tipo de ensayos viene impuesta, mientras que la resistencia R se determina para cada uno de los elementos del reactor [14]:

$$R = R_{ca} + R_{cc} + R_S \quad (V-15)$$

donde R_{ca} representa la resistencia de la disolución situada en el compartimiento anódico, R_{cc} la resistencia de la disolución del compartimiento catódico y R_S es la resistencia del separador cerámico.

El término $I \cdot R_S$ se denomina caída ohmica de potencial a través del separador, $E_{separador}$. Existen varios métodos para determinar la resistencia del separador. El método utilizado en este capítulo ha sido la colocación de electrodos de referencia a ambos lados del separador, a continuación se impone un pulso de intensidad, se mide la diferencia de potencial entre ambos puntos y se registra su evolución con el tiempo, es decir, se lleva a cabo una cronopotenciometría. Colocando diferentes electrodos de referencia a lo largo del reactor y actuando de esta manera, se pueden elaborar curvas potencial-intensidad de cada uno de los elementos que componen el reactor electroquímico. Para una intensidad dada, la distribución de potencial en el reactor electroquímico tiene la forma representada en la Figura V-3.

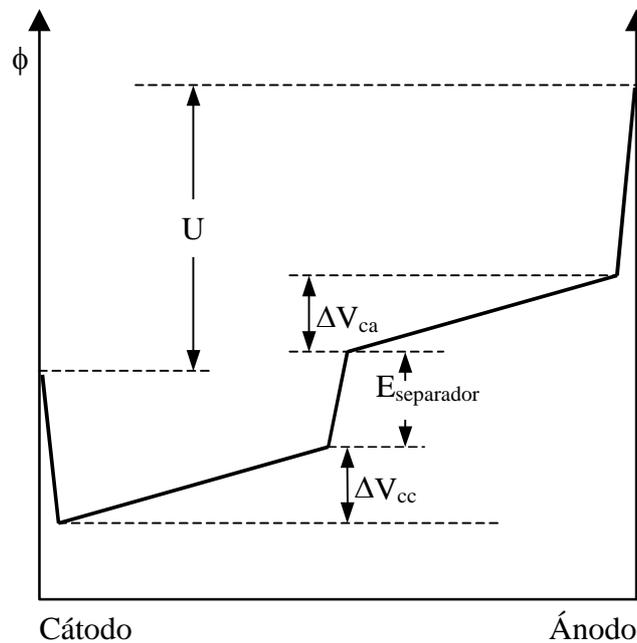


Figura V-3. Distribución de potencial en la celda de compartimentos separados.

Las resistencias R_{ca} , R_{cc} y R_S se pueden calcular a partir de la representación de ΔV_{ca} , ΔV_{cc} , y $E_{separador}$ frente a la intensidad, siempre y cuando la representación de la caída de potencial con respecto a la intensidad de como resultado una línea recta, mientras que los valores de ΔV_{ca} , ΔV_{cc} , y $E_{separador}$ se pueden determinar a partir de los valores de estado estacionario alcanzado como respuesta a un cambio en la intensidad aplicada.

En una *cronopotenciometría* se aplica una intensidad y se mide la evolución de la caída de potencial a través del separador con el tiempo. Esta técnica electroquímica permite el estudio de la dependencia con el tiempo del potencial de electrodo producido por una intensidad aplicada.

Cuando el electrodo es reemplazado por un separador, la diferencia estriba en que la caída de potencial total incluye no sólo la caída óhmica a través del separador, sino también las caídas de potencial óhmica y difusional debidas a la polarización por concentración [15].

El paso de una corriente eléctrica entre dos disoluciones separadas por un separador da lugar a una polarización por concentración en las proximidades del separador. En la capa límite de difusión, la polarización por concentración conduce al establecimiento de gradientes de concentración que dependen del tiempo antes de que se alcance el equilibrio dinámico en el nuevo estado estacionario [16].

Si bien la polarización de la interfase entre un separador y un electrolito diluido ha sido tratada ampliamente en el estado estacionario, la descripción del sistema disolución-separador-disolución ha sido menos estudiada en el estado no estacionario, por ejemplo inmediatamente después de la aplicación de la corriente. En este sentido, la cronopotenciometría, parece ser una de las técnicas más adecuadas.

La cronopotenciometría se ha convertido en una técnica común para observar la variación con el tiempo de la concentración en la interfase entre una disolución y un electrodo o un electrolito sólido. Cuando un electrolito está en contacto con un separador, los estudios que hay en bibliografía son menos numerosos. En este caso, la

cronopotenciometría se utiliza para comparar las propiedades de transporte de los separadores [17, 18], para comparar su heterogeneidad [19], para estudiar su ensuciamiento por moléculas orgánicas [20] o por incrustaciones de depósitos minerales [21], o bien para destacar la contribución de la conductividad de la superficie heterogénea del separador a la transferencia iónica, en el rango de intensidades superiores a la intensidad límite [22]. La cronopotenciometría también es adecuada para estudiar membranas con múltiples capas, especialmente membranas bipolares [23].

En el caso de un sistema compuesto por un separador situado entre dos disoluciones del mismo electrolito a igual concentración, el transporte de la corriente eléctrica provoca una disminución de la concentración del ion en la disolución que se diluye en la superficie del separador y un aumento en la otra parte donde se concentra [24]. En el caso de disoluciones diluidas bajo una densidad de corriente elevada y sin agitación, la concentración del ión puede alcanzar valores cercanos a cero en el compartimento de dilución.

Bajo control galvanostático, cuando se aplica un pulso de intensidad como el que se muestra en la Figura V-4 a), y con un retraso aproximado de 10^{-3} s para alcanzar un valor constante de intensidad, se produce un salto vertical de la diferencia de potencial a través del separador, $E_{\text{separador}}$, que corresponde a la caída óhmica, η_{Ω} , tal y como se muestra en la Figura V-4 b). Debido a que no tiene lugar un gradiente de concentraciones significativo en el seno del separador, la conductividad eléctrica del mismo permanece constante, y por tanto, la caída óhmica a través del separador se puede considerar constante. Entonces, se alcanza un “plateau” de potencial en pocos segundos y se puede evaluar un término denominado sobretensión total, η_T . Después de cortar la corriente, la sobretensión de concentración, η_C , se puede evaluar también a partir de los datos obtenidos, tal y como se puede observar en la Figura V-4 b).

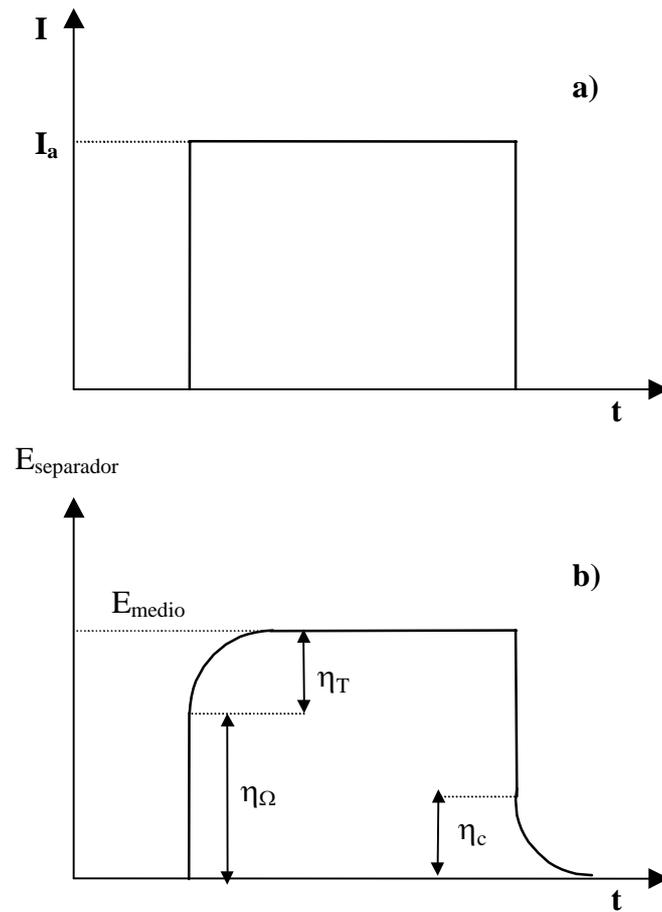


Figura V-4. Curva densidad de corriente en función del tiempo a); Curva resultante de caída de potencial a través de la separador en función del tiempo b).

Las respuestas Intensidad-Potencial del separador cerámico se pueden reconstruir a partir de los valores constantes de la caída de potencial cuando se alcanza el estado estacionario (E_{medio}).

4 CONDICIONES EXPERIMENTALES

4.1 MONTAJE EXPERIMENTAL

En la Figura V-5 se puede observar un esquema del montaje experimental empleado. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando un potenciostato/galvanostato modelo PJT 120-1 de Tacussel Electronique conectado a un sistema de adquisición de datos y a una celda provista de separador descrita por José L. Guiñón et al. [25].

La celda está compuesta por dos semiceldas simétricas, entre las cuales se sitúa el separador cerámico. Cuatro electrodos de referencia Ag/AgCl (Ref i en Figura V-5), situados dos en cada compartimiento, permiten obtener la distribución de potencial a través del reactor. Los electrodos numerados como Ref 2 y Ref 3, que se hallan inmersos en capilares Luggin, permiten determinar la caída de potencial a través del separador cerámico, y por tanto determinar su conductividad eléctrica efectiva.

Los ensayos se han llevado a cabo bajo control galvanostático. En cada uno de los compartimentos del reactor se dispone de un electrodo de platino de 0.5 cm^2 de superficie sobre los que se producen las reacciones electroquímicas. Uno de ellos actúa de electrodo de trabajo (WE) y otro desempeña las funciones de contraelectrodo (CE). La Figura V-6 muestra una vista general del montaje experimental con las conexiones de los diferentes electrodos al potenciostato, y en la Figura V-7 se puede observar con más detalle la celda y el separador cerámico, junto a los distintos electrodos.

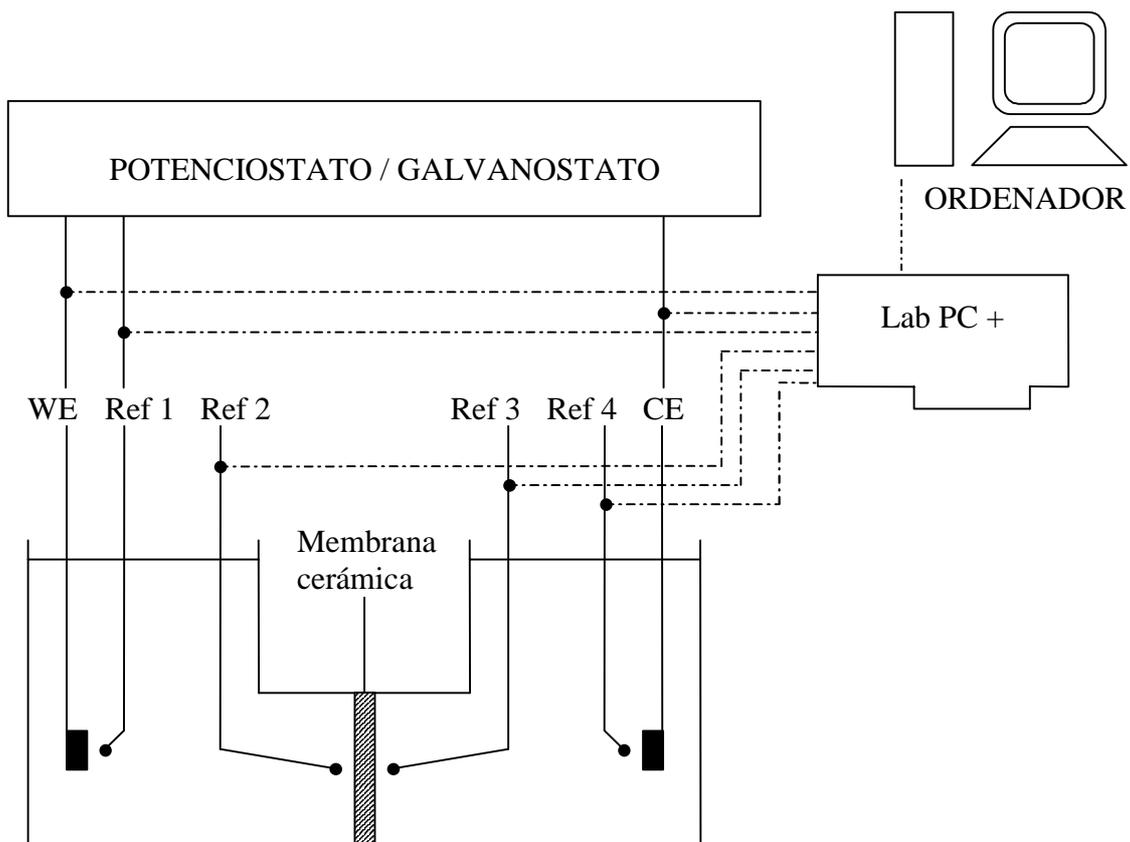


Figura V-5. Esquema del montaje experimental.

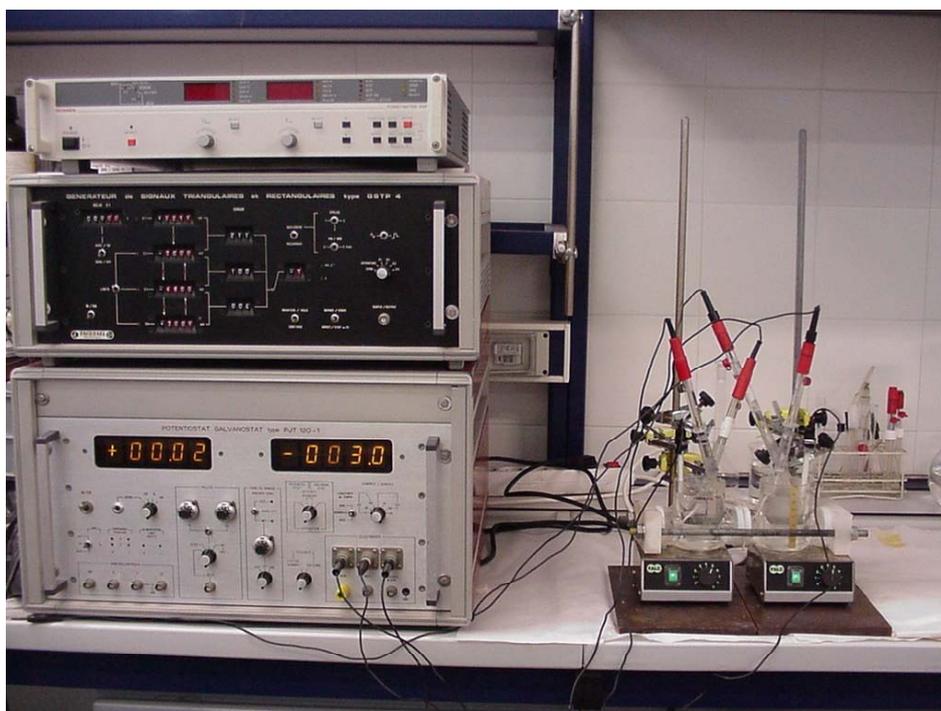


Figura V-6. Montaje experimental utilizado.



Figura V-7. Reactor de compartimentos separados.

El sistema de adquisición de datos está conectado a un ordenador. La tarjeta de adquisición de datos Lab PC+ de National Instruments se configura de modo diferencial para evitar que la toma de tierra de los distintos aparatos tenga influencia sobre la medida que se está adquiriendo. El programa creado en el entorno LabView V-6, permite la adquisición simultánea de la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo (CE - WE, en Figura V-5), del potencial de electrodo de trabajo, cátodo (WE - Ref 1, en Figura V-5), de la caída de potencial a través del separador (Ref 3 – Ref 2, en Figura V-5), de la caída de potencial en el compartimiento catódico (Ref 2 - Ref 1, en Figura V-5), de la caída de potencial en el compartimiento anódico (Ref 4 - Ref 3, en Figura V-5) y de la intensidad que pasa por el sistema. El interfaz de trabajo se muestra en la Figura V-8.



Figura V-8. Interfaz del programa de adquisición de datos.

Los experimentos realizados sobre la convección y la difusión a través de los separadores se han realizado con la misma celda electroquímica que la empleada para los experimentos sobre la migración iónica, y que se puede observar con mayor detalle en la Figura V-7. Los experimentos convectivos se han llevado a cabo con todos los separadores presentes en la Tabla V-1, mientras que los estudios sobre la difusión se han evaluado para el separador que presenta mejores propiedades desde el punto de vista la migración y la convección a su través.

4.2 CONDICIONES DE TRABAJO

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de los separadores cerámicos en relación a la migración de especies se ha recurrido a la técnica cronopotenciométrica, es decir, se ha aplicado un pulso de intensidad mediante el potencióstato/galvanostato, y se ha medido la respuesta del sistema con el tiempo en varios puntos. Esta respuesta se ha analizado en disoluciones de ácido clorhídrico de varias concentraciones en ausencia y en presencia de Sn(IV). En el primer caso, se ha evaluado el efecto de la composición, en función del contenido en almidón, y de la presión de fabricación de los separadores sobre la resistencia, la conductividad eléctrica efectiva y el factor de conductividad de

cada separador, utilizando como electrolito HCl en las condiciones de trabajo especificadas en la Tabla V-2.

Tabla V-2. Rango de intensidad aplicado en función de la concentración de HCl.

[HCl] (M)	INTENSIDADES APLICADAS (mA)
10^{-3}	0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5
10^{-2}	0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5
0.1	20, 30, 40 y 50
1	100, 200, 300 y 400

En el segundo caso, es decir, en los experimentos en presencia de Sn(IV), se ha estudiado el efecto de la concentración del estaño sobre el transporte de especies a través de los distintos separadores. Este efecto se ha evaluado para los dos valores mayores de concentración de ácido clorhídrico, 0.1M y 1M, puesto que dichos valores son similares a los que se dan en los baños reales de enjuague y en los baños agotados concentrados respectivamente. El rango de intensidades de trabajo se ha seleccionado de tal manera que la caída de potencial a través de la separador sea significativa y medible, y depende de la concentración de las disoluciones de trabajo, tal como se muestra en la Tabla V-3. En este apartado se estudia el efecto de la concentración del estaño y del medio, así como de la presión de fabricación y del contenido en almidón de cada separador, sobre el factor de conductividad para distintos valores de la intensidad aplicada.

Tabla V-3. Composición de las disoluciones e intensidades de trabajo aplicadas.

[HCl] (M)	[Sn ⁴⁺] (M)	I (mA)
0.1	5·10 ⁻⁴	20
	1·10 ⁻³	
	5·10 ⁻³	
	10 ⁻²	
	0.025	
	0.05	
	0.1	
1	5·10 ⁻³	100
	10 ⁻²	
	5·10 ⁻²	
	0.1	
	0.25	

En los experimentos sobre el transporte por convección se impone un gradiente de presión, creado por la diferencia de nivel de líquido entre ambos compartimentos de la celda electroquímica [26]. Para ello, se llena uno de los dos compartimentos del reactor con agua, mientras que el otro queda vacío, midiéndose la variación de volumen de uno de los dos compartimentos con el tiempo hasta que ambos niveles de líquido se igualan.

En los experimentos sobre el transporte por difusión se impone un gradiente de concentración de Sn(IV), para ello, en uno de los compartimentos se introducen las disoluciones de Sn(IV) en HCl presentes en la Tabla V-3 y el otro compartimento se llena con una disolución de HCl en la misma concentración, a continuación, se evalúa como disminuye la concentración del Sn(IV) en el compartimento en función del tiempo.

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En los experimentos para evaluar el transporte por migración se comienza trabajando con la disolución más diluida y en ausencia de estaño, es decir con la disolución 10^{-3}M HCl. Se llenan ambas semiceldas del reactor electroquímico con la disolución de trabajo, con el objeto de minimizar el efecto del transporte por difusión a través de la membrana. A continuación se limpia el separador mediante la imposición de corriente eléctrica durante aproximadamente 4 o 5 horas. Una vez finalizada la limpieza, se cambia la disolución por otra nueva de la misma concentración, y se deja el separador estabilizándose en ella durante 24 horas. Pasado este tiempo, se vacían las semiceldas, se vuelven a llenar con una disolución de la misma concentración, se montan los electrodos, se conecta el potenciostato/galvanostato y el sistema de medida, según el esquema de la Figura V-5, y se realizan los ensayos cronopotenciométricos, aplicando pulsos de intensidad de 100 segundos, en la forma que se muestra en la Figura V-9, y registrando la evolución del potencial con el tiempo en distintos puntos del reactor tal como se muestra en la Figura V-5.

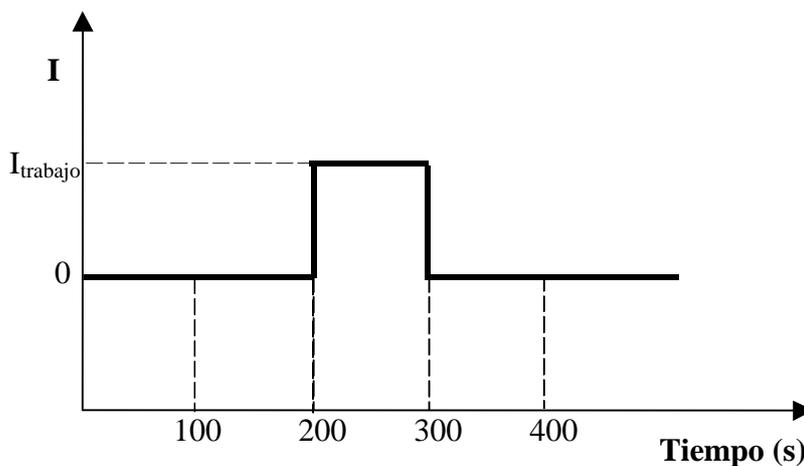


Figura V-9. Pulso de intensidad durante los estudios cronopotenciométricos.

Las experiencias se realizan aplicando los pulsos de intensidad de menor a mayor valor de intensidad. Una vez obtenidos los cronopotenciogramas para todas las intensidades de trabajo, se repite el mismo procedimiento para las demás disoluciones en rango creciente de concentración de HCl y en ausencia de Sn(IV).

A continuación se lleva a cabo el mismo procedimiento para las disoluciones que tienen Sn(IV), comenzando por la disolución más diluida y la intensidad más baja, y terminando con la disolución más concentrada y la intensidad mayor.

Para estudiar el transporte por convección se llena de agua uno de los dos compartimentos de la celda electroquímica, se pone el cronómetro a cero, y a partir de este momento se toman datos de cómo disminuye la altura de líquido en este compartimiento en función del tiempo hasta que el nivel de líquido en ambos compartimentos se iguala.

En los experimentos sobre el transporte por difusión se mide el paso del Sn(IV) a través del separador debido a la diferencia de concentración entre ambos compartimentos del reactor electroquímico. En cada experiencia se coloca en uno de los compartimentos las disoluciones cuya composición se muestra en la Tabla V-3 y en el otro compartimiento una disolución de HCl de la misma concentración. A continuación se van extrayendo muestras del compartimiento que contiene la disolución de estaño en función del tiempo, para ver como disminuye la concentración del Sn(IV) en dicho compartimiento. Estas muestras extraídas son analizadas mediante polarografía diferencial de impulsos utilizando la técnica puesta a punto en la presente Tesis y que se presenta en el Capítulo III. El experimento finaliza cuando se igualan las concentraciones del Sn(IV) en ambos compartimentos o cuando después de un tiempo lo suficientemente grande no hay cambio de concentración.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 TRANSPORTE DE MATERIA POR MIGRACIÓN

Una vez aplicados los pulsos de intensidad como los que se muestran en la Figura V-9 con las intensidades de trabajo recogidas en la Tabla V-2 y en la Tabla V-3 mediante el sistema de adquisición de datos se registró continuamente y con una velocidad de adquisición de datos de 4 medidas por segundo, la caída de potencial de celda, U (CE - WE), el potencial de electrodo de trabajo (WE - Ref 1), la caída de potencial a través de la separador (Ref 3 - Ref 2), la caída de potencial del compartimiento catódico (Ref 2 - Ref 1), la caída de potencial del compartimiento anódico (Ref 4 - Ref 3) y la intensidad I .

En la Figura V-10 se representa la caída de potencial de celda, el potencial del electrodo de trabajo y la caída de potencial a través del separador en función del tiempo cuando se aplica un pulso de intensidad de 0.4 A en el separador S-0-250. Tomando el valor medio de potencial que se alcanza para cada pulso de intensidad se puede construir las curvas potencial-intensidad para cada componente del reactor: potencial de electrodo, potencial del separador, caída de potencial de cada uno de los compartimentos y caída de potencial total. De este modo en la Figura V-11 se representan las curvas E vs. I de cada uno de estos elementos para el separador S-20-250 cuando se trabaja a una concentración de 10^{-2} M HCl.

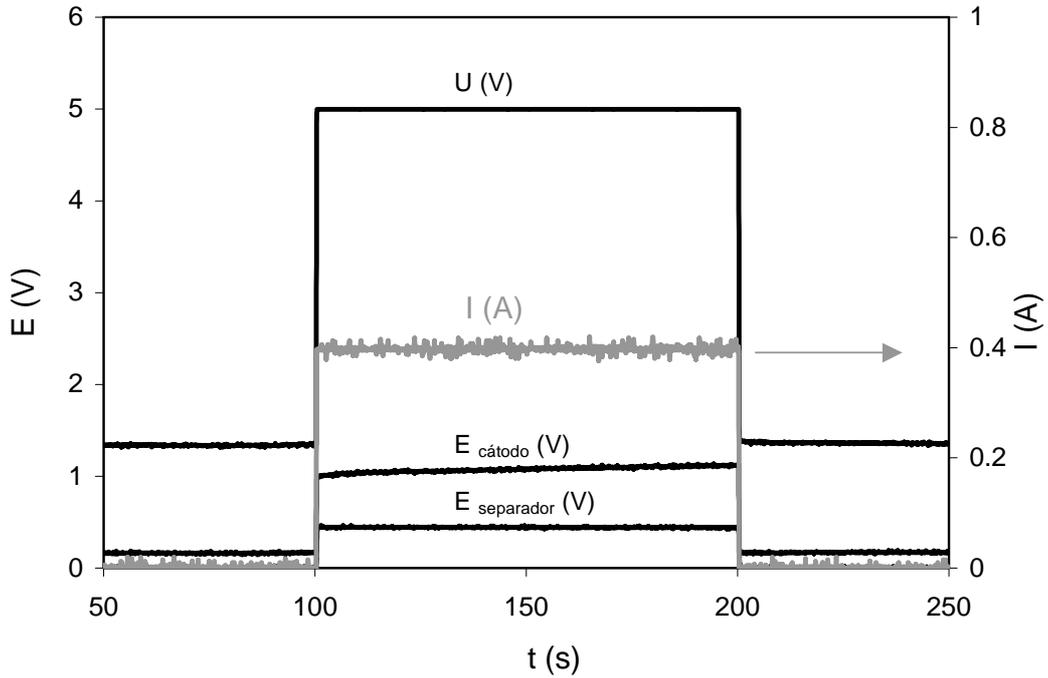


Figura V-10. Cronopotenciograma obtenido para el separador S-0-250 a una intensidad de 0.4 A. $[\text{HCl}] = 1\text{M}$.

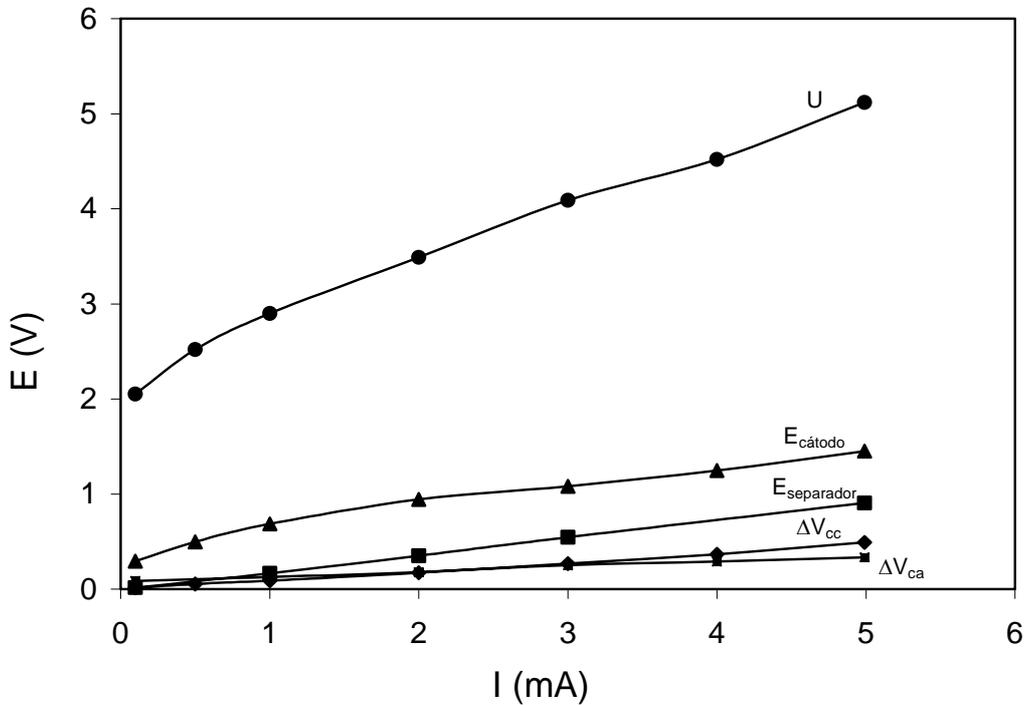


Figura V-11. Valores de la caída de potencial en los distintos puntos del reactor electroquímico para el separador S-20-250. $[\text{HCl}] = 10^{-2}\text{M}$.

En la Figura V-11 se observa como la caída de potencial a través del separador, $E_{\text{separador}}$, y las caídas de potenciales del compartimiento catódico, ΔV_{cc} , y anódico, ΔV_{ca} , siguen una tendencia lineal. Por otro lado, la representación de la caída de potencial de celda, U , y de la caída de potencial en el cátodo, $E_{\text{cátodo}}$, muestran una primera zona con un aumento exponencial de potencial frente a la intensidad, seguida de otra zona en la que dicho aumento se comporta de manera lineal. Esta diferencia de comportamiento entre el potencial de electrodo y el del separador o los compartimentos se debe a las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la superficie del electrodo. Por otro lado se observa que la caída de potencial a través del separador es aproximadamente el doble que la de los compartimentos, y la mitad que la caída de potencial del cátodo.

Desde el punto de vista del estudio y caracterización de los separadores cerámicos, sólo se va a considerar el cronopotenciograma correspondiente a la caída de potencial a través del separador, (Ref 3 – Ref 2, en Figura V-5). En la Figura V-12 se muestra un ejemplo de cronopotenciograma de la caída de potencial a través del separador S-0-250 cuando se aplica un pulso de intensidad de 50 mA para una disolución 10^{-3}M de Sn(IV) en 0.1M HCl.

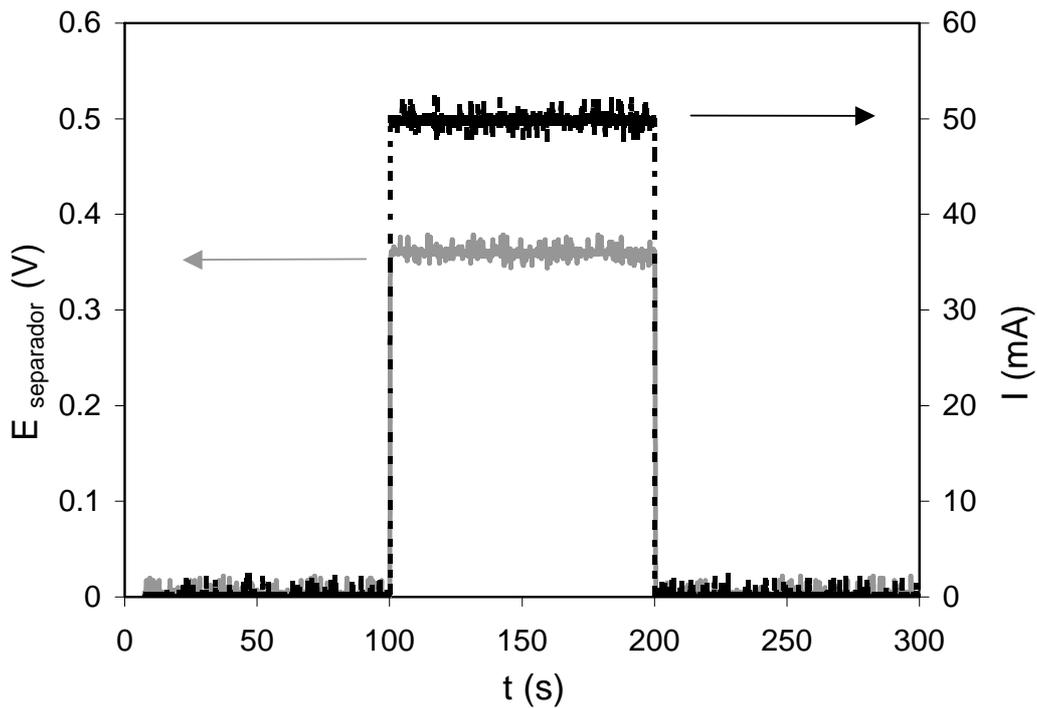


Figura V-12. Cronopotenciograma del separador S-0-250 para una disolución 10^{-3} M Sn(IV) en 0.1M HCl.

El comportamiento del separador S-0-250 es similar a un sistema lineal como el mostrado por el esquema de la Figura V-4 b). Las oscilaciones presentes se deben al ruido asociado a las medidas de potencial [22]. Puede observarse que el sistema responde rápidamente sin retraso con respecto al pulso de intensidad y la variación de potencial observada se debe fundamentalmente a la caída óhmica del separador, η_{Ω} , siendo despreciable la sobretensión de concentración, η_C , en estas condiciones. Los cronopotenciogramas del resto de los separadores estudiados, independientemente de que exista estaño o no en la disolución, tienen la misma forma que el obtenido para el separador S-0-250 en la Figura V-12.

Representando el potencial medio del separador, E_{medio} , frente a la intensidad aplicada para todas las disoluciones de trabajo y para todos los separadores, se obtienen líneas rectas como las que se muestran en la Figura V-13 y en la Figura V-14 para los separadores fabricados en ausencia de almidón, a diferentes presiones y concentraciones de HCl de 10^{-2} M y 10^{-3} M respectivamente. En estas Figuras se presentan también los resultados correspondientes al separador comercial C-0-250. Calculando la pendiente

del ajuste por regresión lineal de dichos datos experimentales se obtiene el valor de la resistencia media de cada separador (R_{media}) para una concentración del medio determinada.

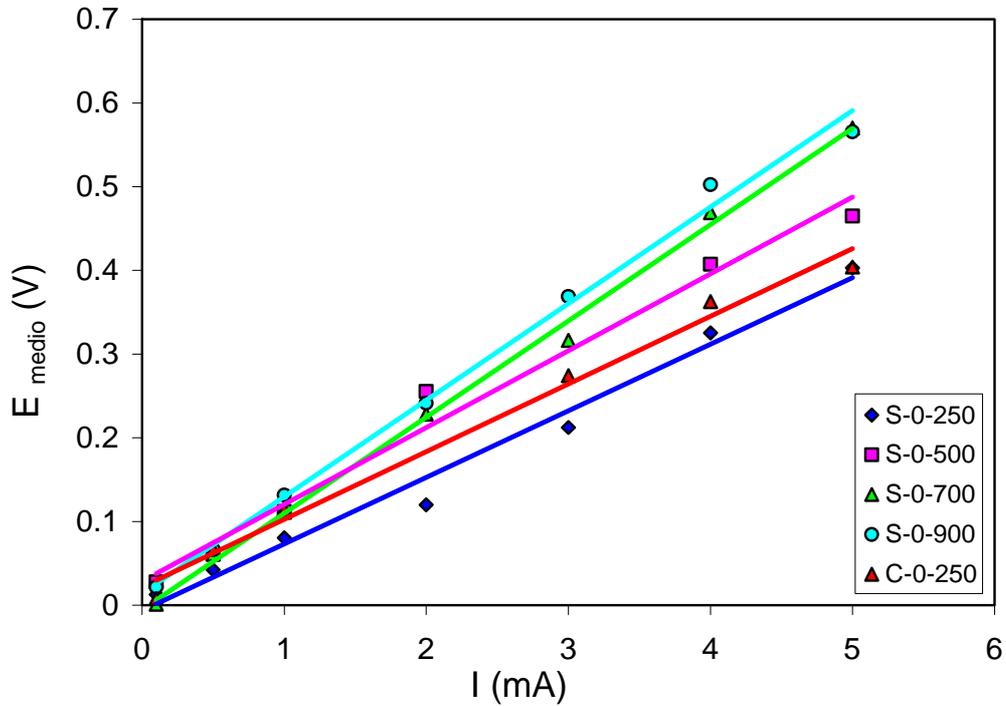


Figura V-13. Caída de potencial en los separadores en función de la intensidad de corriente aplicada. $[HCl] = 10^{-2}M$.

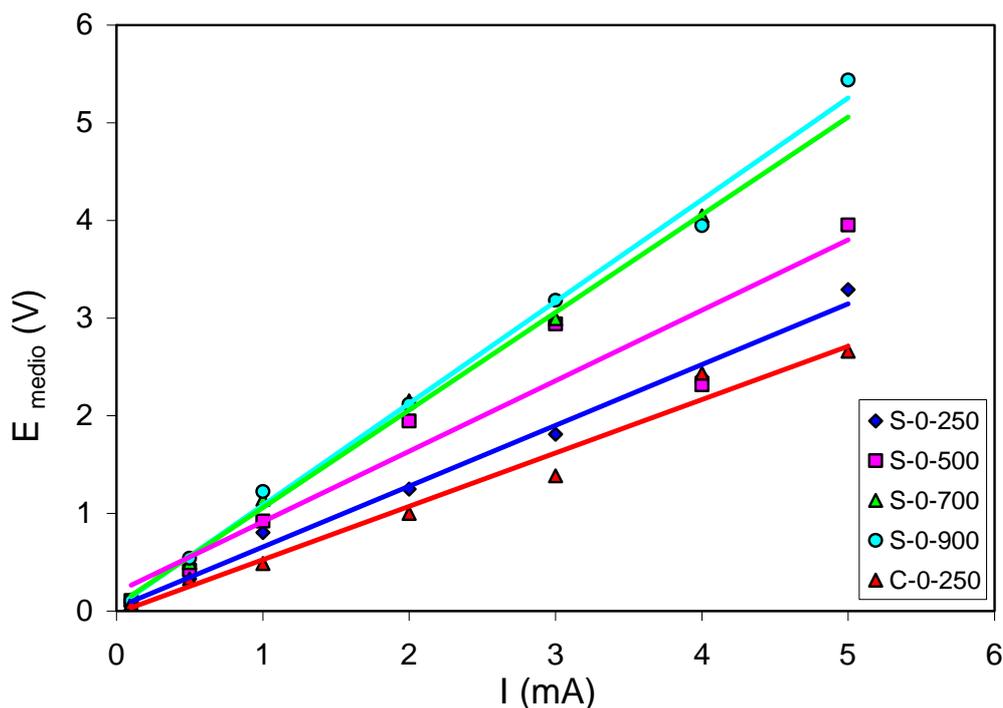


Figura V-14. Caída de potencial en los separadores en función de la intensidad de corriente aplicada. $[HCl] = 10^{-3}M$.

Puede comprobarse que los separadores representados se comportan de manera similar, cumpliéndose la Ley de Ohm en todos los casos. Además, el comportamiento de los separadores es similar para las dos concentraciones estudiadas. Dado que la diferencia de potencial a través del separador es proporcional a la intensidad, y no se observa ningún "plateau" de potencial, se puede concluir que no se produce polarización por concentración en el separador, y por consiguiente, su resistencia se puede calcular a partir de la pendiente resultante del ajuste lineal de los puntos experimentales. Operar a intensidades inferiores a la zona de intensidad límite es importante en los procesos electrolíticos, para minimizar el voltaje requerido, maximizar los rendimientos eléctricos obtenidos y evitar así los problemas asociados con la polarización por concentración en los separadores. Estos problemas debidos a la polarización por concentración son típicos de las membranas de intercambio iónico, y se traducen en un progresivo ensuciamiento de las mismas.

Comparando la Figura V-13 y la Figura V-14 se puede extraer la conclusión de que a medida que disminuye la concentración del medio aumenta la caída de potencial a través del separador en la misma proporción en que aumenta la concentración, ya que la conductividad eléctrica del separador cerámico se debe a la disolución que llena los poros de dicho separador.

Independientemente de la concentración de la disolución, cuanto mayor es la presión de fabricación del separador mayor es la caída de potencial obtenida, debido a que una mayor presión de fabricación se traduce en una menor porosidad del separador y en un diámetro medio de poro también menor, tal como se puede comprobar en la Tabla V-1. Por tanto, conforme aumenta la presión de fabricación la fracción de volumen del separador ocupado por la disolución es menor, la caída de potencial para una intensidad de trabajo es mayor y la conductividad eléctrica efectiva del separador será menor. El efecto de la presión de fabricación sobre la caída de potencial a través del separador es el mismo para los separadores con diferente contenido en almidón.

En la Figura V-15 y en la Figura V-16 se representa el potencial medio del separador, E_{medio} , en función de la intensidad aplicada para las concentraciones de ácido clorhídrico de 10^{-2}M y 10^{-3}M respectivamente. En este caso se estudia el efecto de la composición del separador, en función de su contenido en almidón, sobre la caída de potencial a través del separador cuando la presión de fabricación es de $250 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Puede observarse que todos los separadores representados cumplen la Ley de Ohm. Por tanto, la resistencia se puede calcular a partir de la pendiente resultante del ajuste lineal de los puntos experimentales para cada separador. Para las otras disoluciones de HCl estudiadas el potencial medio del separador también sigue un comportamiento lineal frente a la intensidad aplicada.

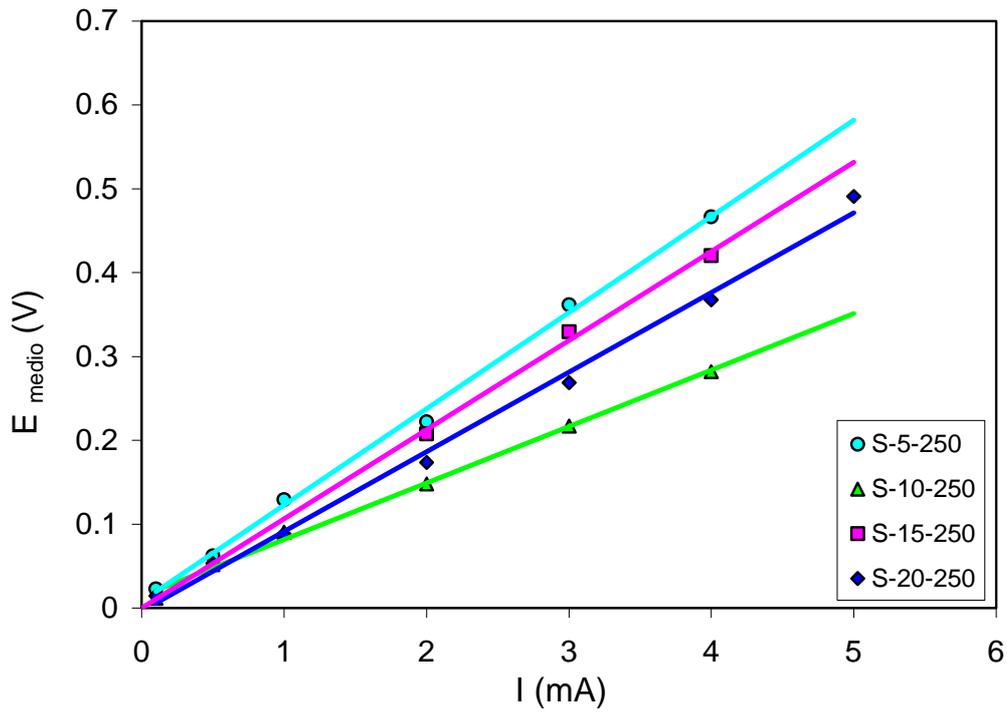


Figura V-15. Caída de potencial en los separadores en función de la intensidad de corriente aplicada. [HCl] = 10⁻²M.

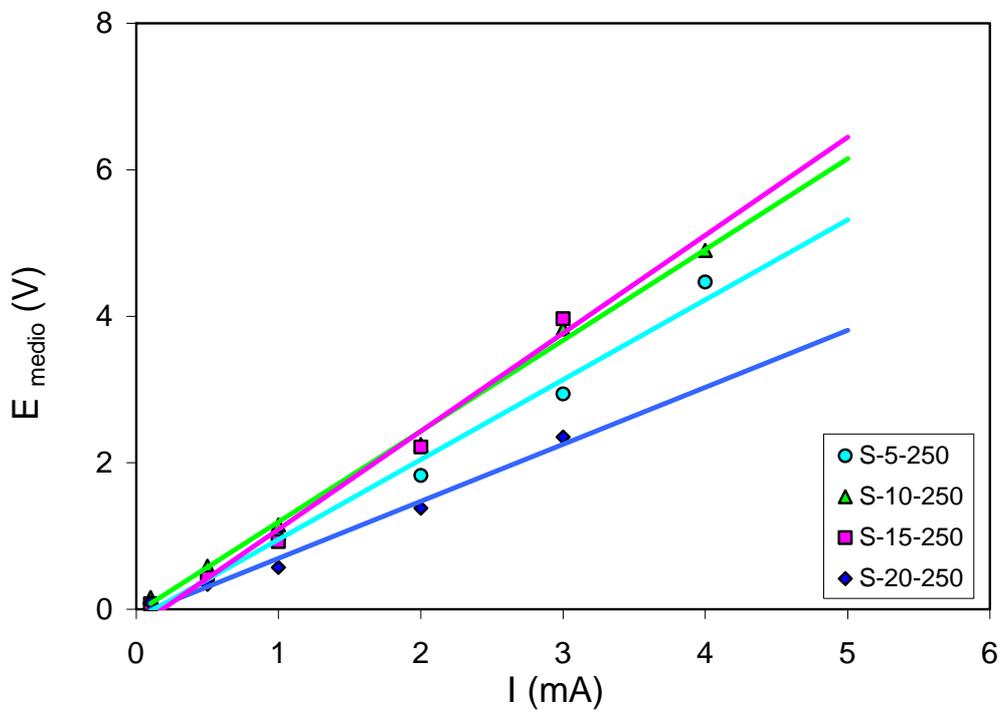


Figura V-16. Caída de potencial en los separadores en función de la intensidad de corriente aplicada. [HCl] = 10⁻³M.

Independientemente de la concentración de la disolución y de la presión de fabricación, cuanto mayor es el contenido en almidón mayor es la porosidad del separador y el diámetro medio de poro, como puede comprobarse en la Tabla V-1. Por tanto, conforme aumenta el contenido en almidón, la fracción de volumen del separador ocupado por la disolución es mayor y la conductividad eléctrica efectiva del separador debería ser mayor, o la caída de potencial a través del separador para una intensidad de trabajo debería ser menor. Sin embargo esto no se cumple para ninguna de las concentraciones de ácido clorhídrico estudiadas, debido probablemente al efecto que tiene el contenido en almidón sobre la distribución del tamaño de poro, que hace que sea menos uniforme que en ausencia de almidón (ver Figura V-2). Las diferencias observadas en E_{medio} se pueden deber también a que el espesor de cada separador es diferente, por eso es conveniente trabajar con la conductividad efectiva del separador, κ_{ef} .

La conductividad eléctrica efectiva, κ_{ef} , de un separador poroso lleno de un electrolito de conductividad, κ , se puede determinar a partir del valor de la resistencia del separador si se conoce su superficie efectiva, A , y su espesor, e , de acuerdo con la ecuación (V-5). Sin embargo, para obtener una magnitud independiente de la disolución que dependa de las características estructurales del separador, como son la porosidad, ε , y el diámetro medio de poro, d_p , se trabaja con el factor de conductividad, f_c [1, 10], que se calcula de acuerdo con la ecuación (V-4).

Por tanto, de la pendiente de la representación de E_{medio} vs. I se puede calcular la resistencia media de cada separador, R_{media} , la conductividad eléctrica efectiva y el factor de conductividad para las concentraciones de trabajo y para todos los separadores estudiados. Los resultados obtenidos se muestran a continuación para las disoluciones en presencia y en ausencia de estaño.

5.1.1 EXPERIENCIAS LLEVADAS A CABO EN AUSENCIA DE ESTAÑO

En este apartado se presentan los resultados relativos al factor de conductividad para los distintos separadores cuando se trabaja con disoluciones de HCl de distintas concentraciones y en ausencia de estaño.

En estas condiciones, la corriente eléctrica sólo puede ser transportada por los iones H^+ y Cl^- . Al tratarse de un electrolito binario y teniendo en cuenta la condición de electroneutralidad, que debe de cumplirse en el seno de la disolución y en los poros del separador, los dos iones no pueden moverse de forma independiente y el electrolito se comporta como si se tratara de una única especie. Por tanto el efecto de la concentración del HCl sobre la conductividad de la disolución, κ , y sobre la conductividad efectiva del separador, κ_{ef} , es el mismo y el factor de conductividad es independiente de la concentración de la disolución. Así pues, se puede considerar un factor de conductividad medio, f_c medio, para las cuatro disoluciones de ácido clorhídrico estudiadas.

En la Tabla V-4 se representan los valores obtenidos de la resistencia del separador, R_{media} , la conductividad eléctrica efectiva, κ_{ef} , y el factor de conductividad medio, f_c medio.

Tabla V-4. Resultados experimentales obtenidos para cada separador.

	[HCl] (M)	$R_{media} (\Omega)$				$\kappa_{ef} (S/cm)$				f_c medio
		$10^{-3}M$	$10^{-2}M$	0.1M	1M	$10^{-3}M$	$10^{-2}M$	0.1M	1M	
		SEPARADORES								
	S-0-250	630	80	7	1.03	$9.58 \cdot 10^{-5}$	$7.59 \cdot 10^{-4}$	$7.53 \cdot 10^{-3}$	$5.35 \cdot 10^{-2}$	0.212
	S-0-500	1007	88	10	1.16	$5.95 \cdot 10^{-5}$	$6.81 \cdot 10^{-4}$	$5.94 \cdot 10^{-3}$	$5.14 \cdot 10^{-2}$	0.169
	S-0-700	999	130	11	1.06	$5.73 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$5.02 \cdot 10^{-3}$	$5.41 \cdot 10^{-2}$	0.150
	S-0-900	1033	112	11	1.48	$5.49 \cdot 10^{-5}$	$5.08 \cdot 10^{-4}$	$4.90 \cdot 10^{-3}$	$3.77 \cdot 10^{-2}$	0.136
	C-0-250	574	74	5	1.03	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$8.16 \cdot 10^{-4}$	$7.72 \cdot 10^{-3}$	$5.40 \cdot 10^{-2}$	0.236
	S-5-250	1055	126	8.7	0.97	$5.97 \cdot 10^{-5}$	$4.99 \cdot 10^{-4}$	$7.25 \cdot 10^{-3}$	$6.50 \cdot 10^{-2}$	0.181
	S-5-500	1416	93	8.7	0.96	$4.36 \cdot 10^{-5}$	$6.63 \cdot 10^{-4}$	$7.04 \cdot 10^{-3}$	$6.35 \cdot 10^{-2}$	0.177
	S-10-250	1380	85	9.6	1.10	$4.63 \cdot 10^{-5}$	$7.52 \cdot 10^{-4}$	$6.66 \cdot 10^{-3}$	$5.80 \cdot 10^{-2}$	0.176
	S-10-500	753	101	9.5	1.01	$8.43 \cdot 10^{-5}$	$6.29 \cdot 10^{-4}$	$6.80 \cdot 10^{-3}$	$6.38 \cdot 10^{-2}$	0.200
	S-15-250	1612	139	8	0.85	$4.36 \cdot 10^{-5}$	$5.06 \cdot 10^{-4}$	$8.78 \cdot 10^{-3}$	$8.32 \cdot 10^{-2}$	0.198
	S-15-500	504	97	13.3	0.95	$1.29 \cdot 10^{-4}$	$6.69 \cdot 10^{-4}$	$4.90 \cdot 10^{-3}$	$6.84 \cdot 10^{-2}$	0.223
	S-20-250	788	95	10.1	1.06	$8.97 \cdot 10^{-5}$	$7.43 \cdot 10^{-4}$	$6.96 \cdot 10^{-3}$	$6.64 \cdot 10^{-2}$	0.214
	S-20-500	690	85	13.4	0.96	$9.79 \cdot 10^{-5}$	$7.95 \cdot 10^{-4}$	$5.04 \cdot 10^{-3}$	$7.03 \cdot 10^{-2}$	0.212

En la Figura V-17 se representa el efecto de la presión de fabricación del separador sobre el factor de conductividad medio para la familia de separadores correspondientes a 0% de almidón. El factor de conductividad disminuye con la presión de fabricación, ya que una mayor presión de fabricación se traduce en un menor diámetro medio de poro y en una menor porosidad del separador, y por tanto, en una menor conductividad eléctrica así como en un menor factor de conductividad.

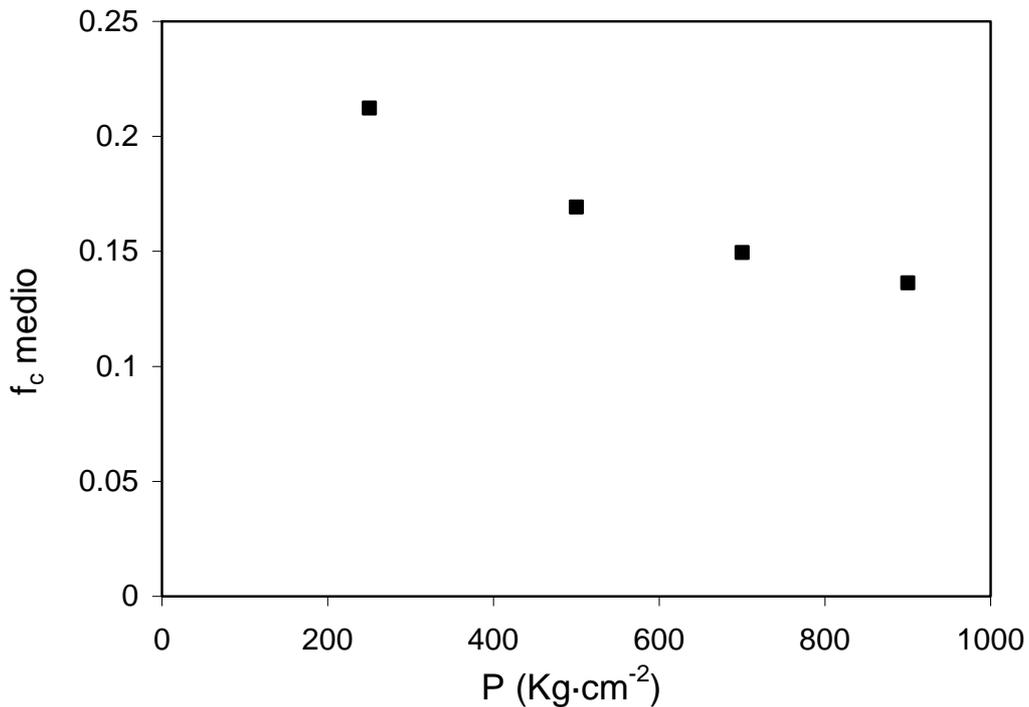


Figura V-17. Efecto de la presión de fabricación sobre el factor de conductividad medio para 0% almidón.

En la Figura V-18 se representa la variación del factor de conductividad medio con el contenido en almidón para las presiones de fabricación de 250 y 500 Kg·cm⁻². Puede comprobarse que f_c medio varía de forma diferente con el contenido en almidón para las dos presiones. Para la presión de 250 Kg·cm⁻², el factor de conductividad disminuye con el contenido en almidón, alcanza un valor mínimo para el 10% de almidón y luego aumenta. Sin embargo para la presión de 500 Kg·cm⁻², f_c medio aumenta continuamente hasta un contenido del 15% de almidón y disminuye para el 20% de almidón.

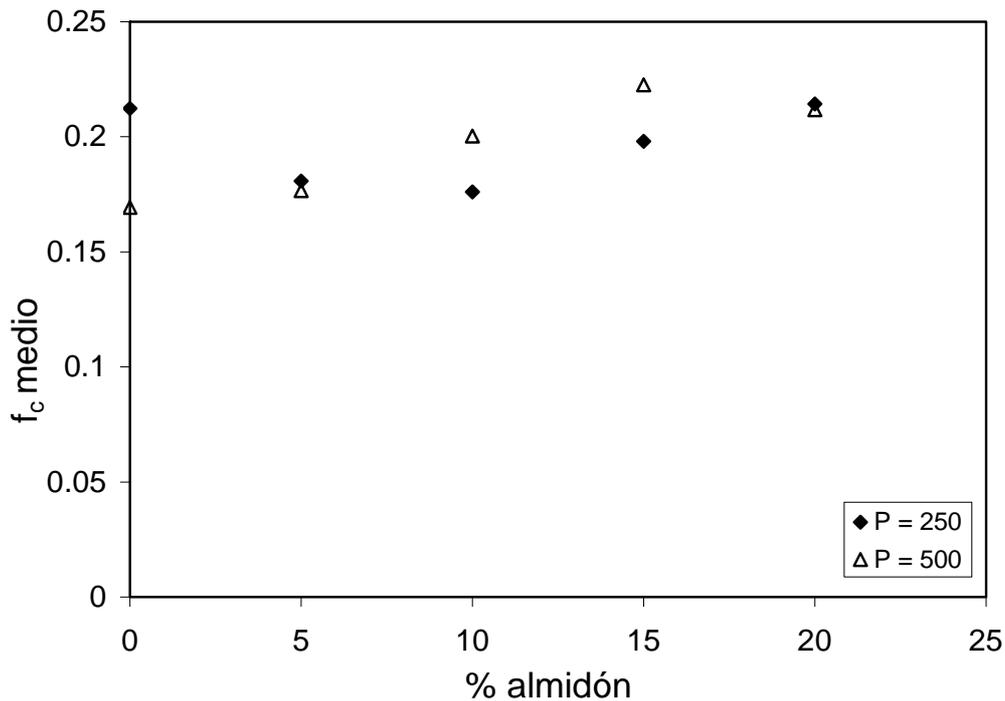


Figura V-18. Efecto del porcentaje de almidón sobre el factor de conductividad medio para 250 Kg/cm² y 500 Kg/cm².

El comportamiento observado en la Figura V-18 es diferente al que cabría esperar, ya que un aumento del contenido en almidón implica un aumento del tamaño de poro y de la porosidad a cualquier presión. Por tanto el aumento del contenido en almidón del separador debería contribuir al aumento de f_c medio. Este comportamiento anómalo podría deberse al efecto que el contenido en almidón tiene sobre la distribución porosimétrica de los separadores, la cual es menos uniforme conforme aumenta el contenido en almidón, tal como se observa en la Figura V-2. En esta Figura puede comprobarse que para un contenido en almidón del 20% y una presión de 250 Kg·cm⁻² (separador S-20-250) aunque el tamaño de poro medio es 0.68 μm, el tamaño mínimo y el máximo de poro varía respectivamente entre 0.3 μm y 2 μm. Esto mismo sucede para otros separadores con diferente contenido en almidón y podría explicar que en un momento dado, los poros pequeños tengan más efecto sobre el transporte de especies haciendo que el factor de conductividad sea menor al que correspondería para esa porosidad y ese tamaño de poro medio, dando lugar al mínimo observado en la Figura V-18.

En la Figura V-2 también se puede observar que para un determinado contenido en almidón, cuanto mayor es la presión, más uniforme es la distribución porosimétrica del separador, de ahí que para la presión de $500 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ el factor de conductividad aumente con el contenido en almidón salvo para el 20%, que disminuye debido de nuevo a que para este separador la distribución de tamaño de poro es menos uniforme de tal modo que los poros más pequeños tienen un mayor efecto sobre el transporte de especies a través del separador, haciendo que f_c sea menor de lo que cabría esperar para una determinada porosidad y un tamaño de poro medio.

Así, de los experimentos realizados en ausencia de estaño, se puede concluir que los separadores que presentan el comportamiento idóneo desde el punto de vista de la máxima conductividad efectiva y del máximo factor de conductividad para las concentraciones de HCl estudiadas son el S-0-250, el S-20-250 y el S-20-500. El hecho de añadir almidón a la matriz compuesta por alúmina y caolín no siempre mejora el factor de conductividad del separador, además de que conlleva una fragilización del separador, tanto mayor cuanto mayor es el contenido en almidón. Por tanto, el separador S-0-250 es más conveniente que el S-20-250, puesto que se obtienen resultados similares de conductividad efectiva en ambos, siendo mucho mayor la resistencia mecánica del primero al no contener almidón.

Por otra parte ante dos separadores cuyos resultados son similares, en términos de conductividad eléctrica efectiva y de factor de conductividad, y que han sido trabajados a diferentes presiones de fabricación, se elegirá aquel que requiera una menor presión para su manufactura, puesto que conformar separadores a bajas presiones es más fácil. Por tanto, entre el separador S-0-250 y el S-20-500, como con ambos se obtienen resultados similares, se seleccionará aquel cuya presión de fabricación sea menor, es decir, en este caso se seleccionará el separador S-0-250, porque además su contenido en almidón es menor. Además, comparando el comportamiento de este separador con el de un separador de composición similar a los que se utilizan a escala industrial, C-0-250, en la Tabla V-4 se puede observar que los parámetros obtenidos correspondientes a f_c y a κ_{ef} son bastante parecidos.

Analizando los resultados obtenidos del factor de conductividad para los diferentes separadores, se observa que f_c depende tanto de la porosidad como del diámetro medio de poro. Sin embargo, en la bibliografía sólo se contempla la dependencia del factor de conductividad con la porosidad, como se puede observar en las ecuaciones (V-8), (V-9) y (V-10). Para contemplar la dependencia de f_c medio tanto con ε como con dp , se ha llevado a cabo el ajuste de los datos experimentales a expresiones empíricas de la forma:

$$f_c = A \cdot dp^b \cdot \varepsilon^c \quad (V-16)$$

$$f_c = A \cdot dp^b \cdot \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^c \quad (V-17)$$

Las expresiones (V-16) y (V-17), que son similares a las que se encuentran en la bibliografía, incluyen el diámetro de poro. Realizando un ajuste de regresión lineal multivariable para las dos ecuaciones anteriores, la ecuación (V-16) es la que ha proporcionado un mejor ajuste. La Figura V-19 muestra la comparación de los datos experimentales de f_c medio, representados como puntos, respecto al ajuste de regresión lineal de dichos datos según la ecuación (V-16). La ecuación resultante de dicho ajuste viene dada por:

$$f_c \text{ medio} = 10^{-0.42} \cdot dp^{-0.27} \cdot \varepsilon^{1.6} \quad (V-18)$$

De la expresión (V-18) se deduce que el factor de conductividad depende en mayor medida de la porosidad que del diámetro medio de poro, puesto que el exponente que acompaña a ε tiene un valor mucho mayor, siendo además dicho exponente muy similar que se obtiene mediante la relación de Bruggeman [12] (ver ecuación (V-10)).

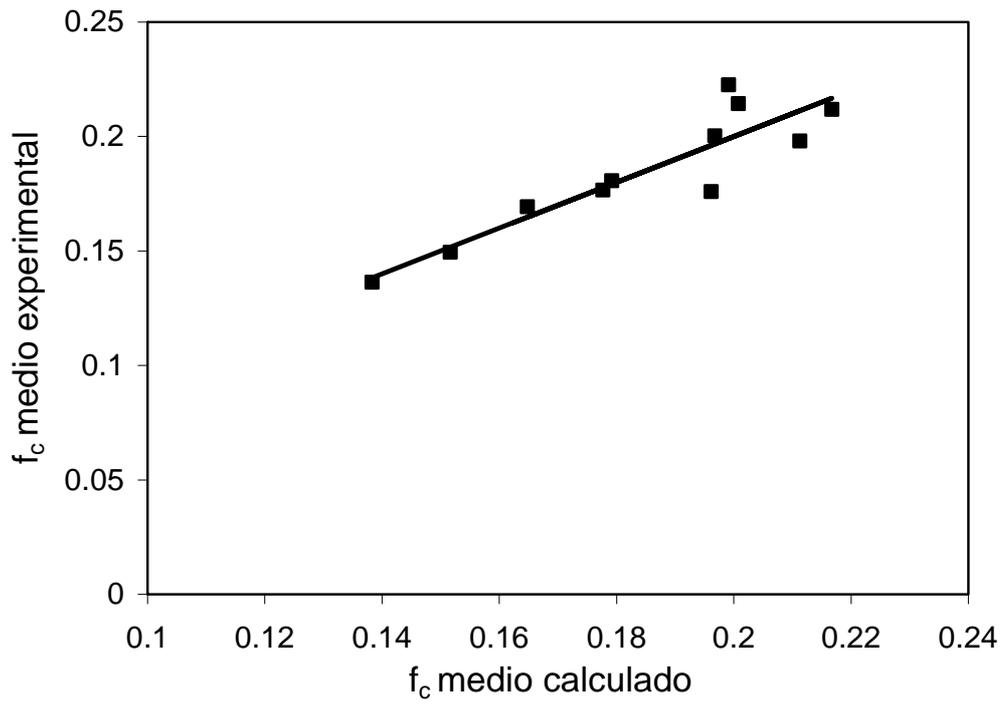


Figura V-19. Representación de f_c medio experimental y f_c medio calculado.

5.1.2 EXPERIENCIAS LLEVADAS A CABO EN PRESENCIA DE ESTAÑO

En este apartado se va a estudiar el efecto de la concentración del Sn(IV) en el transporte de especies por migración a través de la membrana. La resistencia que opone el separador cerámico al paso de corriente eléctrica depende de la resistencia al transporte de las especies cargadas a través de los poros del separador. Este transporte depende del tipo de especies iónicas presentes en la disolución, de su concentración, de la porosidad del separador, del tamaño de los poros, de la distribución de tamaño de los poros y de la tortuosidad. En este apartado se determina la resistencia, la conductividad eléctrica efectiva y el factor de conductividad de los distintos separadores en función de la concentración de Sn(IV).

La Figura V-20 muestra la influencia de la concentración del estaño sobre la caída de potencial a través del separador S-0-700 para una concentración de HCl de 0.1M y cuando se aplica un pulso de intensidad de 50 mA. En la Figura V-21 se observa el cronopotenciograma del mismo separador cuando la concentración de HCl es 1M y el pulso de intensidad es de 400 mA.

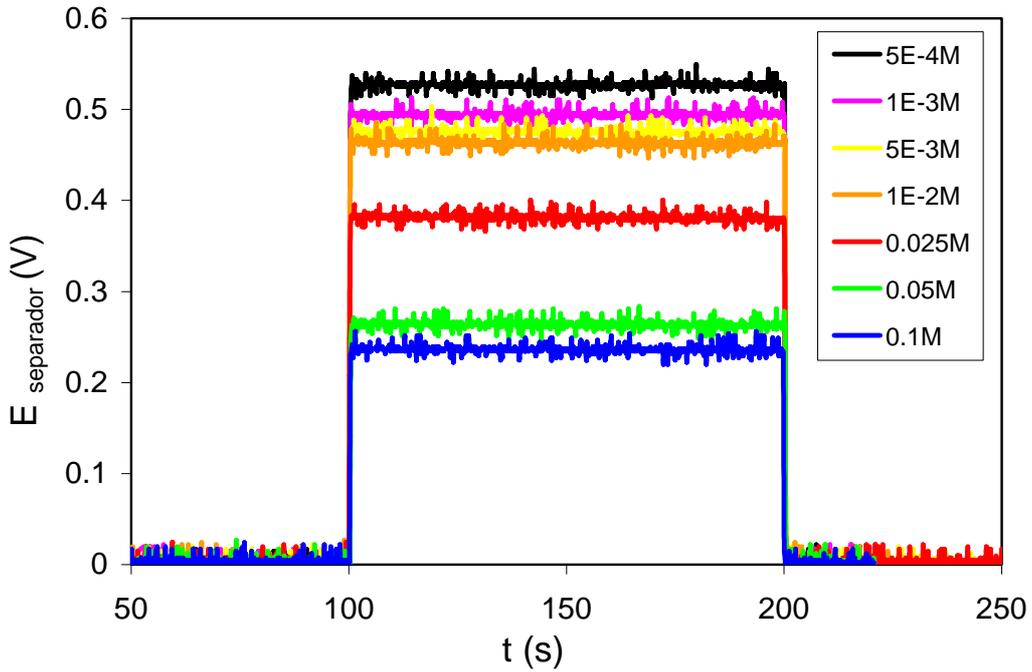


Figura V-20. Efecto de la concentración de estaño sobre la caída de potencial a través del separador S-0-700 para 0.1M HCl. $I = 50 \text{ mA}$.

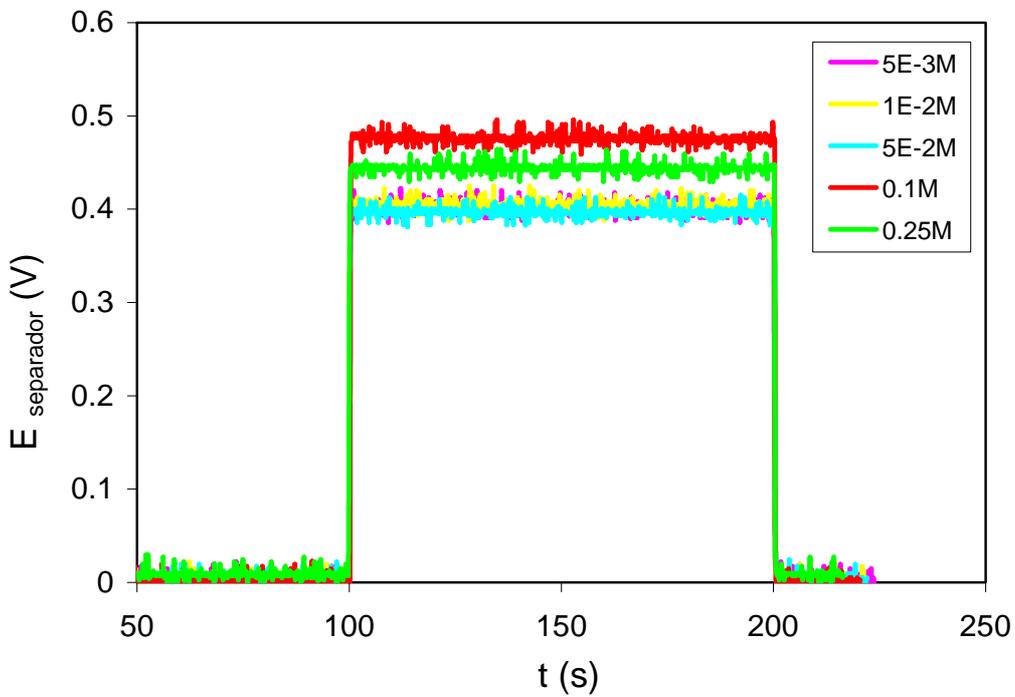


Figura V-21. Efecto de la concentración de estaño sobre la caída de potencial a través del separador S-0-700 para 1M HCl. $I = 400 \text{ mA}$.

Comparando la Figura V-20 y la Figura V-21 puede comprobarse que el efecto de la concentración de Sn(IV) sobre la caída de potencial en el separador no es el mismo para las dos concentraciones de HCl analizadas. Esta diferencia de comportamiento puede explicarse en función de las distintas especies complejas que se pueden formar entre los iones Cl^- y Sn^{4+} para cada una de las concentraciones de trabajo. En la Figura V-22 se representa el diagrama de distribución del Sn(IV) en función de la concentración de cloruro libre en disolución. Este diagrama se ha construido suponiendo un medio lo suficientemente ácido como para evitar la presencia de complejos hidroxilados de Sn(IV).

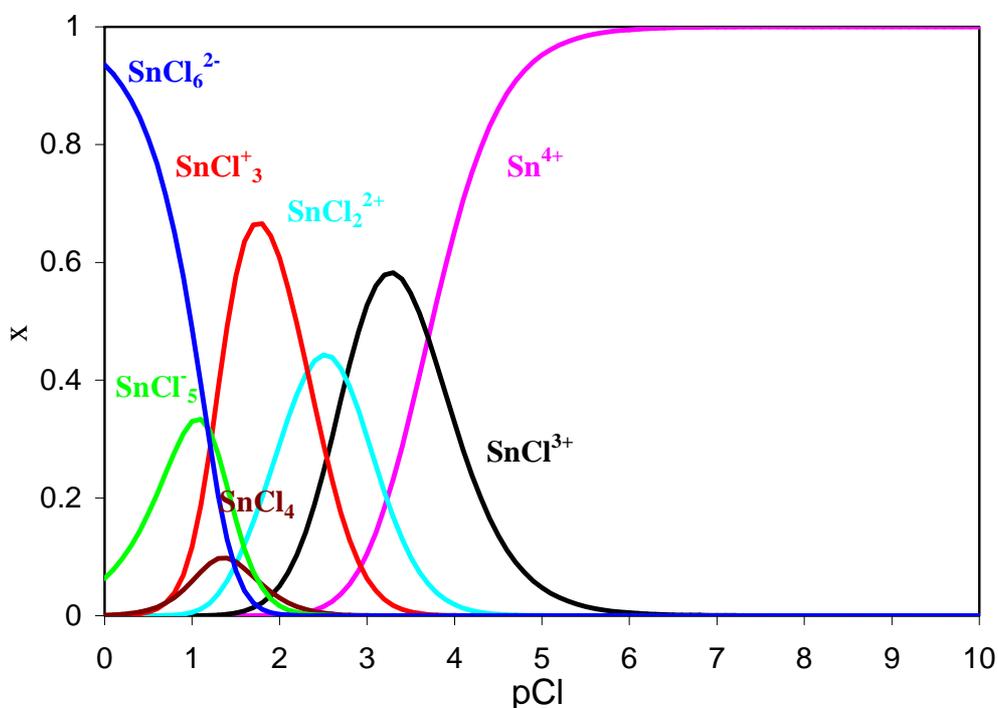
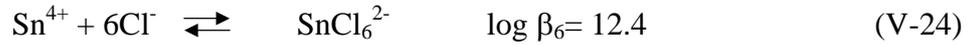
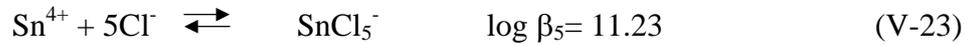
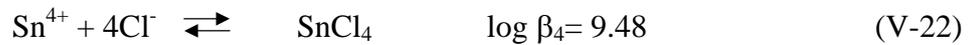
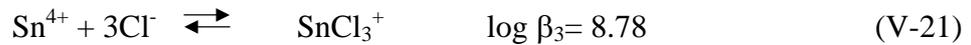
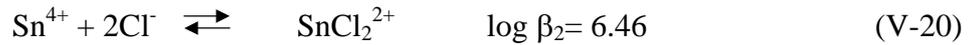
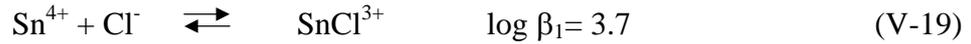


Figura V-22. Diagrama de distribución Sn(IV)-Cl.

Como se observa en la Figura V-22, el Sn(IV) y los iones Cl^- pueden formar complejos de diferente índice de coordinación, cuyas reacciones de formación así como las constantes de estabilidad asociadas se muestran a continuación [27]:



Con las ecuaciones correspondientes a los equilibrios de formación de los diferentes complejos, y el balance de materia correspondiente al Sn(IV) y el Cl⁻, que viene dado por las ecuaciones (V-25) y (V-26), se puede calcular la concentración de cada especie para cada una de las condiciones de trabajo.

$$[\text{Cl}^-]_0 = [\text{Cl}^-] + [\text{SnCl}^{3+}] + 2 \cdot [\text{SnCl}_2^{2+}] + 3 \cdot [\text{SnCl}_3^+] + 4 \cdot [\text{SnCl}_4] + 5 \cdot [\text{SnCl}_5^-] + 6 \cdot [\text{SnCl}_6^{2-}] \quad (\text{V-25})$$

$$[\text{Sn}^{4+}]_0 = [\text{Sn}^{4+}] + [\text{SnCl}^{3+}] + [\text{SnCl}_2^{2+}] + [\text{SnCl}_3^+] + [\text{SnCl}_4] + [\text{SnCl}_5^-] + [\text{SnCl}_6^{2-}] \quad (\text{V-26})$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones formado por los balances de materia y las ecuaciones correspondientes al equilibrio se puede obtener la concentración de cada especie en el equilibrio. En la Tabla V-5 se presenta la concentración de cada una de las especies presentes en el equilibrio para las concentraciones de HCl de 0.1M y 1M y las distintas concentraciones de Sn(IV) estudiadas. En esta Tabla también se incluye el valor del pCl⁻ correspondiente al equilibrio que se alcanza en cada caso, la conductividad de la disolución medida experimentalmente, κ , y la carga equivalente total de la disolución, calculada como el producto de la concentración de cada especie por su carga.

Tabla V-5. Concentración de cada uno de los complejos Sn(IV)-Cl formados a 0.1M y 1M HCl. Valor de κ y de la carga equivalente.

[Sn ⁴⁺] ₀ (M)	0.1M HCl							1M HCl				
	5·10 ⁻⁴	10 ⁻³	5·10 ⁻³	10 ⁻²	0.025	0.05	0.1	5·10 ⁻³	10 ⁻²	5·10 ⁻²	0.1	0.25
[Cl ⁻] (M)	9.9·10 ⁻²	1.0·10 ⁻¹	9.4·10 ⁻²	9.0·10 ⁻²	7.8·10 ⁻²	6.8·10 ⁻²	5.8·10 ⁻²	9.9·10 ⁻¹	9.8·10 ⁻¹	9.0·10 ⁻¹	8.1·10 ⁻¹	5.3·10 ⁻¹
[H ⁺] (M)	1.0·10 ⁻¹	1.0·10 ⁻¹	1.0·10 ⁻¹	1.0·10 ⁻¹	1.0·10 ⁻¹	1.0·10 ⁻¹	9.9·10 ⁻²	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
[Sn ⁴⁺] (M)	1.0·10 ⁻¹⁰	2.5·10 ⁻¹⁰	1.3·10 ⁻⁹	3.5·10 ⁻⁹	1.7·10 ⁻⁸	6.8·10 ⁻⁸	2.6·10 ⁻⁷	2.0·10 ⁻¹⁵	4.2·10 ⁻¹⁵	3.4·10 ⁻¹⁴	1.3·10 ⁻¹³	4.0·10 ⁻¹²
[SnCl ³⁺] (M)	5.1·10 ⁻⁸	1.2·10 ⁻⁷	6.2·10 ⁻⁷	1.6·10 ⁻⁶	6.6·10 ⁻⁶	2.3·10 ⁻⁵	7.7·10 ⁻⁵	9.8·10 ⁻¹²	2.1·10 ⁻¹¹	1.6·10 ⁻¹⁰	5.4·10 ⁻¹⁰	1.1·10 ⁻⁸
[SnCl ₂ ²⁺] (M)	3.2·10 ⁻⁶	7.7·10 ⁻⁶	3.7·10 ⁻⁵	8.8·10 ⁻⁵	3.3·10 ⁻⁴	9.8·10 ⁻⁴	2.8·10 ⁻³	6.1·10 ⁻⁹	1.3·10 ⁻⁸	8.8·10 ⁻⁸	2.7·10 ⁻⁷	3.6·10 ⁻⁶
[SnCl ₃ ⁺] (M)	6.3·10 ⁻⁵	6.5·10 ⁻⁴	7.0·10 ⁻⁴	1.6·10 ⁻³	5.1·10 ⁻³	1.3·10 ⁻²	3.3·10 ⁻²	1.2·10 ⁻⁶	2.5·10 ⁻⁶	1.6·10 ⁻⁵	4.4·10 ⁻⁵	3.8·10 ⁻⁴
[SnCl ₄] (M)	3.1·10 ⁻⁵	7.5·10 ⁻⁵	3.3·10 ⁻⁴	7.0·10 ⁻⁴	2.0·10 ⁻³	4.5·10 ⁻³	9.7·10 ⁻³	6.0·10 ⁻⁶	1.2·10 ⁻⁵	7.2·10 ⁻⁵	1.8·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻³
[SnCl ₅ ⁻] (M)	1.6·10 ⁻⁴	1.3·10 ⁻⁴	1.6·10 ⁻³	3.2·10 ⁻³	7.9·10 ⁻³	1.5·10 ⁻²	2.8·10 ⁻²	3.0·10 ⁻⁴	6.0·10 ⁻⁴	3.3·10 ⁻³	7.2·10 ⁻³	2.6·10 ⁻²
[SnCl ₆ ²⁻] (M)	2.5·10 ⁻⁴	1.3·10 ⁻⁴	2.4·10 ⁻³	4.5·10 ⁻³	9.8·10 ⁻³	1.6·10 ⁻²	2.6·10 ⁻²	4.7·10 ⁻³	9.4·10 ⁻³	4.7·10 ⁻²	9.3·10 ⁻²	2.2·10 ⁻¹
pCl ⁻	1.00	1.00	1.02	1.04	1.11	1.17	1.24	0.004	0.008	0.044	0.093	0.276
κ (S·cm ⁻¹)	3.3·10 ⁻²	3.6·10 ⁻²	4.0·10 ⁻²	4.8·10 ⁻²	6.3·10 ⁻²	8.0·10 ⁻²	1.1·10 ⁻¹	0.285	0.285	0.285	0.285	0.285
Carga equivalente	2.0·10 ⁻¹	2.0·10 ⁻¹	2.0·10 ⁻¹	2.0·10 ⁻¹	2.1·10 ⁻¹	2.3·10 ⁻¹	2.8·10 ⁻¹	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

Por otro lado, en la Figura V-23 y en la Figura V-24 se representa sobre el diagrama de distribución de especies mediante líneas verticales los puntos correspondientes al equilibrio para cada una de las concentraciones de Sn(IV) estudiadas a 0.1M y 1M de HCl respectivamente. En estas Figuras el color de cada línea vertical se corresponde con la concentración total de Sn(IV) presente en la leyenda de la Figura V-20 y la Figura V-21.

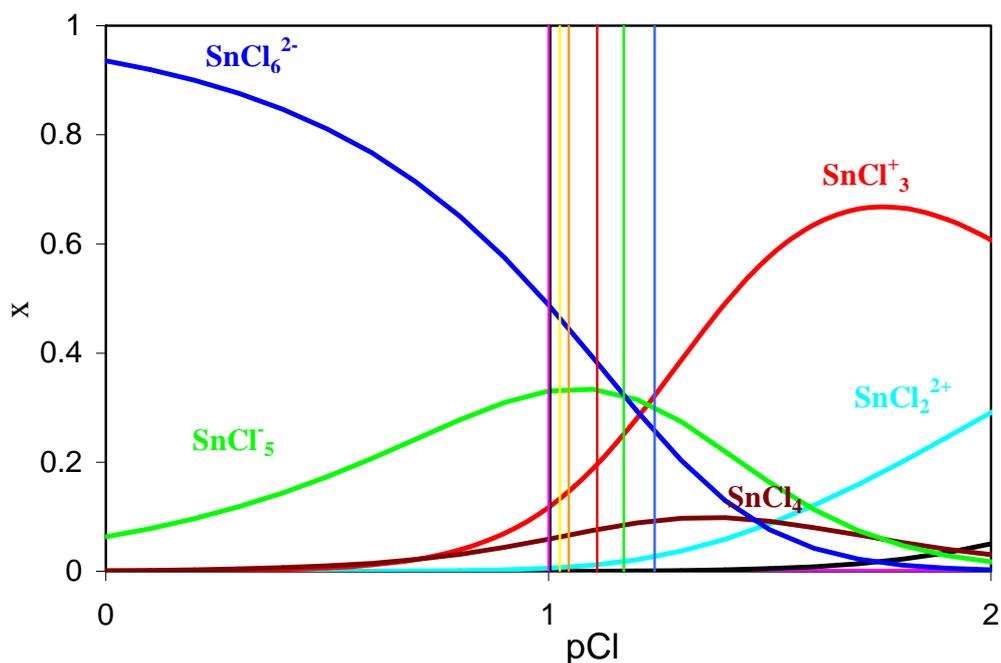


Figura V-23. Complejos Sn(IV)-Cl formados a 0.1M HCl y diferentes concentraciones de Sn(IV): a) $5 \cdot 10^{-4}$ M, b) $1 \cdot 10^{-3}$ M, c) $5 \cdot 10^{-3}$ M, d) $1 \cdot 10^{-2}$ M, e) 0.025M, f) 0.05M y g) 0.1M.

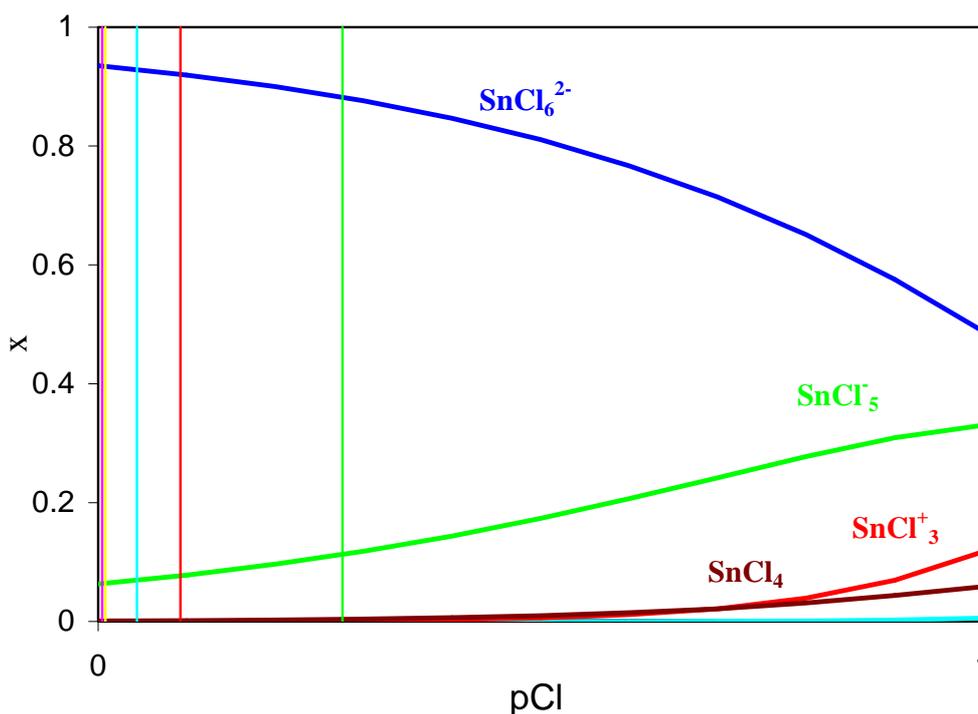


Figura V-24. Complejos Sn(IV)-Cl formados a 1M HCl y diferentes concentraciones de Sn(IV): a) $5 \cdot 10^{-3}$ M, b) 0.01M, c) 0.05M, d) 0.1M y e) 0.25M.

Analizando los resultados mostrados en la Tabla V-5 y la posición de los equilibrios que se alcanzan en cada caso, que se representan en la Figura V-23 y en la Figura V-24, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Para una determinada concentración de HCl, al aumentar la concentración de Sn(IV) el equilibrio se desplaza hacia valores de pCl⁻ mayores. Sin embargo, para una concentración de HCl de 1M, las únicas especies presentes en el equilibrio son Cl⁻, H⁺, SnCl₆²⁻ y SnCl₅⁻, mientras que para una concentración de HCl de 0.1M se forman también las especies SnCl₄, que es neutra, SnCl₃⁺ y en menor medida SnCl₂²⁺. Aparte de estas diferencias, en la Tabla V-5 puede comprobarse que para una concentración de HCl de 0.1M, la carga equivalente total aumenta con la concentración de Sn(IV) de la misma forma que lo hace la conductividad de la disolución medida experimentalmente, mientras que para una concentración de HCl de 1M, la carga equivalente total y la conductividad permanecen constantes. Por tanto, en este último caso aunque las distintas especies tengan movibilidades diferentes, la conductividad de la disolución varía

de la misma forma que lo hace la carga equivalente total y se debe fundamentalmente al HCl.

Estas diferencias pueden explicar el diferente comportamiento observado en la caída de potencial a través del separador, que se representa en la Figura V-20 y en la Figura V-21. Así para una concentración de HCl de 0.1M, el efecto de la concentración del Sn(IV) sobre la caída de potencial es mayor que para 1M de HCl debido a que la variación de la carga equivalente con la concentración de Sn(IV) también lo es. Además para 0.1M HCl, la caída de potencial disminuye conforme aumenta la concentración de Sn(IV) y las mayores disminuciones se obtienen para las mayores concentraciones de Sn(IV). Esto puede explicarse porque los mayores aumentos en la carga equivalente total y las mayores conductividades de la disolución se obtienen para las mayores concentraciones de Sn(IV).

Para una concentración de HCl de 1M, puede observarse en la Figura V-21 que la concentración de Sn(IV) tiene menos efecto sobre la caída de potencial que en el caso de la disolución de HCl 0.1M. Esto puede deberse a que la carga equivalente de la disolución y la conductividad permanecen constantes con la concentración de Sn(IV) a 1M HCl. En la Figura V-21 también se observa que la caída de potencial del separador disminuye conforme aumenta la concentración de Sn(IV), alcanza un mínimo y luego aumenta para la disolución más concentrada de Sn(IV). Este comportamiento puede explicarse también a partir de las especies presentes en el equilibrio. En este caso los puntos correspondientes al equilibrio se sitúan a la izquierda del diagrama de distribución, tal como puede apreciarse en la Figura V-24, y la conductividad de la disolución se debe fundamentalmente al HCl. El aumento en la caída de potencial obtenido para una concentración de Sn(IV) de 0.25M se debe a que en este caso aunque se mantiene el valor de la carga equivalente total, se produce una disminución importante en la concentración de los iones Cl^- y un aumento de la concentración de las especies SnCl_6^{2-} y SnCl_5^- . La menor movilidad de estas especies comparada con la de los iones Cl^- justificaría el comportamiento observado.

De la misma forma que se hizo en el apartado anterior en ausencia de Sn(IV), a partir del pulso de intensidad aplicado y de la caída de potencial media del separador, es posible determinar la resistencia del separador, R_{media} , su conductividad eléctrica efectiva, κ_{ef} , y el factor de conductividad, f_c , para todos los separadores y para todas las disoluciones empleadas. En la Tabla V-6 y en la Tabla V-7 se recogen respectivamente los valores obtenidos de la conductividad eléctrica efectiva y del factor de conductividad para cada separador y para las condiciones de trabajo especificadas en la Tabla V-3.

Tabla V-6. Resultados experimentales de κ_{ef} obtenidos para cada separador.

		0.1M HCl						1M HCl					
		$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	0.025	0.05	0.1	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$	0.1	0.25
SEPARADORES	S-0-250	$8.2 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-3}$	$8.9 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$5.7 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-2}$	$7.0 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-2}$	$5.8 \cdot 10^{-2}$
	S-0-500	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$8.1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-2}$	$5.1 \cdot 10^{-2}$	$5.2 \cdot 10^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{-2}$
	S-0-700	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$7.9 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$5.7 \cdot 10^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-2}$	$5.8 \cdot 10^{-2}$	$4.9 \cdot 10^{-2}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$
	S-0-900	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-2}$	$4.1 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$3.7 \cdot 10^{-2}$
	S-5-250	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$8.8 \cdot 10^{-3}$	$8.1 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-2}$	$5.8 \cdot 10^{-2}$	$6.5 \cdot 10^{-2}$	$6.5 \cdot 10^{-2}$	$5.9 \cdot 10^{-2}$
	S-5-500	$7.1 \cdot 10^{-3}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-2}$	$6.1 \cdot 10^{-2}$	$6.5 \cdot 10^{-2}$	$6.4 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-2}$
	S-10-250	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$6.7 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$	$6.3 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-2}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-2}$
	S-10-500	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-2}$	$7.3 \cdot 10^{-2}$	$7.2 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-2}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$
	S-15-250	$9.5 \cdot 10^{-3}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$8.0 \cdot 10^{-2}$	$9.0 \cdot 10^{-2}$	$8.6 \cdot 10^{-2}$	$9.1 \cdot 10^{-2}$	$6.9 \cdot 10^{-2}$
	S-15-500	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$6.3 \cdot 10^{-2}$	$7.0 \cdot 10^{-2}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-2}$
	S-20-250	$8.3 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-3}$	$8.6 \cdot 10^{-3}$	$9.4 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$7.0 \cdot 10^{-2}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$	$7.1 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-2}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$
	S-20-500	$5.7 \cdot 10^{-3}$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$4.1 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-2}$	$4.2 \cdot 10^{-2}$	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$3.6 \cdot 10^{-2}$

Tabla V-7. Resultados experimentales de f_c obtenidos para cada separador.

		0.1M HCl						1M HCl					
		$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	0.025	0.05	0.1	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$	0.1	0.25
SEPARADORES	S-0-250	0.231	0.218	0.222	0.229	0.208	0.208	0.218	0.201	0.238	0.244	0.210	0.205
	S-0-500	0.155	0.176	0.171	0.135	0.129	0.140	0.135	0.185	0.197	0.178	0.181	0.177
	S-0-700	0.155	0.164	0.154	0.132	0.126	0.162	0.127	0.201	0.191	0.203	0.172	0.184
	S-0-900	0.148	0.133	0.120	0.116	0.108	0.118	0.089	0.134	0.150	0.145	0.140	0.131
	S-5-250	0.204	0.247	0.202	0.173	0.179	0.175	0.231	0.233	0.205	0.228	0.228	0.207
	S-5-500	0.201	0.205	0.207	0.190	0.165	0.207	0.188	0.195	0.215	0.226	0.224	0.209
	S-10-250	0.162	0.188	0.176	0.146	0.145	0.160	0.149	0.234	0.220	0.197	0.234	0.210
	S-10-500	0.208	0.224	0.240	0.220	0.186	0.196	0.192	0.238	0.257	0.251	0.233	0.235
	S-15-250	0.267	0.260	0.228	0.222	0.203	0.200	0.197	0.280	0.316	0.301	0.320	0.242
	S-15-500	0.134	0.127	0.122	0.111	0.111	0.129	0.119	0.221	0.245	0.235	0.232	0.230
	S-20-250	0.233	0.244	0.214	0.195	0.192	0.187	0.163	0.246	0.235	0.249	0.211	0.235
	S-20-500	0.160	0.168	0.151	0.129	0.122	0.130	0.134	0.143	0.149	0.147	0.130	0.126

A partir de los valores de la Tabla V-6 y de la Tabla V-7 se puede evaluar el efecto de las concentraciones del estaño y del medio, ácido clorhídrico, sobre el factor de conductividad de cada separador, para ello, se ha representado el factor de conductividad frente a la concentración de estaño para las diferentes presiones de fabricación y para los diferentes porcentajes de almidón de los separadores.

En la Figura V-25 se muestra la evolución del factor de conductividad con la concentración de estaño para distintos valores de la presión de fabricación, una concentración de HCl de 0.1M HCl y en ausencia de almidón, mientras que en la Figura V-26 se lleva a cabo la misma representación para una concentración de HCl de 1M. Para las dos concentraciones de ácido clorhídrico estudiadas y para una concentración cualquiera de Sn(IV), en general se observa que conforme aumenta la presión de fabricación del separador disminuye el factor de conductividad, puesto que una mayor presión de fabricación se traduce en un menor diámetro medio de poro y en una menor porosidad.

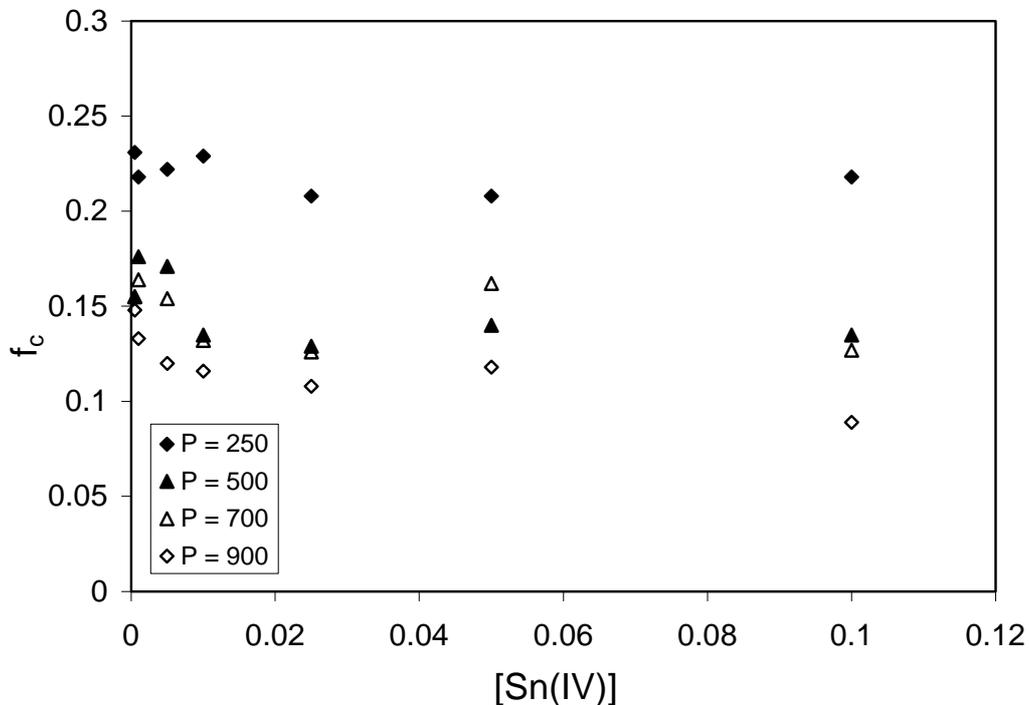


Figura V-25. Evolución del factor de conductividad con la concentración de Sn(IV) para diferentes presiones de trabajo y 0% almidón; [HCl] = 0.1M.

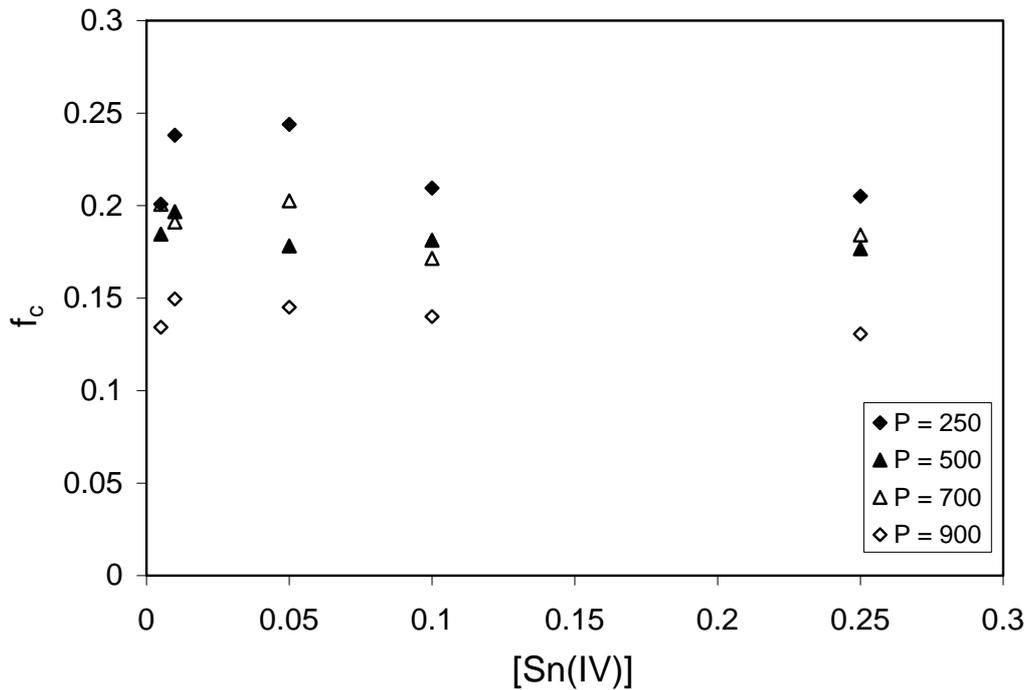


Figura V-26. Evolución del factor de conductividad con la concentración de Sn(IV) para diferentes presiones de trabajo y 0% almidón; [HCl] = 1M.

Además, el efecto de la concentración de Sn(IV) sobre el factor de conductividad es diferente para las distintas presiones y las diferentes concentraciones de HCl. Así este efecto es mayor cuanto mayor es la presión y cuanto menor es la concentración de HCl. Esto se debe a que para concentraciones de HCl de 0.1M la conductividad de la disolución que llena los poros del separador varía de forma más acusada con la concentración de Sn(IV) que para 1M HCl, que permanece prácticamente constante, como se ha comentado anteriormente.

Así para una concentración de HCl de 0.1M, en líneas generales f_c disminuye con la concentración de Sn(IV), y este descenso es más acusado cuanto mayor es la presión de fabricación, es decir, cuanto menor es la porosidad y el diámetro medio de poro. Este comportamiento puede explicarse en función de los complejos formados entre el Sn(IV) y los iones Cl⁻. En este caso para una concentración de HCl de 0.1M la carga equivalente total y la conductividad de la disolución, κ , aumentan con la concentración de Sn(IV) debido a los complejos que se forman, mientras que la

concentración de los iones Cl^- disminuye con la concentración de Sn(IV) . El aumento de la concentración de complejos de distinto índice de coordinación hace que aumente la conductividad de la disolución, y la conductividad efectiva del separador debida a la disolución que llena los poros. Sin embargo la conductividad efectiva del separador aumenta más lentamente con la concentración de Sn(IV) tal como se observa en la Figura V-27. Esta diferencia entre la conductividad de la disolución y la conductividad efectiva del separador se debe a que los complejos formados tienen mayor dificultad para penetrar y moverse a través de los poros del separador y esto hace que el factor de conductividad disminuya.

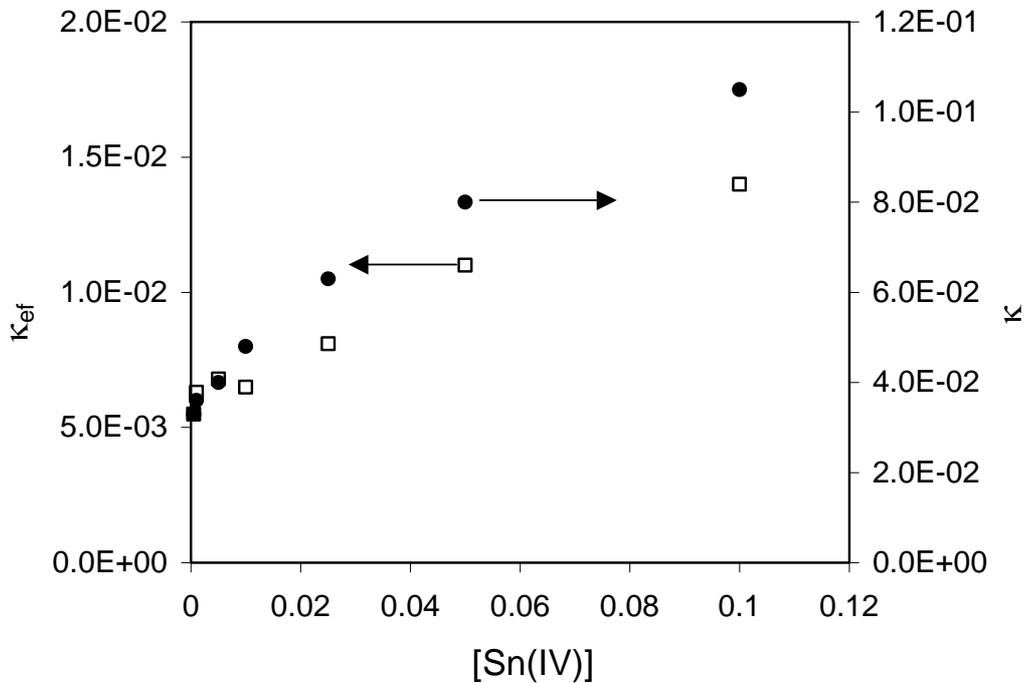


Figura V-27. Evolución de κ_{ef} y de κ con la concentración de Sn(IV) .

$[\text{HCl}] = 0.1\text{M}$; $P = 500 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$; 0% almidón.

Por otro lado, en el caso de disoluciones con una concentración de HCl de 1M , el factor de conductividad permanece prácticamente constante con la concentración de Sn(IV) . Esto se debe a que en este caso la conductividad de la disolución se debe fundamentalmente al HCl . En la Figura V-26 se aprecia un ligero descenso en f_c para concentraciones de Sn(IV) elevadas, superiores a 0.1M , que se debe a que en estas condiciones aumenta la concentración de los complejos SnCl_6^{2-} y SnCl_5^- que son más

voluminosos que los iones H^+ y Cl^- , cuya concentración disminuye considerablemente para estas concentraciones de Sn(IV) elevadas.

La Figura V-28 muestra la variación de κ_{ef} y de κ con la concentración de Sn(IV) para una concentración de HCl de 1M. La conductividad efectiva del separador permanece constante con la concentración de Sn(IV) hasta una concentración de Sn(IV) del orden de 0.05M y disminuye ligeramente a mayores concentraciones de Sn(IV) debido a que aunque la concentración de las especies $SnCl_6^{2-}$ y $SnCl_5^-$ aumenta, la concentración de Cl^- libre disminuye hasta hacerse prácticamente la mitad. Como los iones Cl^- tienen mayor movilidad que los complejos, la disminución de su concentración justificaría el comportamiento observado. Por otro lado, la conductividad de la disolución permanece constante debido a que se debe fundamentalmente al HCl.

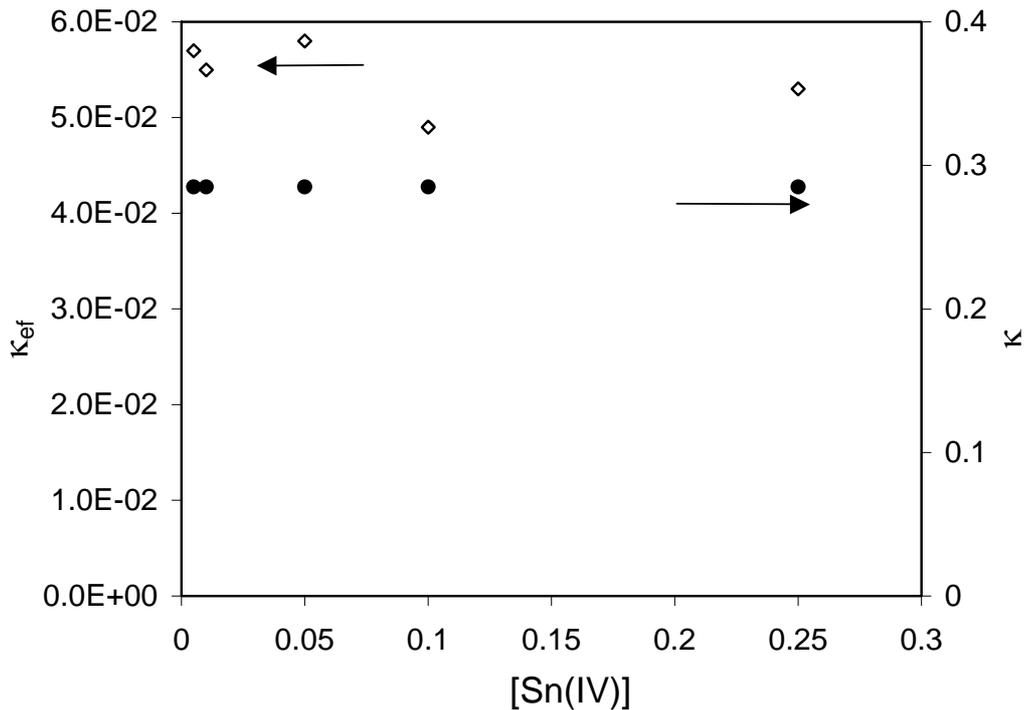


Figura V-28. Evolución de κ_{ef} y de κ con la concentración de Sn(IV).

[HCl] = 1M; P= 700 Kg·cm⁻²; 0% almidón.

En la Figura V-29 se muestra la evolución del factor de conductividad con la concentración de estaño para distintos valores del contenido en almidón, una presión de fabricación de $250 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y una concentración de HCl de 0.1M HCl, mientras que en la Figura V-30 se lleva a cabo la misma representación para una concentración de HCl de 1M . Por otro lado, en la Figura V-31 y en la Figura V-32 se realiza la misma representación a una presión de $500 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y concentraciones de HCl de 0.1M y 1M respectivamente. El efecto de la concentración de Sn(IV) sobre f_c es similar al observado en el apartado anterior. Así para una concentración de HCl de 0.1M , el f_c disminuye al aumentar la concentración de Sn(IV), mientras que permanece prácticamente constante, o presenta una ligera disminución con la concentración de Sn(IV) para HCl 1M . Este comportamiento se explica en función de las especies presentes en el equilibrio para cada una de las concentraciones iniciales de Sn(IV) de forma similar a lo comentado anteriormente cuando se estudiaba el efecto de la presión.

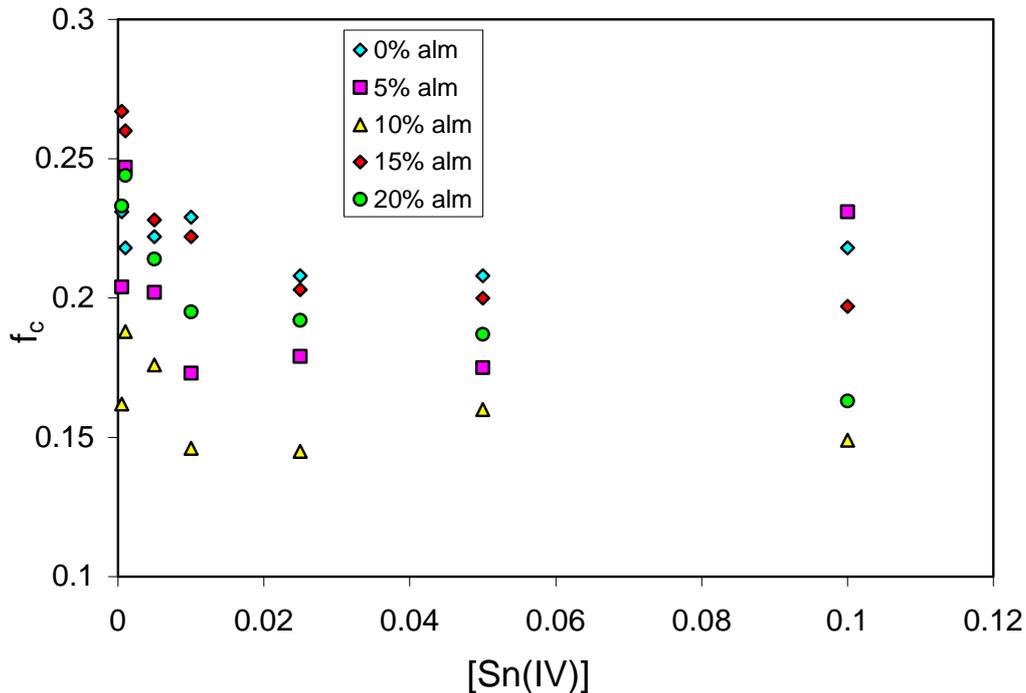


Figura V-29. Evolución del factor de conductividad con la concentración de Sn(IV) para diferentes porcentajes de almidón. $P = 250 \text{ Kg}/\text{cm}^2$; $[\text{HCl}] = 0.1\text{M}$.

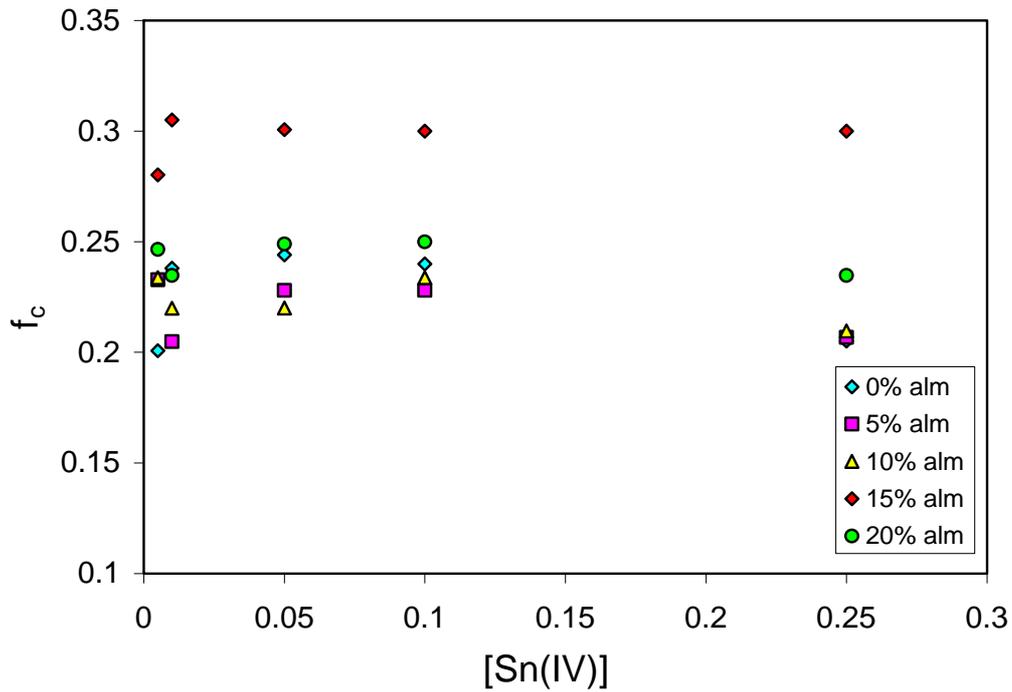


Figura V-30. Evolución del factor de conductividad con la concentración de Sn(IV) para diferentes porcentajes de almidón. $P = 250 \text{ Kg/cm}^2$; $[\text{HCl}] = 1\text{M}$.

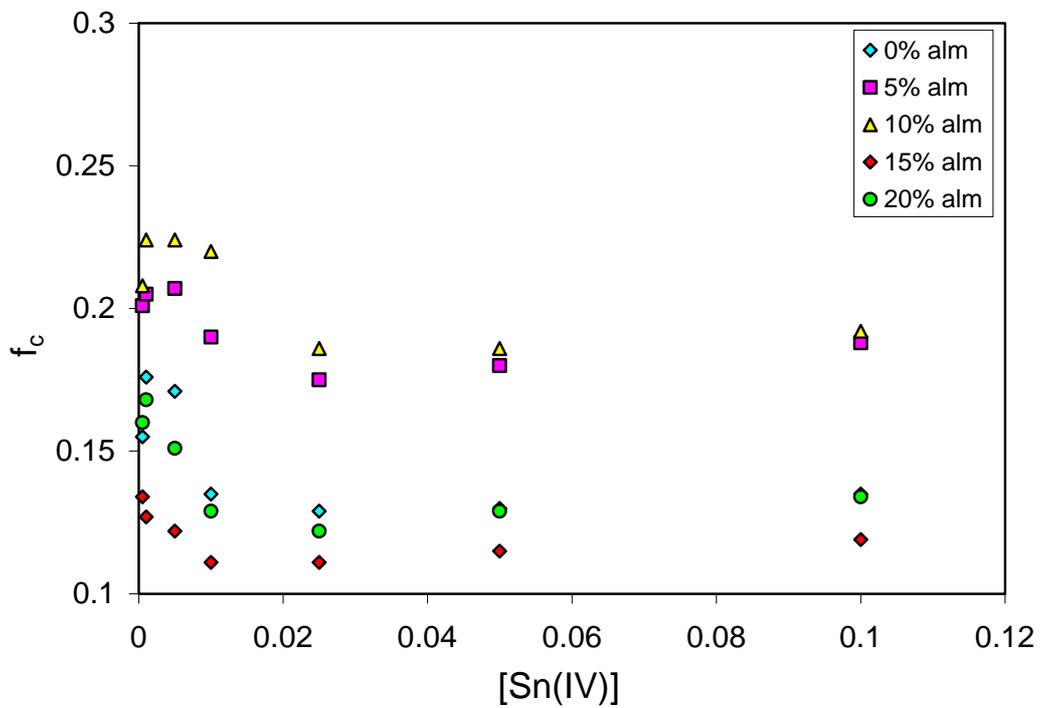


Figura V-31. Evolución del factor de conductividad con la concentración de Sn(IV) para diferentes porcentajes de almidón. $P = 500 \text{ Kg/cm}^2$; $[\text{HCl}] = 0.1\text{M}$.

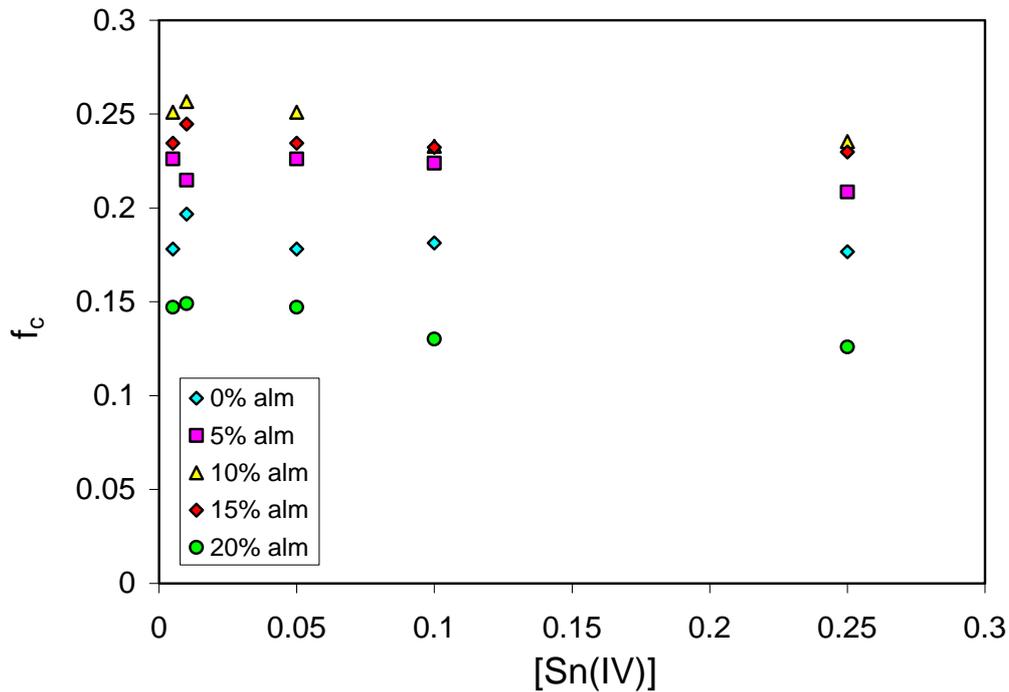


Figura V-32. Evolución del factor de conductividad con la concentración de Sn(IV) para diferentes porcentajes de almidón. $P = 500 \text{ Kg/cm}^2$; $[\text{HCl}] = 1\text{M}$.

El efecto del contenido en almidón sobre el factor de conductividad es diferente para las dos presiones de fabricación. Así, para una presión de fabricación de $250 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ el factor de conductividad presenta un mínimo para un contenido en almidón del 10%, mientras que para la presión de fabricación de $500 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ presenta un máximo para el mismo contenido en almidón. Sin embargo, cabría esperar que f_c aumentara con el contenido en almidón, debido al aumento del diámetro medio de poro y de la porosidad.

Este comportamiento podría explicarse a partir del efecto que tiene el almidón sobre la estructura del separador. Como puede comprobarse en la Figura V-2 al añadir almidón la distribución de tamaño de poro es menos uniforme que cuando el separador cerámico se fabrica en ausencia de almidón, apareciendo en algunos casos varios diámetros de poro característicos. Esto se aprecia de forma más acusada para un contenido en almidón del 20% y para la menor presión de fabricación de $250 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Es decir, un aumento en la presión hace que la distribución de tamaño de poro sea más uniforme.

Así para la presión de $500 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ el factor de conductividad aumenta con el contenido en almidón, que es lo que cabría esperar, salvo para los separadores que tienen un contenido en almidón del 15-20%, cuya distribución de tamaño de poro es más irregular. Para la menor presión, $250 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, este efecto aparece a menores contenidos en almidón, de ahí que se presente un mínimo en f_c para un contenido en almidón del 10%.

A 0.1M HCl puede comprobarse que conforme aumenta la concentración de Sn(IV) , disminuye el factor de conductividad debido a que los complejos formados hacen que la conductividad de la disolución aumente más rápidamente que la conductividad efectiva del separador tal como se presentó en la Figura V-27. Los complejos SnCl_6^{2-} , SnCl_5^- , SnCl_3^+ y SnCl_2^2 formados tienen mayor dificultad para penetrar en los poros del separador haciendo que disminuya el factor de conductividad.

Tal como se ha comentado anteriormente el efecto de la concentración de Sn(IV) sobre f_c es similar al observado para 0% de almidón y diferentes presiones para ambos valores de la concentración de HCl . A 1M HCl f_c permanece prácticamente constante hasta concentraciones de Sn(IV) del orden de 0.1M . Sin embargo, si se sigue aumentando la concentración de Sn(IV) la concentración de los complejos SnCl_6^{2-} y SnCl_5^- aumenta considerablemente, mientras que la concentración de Cl^- libre disminuye hasta hacerse prácticamente la mitad. Como los iones Cl^- tienen mayor movilidad que los complejos, esto explicaría el descenso en f_c .

Los experimentos en presencia de estaño han servido para analizar el transporte de las especies que se forman entre el Sn(IV) y el Cl^- a través de diferentes separadores. Independientemente de la presión de fabricación y del contenido en almidón, a 0.1M HCl tiene lugar un aumento continuo de la conductividad efectiva de los separadores conforme aumenta la concentración de estaño. Sin embargo debido a que la conductividad de la disolución aumenta más rápidamente, el valor de f_c disminuye con la concentración de estaño. Por tanto, cuando se trabaje con los baños de enjuague procedentes de los baños de activado, cuya concentración en HCl es aproximadamente 0.1M , lo ideal sería mantener concentraciones bajas de Sn(IV) , del orden de $1\cdot 10^{-3}\text{M}$, para así obtener valores elevados del factor de conductividad.

Sin embargo, a 1M HCl e independientemente de la presión de fabricación y del contenido en almidón, κ_{ef} y f_c permanecen prácticamente constantes con la concentración de estaño hasta que ésta alcanza un valor próximo a 0.1M, a partir del cual f_c comienza a disminuir ligeramente con la concentración de Sn(IV). Por tanto, para procesar los baños agotados concentrados procedentes de la etapa de activado, puesto que su concentración de electrolito es próxima a 1M HCl, convendría mantener concentraciones de Sn(IV) inferiores a 0.1M, para garantizar que la conductividad efectiva del separador así como el valor del factor de conductividad sean los mayores posibles.

Mediante los datos procedentes de los experimentos realizados en ausencia de Sn(IV) se ha seleccionado el separador S-0-250. A continuación se van a evaluar los fenómenos de transporte de materia por difusión y por convección a su través, ya que se pretende que el paso de disolución a través de dicho separador debido a estos dos fenómenos sea el mínimo posible.

5.2 TRANSPORTE DE MATERIA POR CONVECCIÓN

El transporte de materia por convección se debe al paso del fluido a través de los poros del separador debido a una diferencia de presión entre los dos compartimentos del reactor. En este caso la diferencia de presión se ha provocado mediante la diferencia de nivel de líquido entre los compartimentos [26]. Por tanto, se llena uno de los compartimentos del reactor de agua y se sigue la evolución del nivel con el tiempo en los dos compartimentos hasta que se igualen.

La Figura V-33 muestra como varía el nivel de líquido de uno de los dos compartimentos del reactor electroquímico en función del tiempo para los separadores S-0-250 y S-20-250, los cuales presentan un comportamiento muy diferenciado. En el reactor electroquímico que contiene el separador S-0-250 el nivel de líquido permanece constante durante varias horas mientras que el separador S-20-250 si que permite el paso de fluido a su través debido al transporte por convección, puesto que tal y como se observa en la Figura V-33, el nivel de líquido de uno de los compartimentos disminuye con el tiempo hasta que se iguala con el nivel del otro compartimento. Estos experimentos se han repetido varias veces obteniéndose en todos los casos el mismo resultado.

Los separadores con contenido nulo de almidón en su composición y presiones de fabricación de 500, 700 y 900 Kg·cm⁻² no permiten el paso de líquido a su través, mientras que para una presión de 250 Kg·cm⁻² y porcentajes de almidón de 10 y 15% se obtiene un comportamiento intermedio al observado en la Figura V-33. A 500 Kg·cm⁻² sólo se observó paso de líquido para un contenido de almidón del 20%.

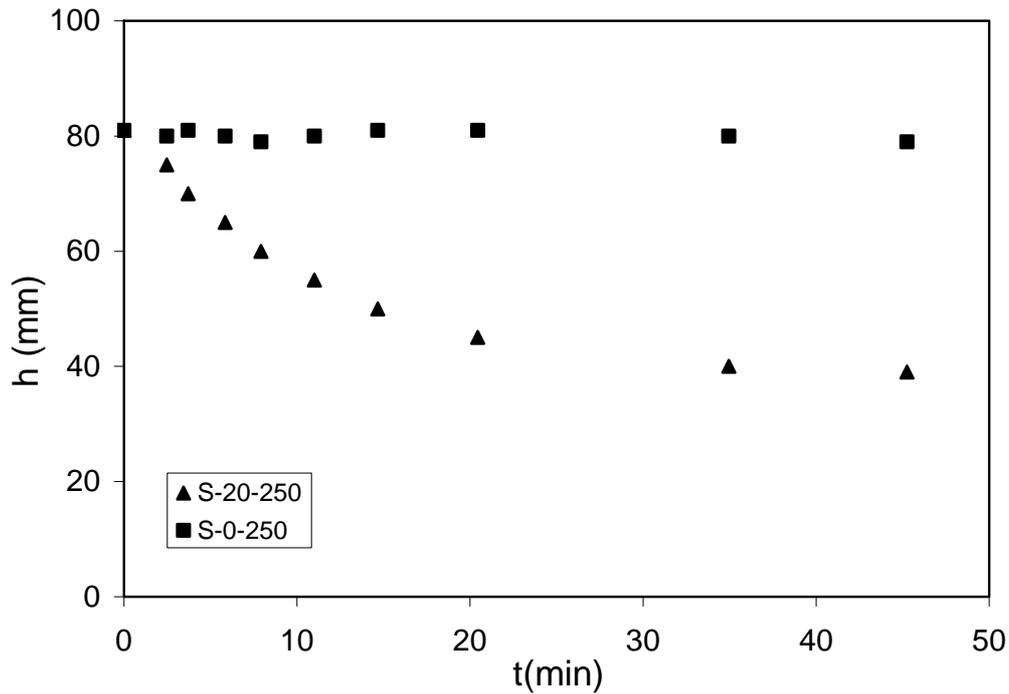


Figura V-33. Variación de la altura del nivel de líquido en función del tiempo debido al transporte por convección.

5.3 TRANSPORTE DE MATERIA POR DIFUSIÓN

El estudio del transporte por difusión se ha realizado con el separador S-0-250 y para todas las disoluciones que se presentan en la Tabla V-3. El separador S-0-250 es el que mejores propiedades presenta puesto que por un lado evita el transporte por convección y a la vez tiene un factor de conductividad elevado. Los resultados relativos al transporte por difusión correspondientes a las disoluciones $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ de Sn(IV) en 0.1M HCl, $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ de Sn(IV) en 1M HCl y $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ de Sn(IV) en 1M HCl se hallan representados en la Figura V-34, donde se observa que no tiene lugar una disminución de la concentración de Sn(IV) en función del tiempo para ninguna de las disoluciones. Este mismo comportamiento ha sido observado para el resto de las disoluciones presentes en la Tabla V-3, por tanto, se puede concluir que el separador S-0-250 presenta una gran resistencia al transporte por difusión.

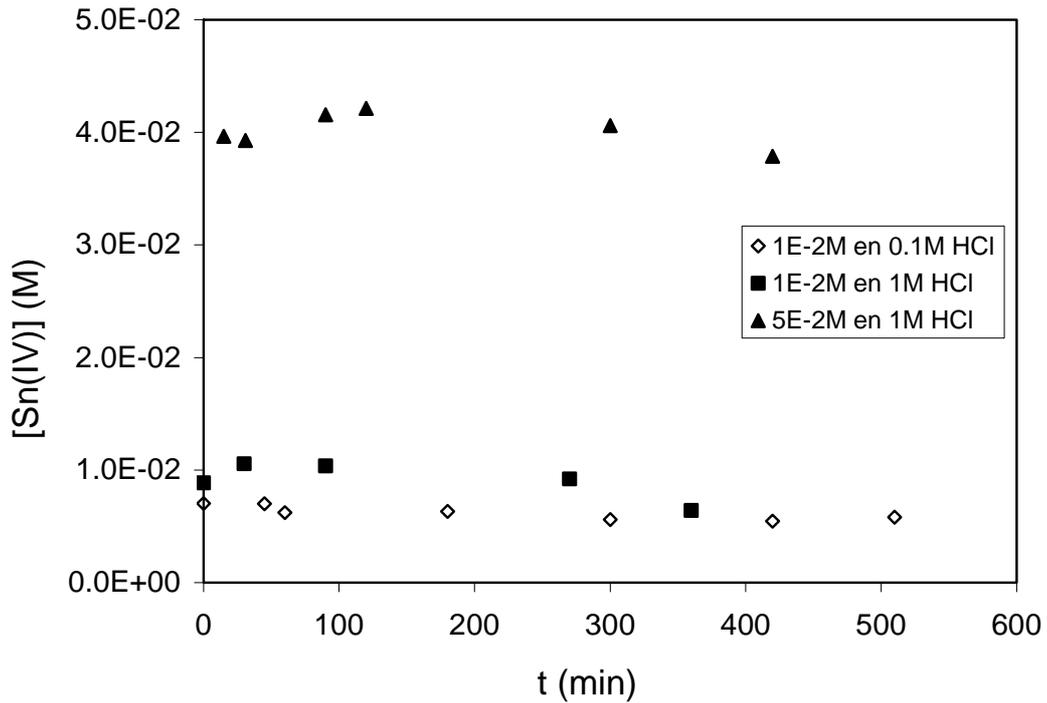


Figura V-34. Variación de la concentración de Sn(IV) en función del tiempo debido al transporte por difusión para el separador S-0-250.

Con todos los estudios realizados se puede concluir que para las condiciones estudiadas, el separador S-0-250, además de una baja resistencia eléctrica, también posee una elevada resistencia al transporte por convección y difusión. Además, su resistencia mecánica es mayor que la de los separadores que contienen almidón y es más fácil de fabricar que los separadores con el mismo contenido en almidón y mayores presiones de fabricación.

6 CONCLUSIONES

- Se han realizado experimentos con diferentes separadores cerámicos para seleccionar aquel que mejor comportamiento tiene desde el punto de vista del transporte de materia a su través debido a los fenómenos de migración, convección y difusión.
- Con el objeto de evaluar el efecto de los parámetros estructurales del separador (porosidad y diámetro medio de poro) sobre el transporte de especies a su través, se ha trabajado con separadores de composiciones y presiones de fabricación diferentes. El aumento de la presión de fabricación en los separadores lleva asociado una disminución de la porosidad y del diámetro medio de poro, mientras que un aumento del porcentaje de almidón en la composición de los separadores conlleva un aumento de ambos parámetros estructurales.
- En ausencia de Sn(IV) el factor de conductividad disminuye con la presión de fabricación del separador mientras que el efecto del contenido en almidón es diferente para las dos presiones analizadas. Para la presión de $250 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ el factor de conductividad presenta un mínimo para contenidos en almidón del 10%, mientras que para una presión de $500 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ el factor de conductividad aumenta con el porcentaje de almidón. Estas diferencias en el comportamiento observado se deben a que en presencia de almidón la distribución porosimétrica del separador es menos uniforme que en ausencia de almidón apareciendo en algunos casos varios tamaños de poro característicos. Este hecho se produce especialmente a la menor presión de fabricación.
- El efecto de la concentración del Sn(IV) sobre el transporte a través del separador se ha evaluado para 0.1M y 1M HCl. Independientemente de los separadores, se ha observado que cuando se trabaja a concentraciones de HCl del orden de 0.1M, el factor de conductividad disminuye continuamente con el aumento de la concentración de Sn(IV). Mientras que para HCl 1M, independiente de la presión o del contenido en almidón, el factor de

conductividad permanece prácticamente constante con el aumento de la concentración de estaño, siempre y cuando ésta sea inferior a 0.1M. Este comportamiento se debe a los diferentes complejos que se forman entre el Sn(IV) y el Cl⁻ para las dos concentraciones de ácido clorhídrico estudiadas.

- El transporte convectivo a través del separador es despreciable para todos los separadores que no tienen almidón. Sólo se ha observado transporte por convección debido a la diferencia de nivel entre los dos compartimentos en los separadores fabricados a una presión de 250 Kg·cm⁻² y porcentajes de almidón de 10, 15 y 20 y para una presión de 500 Kg·cm⁻² y 20% de almidón.
- Así mismo se evaluó la disminución de la concentración de Sn(IV) en uno de los compartimentos del reactor debido al fenómeno de difusión para diferentes disoluciones de trabajo, poniéndose de manifiesto que el separador S-0-250 no permitía el paso del Sn(IV) a su través debido a la difusión.
- De todos los resultados se considera que el mejor separador es el S-0-250, pues presenta un factor de conductividad elevado y el transporte por convección y difusión a su través es despreciable. Además su fabricación es más favorable que la de los separadores fabricados a presiones mayores, que presentan un comportamiento similar frente a la convección y a la difusión, mientras que la resistencia que opone al transporte por migración es mayor. Finalmente este separador presenta un resistencia mecánica muy superior a la de los separadores fabricados con almidón, cuya fragilidad impediría su utilización en la práctica.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Heitz, E. and Kreysa, G.; "Principles of Electrochemical Engineering". Ed. VCH, New York (1986)
- [2] Andrés, L. J., Riera, F. A., and Álvarez, R.; *Ingeniería Química*, **26** (1994) pp. 147-155
- [3] Calmon, C. and Gold, H.; *CRC Press.*, **1** (1979) pp. 176
- [4] Linkov, V. M. and Belyakov, V. N.; *Separation and Purification Technology*, **25** (2001) pp. 57-63
- [5] Morrell, R.; "Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics.". Ed. Her Majesty's Stationary Office, London (1985)
- [6] Sanchez, E., Mestre, S., Perez-Herranz, V., and Garcia-Gabaldon, M.; *Key Engineering Materials*, **264-268** (2004) pp. 2211-2214
- [7] Sánchez, E., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., and García-Gabaldón, M.; Congreso Nacional de Cerámica. Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Manises (Valencia) (2003)
- [8] Guddati, S. L., Holsen, T. M., Li, C. C., Selman, J. R., and Mandich, N. V.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **29** (1999) pp. 1129-1132
- [9] Mandich, N. V., Li, C. C., and Selman, J. R.; *Plating and Surface Finishing*, **84** (1997) pp. 82-90
- [10] Goodridge, F. and Scott, K.; "Electrochemical Process Engineering. A Guide to the Design of Electrolytic Plant". Ed. Plenum Press, New York and London (1995)

- [11] Hine, F.; "Electrode Processes and Electrochemical Engineering". Ed. Plenum Press, New York (1985)
- [12] Coeuret, F.; "Introducción a la Ingeniería Electroquímica". Ed. Reverté, Barcelona (1992)
- [13] Audinos, R.; *Journal of Membrane Science*, **27** (1986) pp. 143-154
- [14] Pérez Herranz, V., Guiñón, J. L. and García-Antón, J.; "Ingeniería Electroquímica". Ed. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, Valencia (1997)
- [15] Sístat, P. and Pourcelly, G.; *Journal of Membrane Science*, **123** (1997) pp. 121-131
- [16] Krol, J. J., Wessling, M., and Strathmann, H.; *Journal of Membrane Science*, **162** (1999) pp. 155-164
- [17] Block, M. and Kitchene, J. A; *Journal of the Electrochemical Society*, **113** (1966) pp. 947-953
- [18] Audinos, R. and Pichelin, G.; *Desalination*, **68** (1988) pp. 251-263
- [19] Brennen, K. R. and Hills, G. J.; *Experientia Suppl.*, **18** (1971) pp. 183
- [20] Audinos, R., Jacquet-Battault, F., and Moutounet, M.; *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **82** (1985) pp. 969
- [21] Ivakina, E. I.; *Tr.Voronezh Univ.*, **94** (1971) pp. 65-70
- [22] Rosler, H. W., Maletzki, F., and Staude, E.; *Journal of Membrane Science*, **72** (1992) pp. 171-179
- [23] Gnusin, N., Zabolotski, V., Shel'Deshov, N., and Krikunova, N.; *Elektrokhimiya*, **16** (1980) pp. 49

- [24] Taky, M., Pourcelly, G., Lebon, F., and Gavach, C.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **336** (1992) pp. 171-194
- [25] Guiñón, J. L., Arnal, J. M., and Soriano, E.; *Ingeniería Química*, (1991) pp. 252-255
- [26] Vidal, R., Duby, P., and West, A. C.; *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, **25** (1994) pp. 351-358
- [27] Fatouros, N., Rouelle, F., and Chemla, M.; *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **75** (1978) pp. 476-483

**CAPÍTULO VI: ESTUDIO DEL REACTOR
ELECTROQUÍMICO DE COMPARTIMENTOS SEPARADOS**

1 INTRODUCCIÓN

Los baños agotados procedentes de las industrias de tratamiento de superficies y de las aguas de lavado asociadas, deben de ser tratados antes de su vertido para disminuir la concentración de iones metálicos a un nivel aceptable para su descarga. La opción más conveniente es concentrar los metales hasta conseguir un valor de concentración al cual puedan ser reintroducidos en el baño de metalizado, mediante su recirculación (“closed-loop system”). El reciclado de los metales reduce por una parte los gastos asociados a alargar la vida de los baños, y por otra parte, minimiza los costes relacionados con el vertido de los baños agotados [1].

En el caso que nos ocupa en la presente Tesis Doctoral, para el tratamiento de los baños agotados de activado de las industrias de metalizado de plásticos se emplea un reactor electroquímico como medio de recuperación del estaño y del paladio mediante su reducción sobre un cátodo de grafito. Es necesario la introducción de un separador entre el ánodo y el cátodo, para evitar que el Sn(II) procedente del compartimento catódico se oxide en el ánodo a Sn(IV), lo que disminuiría el rendimiento del proceso.

Las membranas, sobre todo las de intercambio iónico, se emplean en las celdas electroquímicas como medio de separación para una gran variedad de procesos. El inconveniente principal de este tipo de membranas es su elevado coste y su inestabilidad en medios fuertemente ácidos o básicos, así como ante la radiación y frente a la presencia de agentes oxidantes [2]. Los materiales cerámicos porosos constituyen diafragmas estables y relativamente baratos comparados con las resinas de intercambio iónico, las membranas de electrodiálisis y las membranas poliméricas semipermeables [3].

En el Capítulo V se realizó un estudio de diferentes separadores cerámicos con el objetivo de seleccionar el más conveniente desde el punto de vista de su resistencia a la migración, la convección y la difusión. Se eligió aquel cuyos parámetros característicos, tamaño medio de poro y porosidad, eran los más adecuados como para

impedir el paso a su través por difusión y convección, pero que a su vez minimizaban la resistencia eléctrica.

Utilizando el separador S-0-250 seleccionado en el Capítulo V, en el presente Capítulo se va a estudiar el comportamiento de un reactor electroquímico de compartimentos separados, en régimen galvanostático y potencioestático, con el objetivo de seleccionar las mejores condiciones de funcionamiento del reactor para la recuperación del estaño y del paladio. Las condiciones óptimas de operación se van a evaluar a partir del cálculo de algunas “figuras de mérito” del reactor electroquímico.

En la Figura VI-1 se presenta un esquema del proceso que tiene lugar en el reactor electroquímico discontinuo de compartimentos separados. La disolución a tratar puede ser un baño agotado de activado, o de enjuague, con alto contenido en estaño, fundamentalmente en forma de Sn(IV), y de paladio, en forma de Pd(II), cuya concentración es mucho menor que la del estaño. Esta disolución se trata en el compartimento catódico del reactor, mientras que el compartimento anódico se alimenta con una disolución de ácido clorhídrico. Las reacciones que tienen lugar se encuentran en el esquema de la Figura VI-1.

En el cátodo se produce la deposición del paladio y del estaño presentes en la disolución. Ambos metales quedan adheridos en su forma metálica sobre la superficie del cátodo. Tal como se puede deducir del estudio realizado sobre el comportamiento electroquímico de los baños de activado (Capítulo IV), seleccionando adecuadamente el potencial de electrodo se puede recuperar el paladio, y tras limpiar el electrodo, depositar el estaño sobre el cátodo, o bien, se pueden recuperar ambos metales a la vez.

En el cátodo también tiene lugar la reducción de los protones procedentes del medio para formar hidrógeno. La presencia de este gas en los depósitos formados afecta a la estructura superficial de éstos, ya que adquieren una estructura menos compacta. Esta estructura “esponjosa” de los depósitos puede ser beneficiosa en el proceso de oxidación posterior, puesto que será mucho más fácil la eliminación de estos depósitos metálicos de la superficie del cátodo [4].

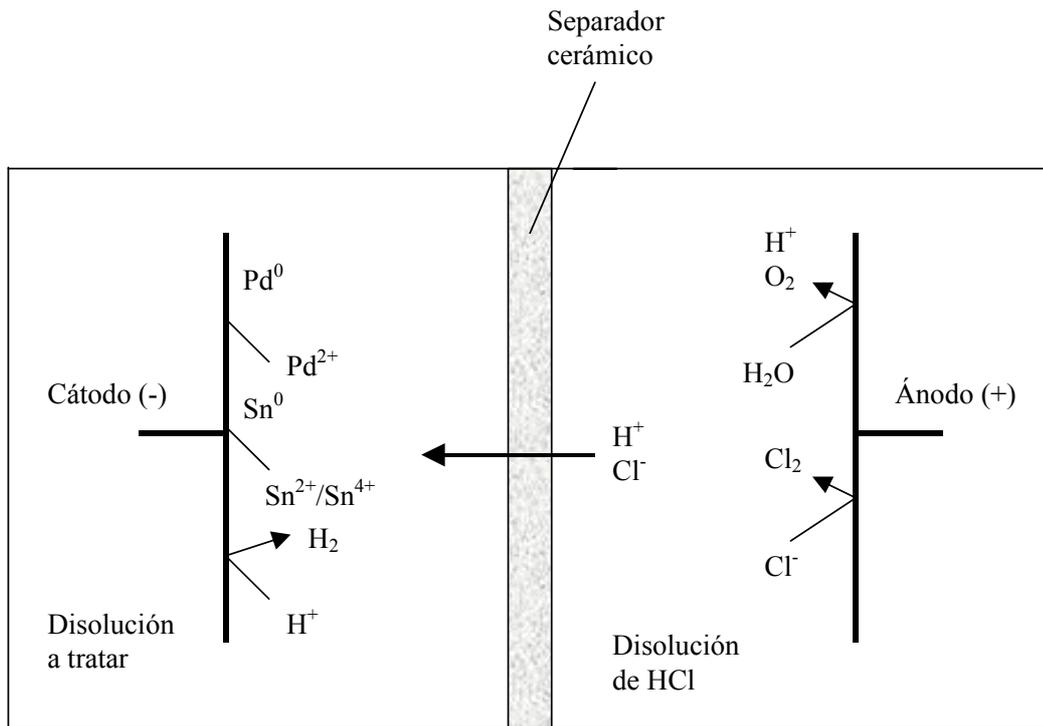


Figura VI-1. Esquema del reactor electroquímico de compartimentos separados.

En el ánodo se produce fundamentalmente la oxidación de los iones cloruro a cloro y la oxidación del medio, que contribuye a un aumento de la acidez de la disolución.

2 OBJETIVOS

En este Capítulo de la Tesis se ha estudiado el comportamiento de un reactor electroquímico discontinuo de compartimentos separados con el objetivo de seleccionar las condiciones óptimas de trabajo para recuperar el estaño y el paladio. Para ello, se ha estudiado como disminuye la concentración del estaño y/o el paladio del compartimento catódico del reactor en función del tiempo y, a partir de los datos de concentración y de las condiciones de potencial e intensidad, se han evaluado algunos parámetros básicos para el diseño de reactores electroquímicos como son el rendimiento eléctrico o farádico, el grado de conversión alcanzado, la productividad específica, entendida como la cantidad de producto de interés recuperado por unidad de volumen y unidad de tiempo, y la energía específica consumida. Los experimentos se han realizado con disoluciones de estaño y con mezclas de estaño y paladio, cuyas concentraciones son similares a las de los baños agotados reales.

Se ha trabajado a intensidad constante o modo galvanostático, puesto que la velocidad en las reacciones electroquímicas es proporcional a la intensidad aplicada, y a potencial de electrodo constante o modo potencioestático, que equivale a fijar la selectividad del proceso, o a imponer la reacción de reducción que va a tener lugar. Se van a comparar ambos modos de trabajo desde el punto de vista de la máxima recuperación del compuesto de interés, y de los mínimos costes energéticos asociados. Por último, se ha evaluado el producto del coeficiente de transferencia de materia, k , por la superficie específica del electrodo, a_e , ya que éste es un parámetro muy importante en el escalado de los reactores electroquímicos.

3 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE ANÁLISIS EMPLEADA

Las técnicas instrumentales empleadas en este Capítulo son la *polarografía diferencial de impulsos* para el análisis del Sn(II) y del Sn(IV), que ya se analizó en el Capítulo III de la presente Tesis, y la *espectrofotometría de absorción atómica*, para la determinación del paladio.

3.1 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA [5]

La espectrofotometría de Absorción Atómica corresponde a un método instrumental en el que el parámetro correlacionable con la concentración de un analito en disolución es la relación entre la energía radiante con que se excita una muestra y la que absorbe ésta.

Cuando una radiación pasa a través de una capa de sólido, líquido o gas, ciertas frecuencias del espectro electromagnético se eliminan selectivamente por absorción, un proceso en el cual la energía se transfiere a los átomos, iones o moléculas. El proceso promueve que estas partículas pasen de su estado normal o fundamental a uno o varios estados excitados de energía superior. De acuerdo con la teoría cuántica, estas partículas tienen un número limitado de niveles discretos de energía, por lo tanto para que se produzca la absorción, la energía de los fotones excitados debe coincidir con la diferencia de energía entre el estado fundamental y el excitado de la especie absorbente. De esta manera se puede identificar un componente en función del tipo de energía radiante que absorbe y cuantificarlo de acuerdo a la cantidad de radiación que es absorbida.

En el proceso de análisis se trata fundamentalmente de determinar la cantidad de luz (a una longitud de onda resonante) que es absorbida por los átomos nebulizados. La luz incidente, I_{R_0} , es enfocada sobre la llama que contiene al analito. I_{R_0} decae como producto de la absorción de energía que ocurre y sale con una intensidad, I_R , según el siguiente esquema:

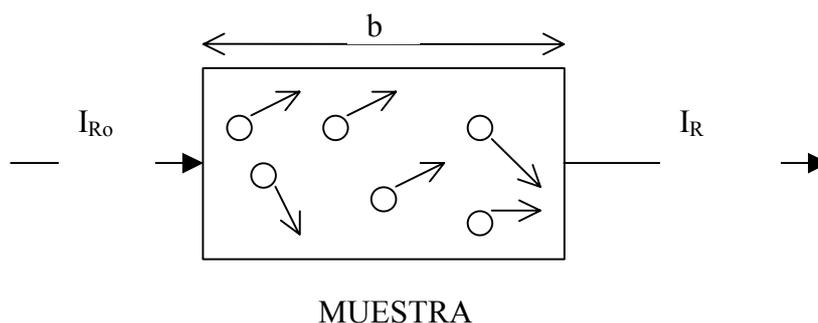


Figura VI-2. Esquema del proceso de absorción atómica.

Se define entonces la *transmitancia*, T , como la relación entre las intensidades de la radiación de entrada y salida de la llama, de forma que:

$$T = \frac{I_R}{I_{R0}} \quad (\text{VI-1})$$

El concepto de *absorbancia*, A , vendrá expresado a través de la ecuación (VI-2)

$$A = -\log \frac{1}{T} \quad (\text{VI-2})$$

Beer demostró que la absorbancia sigue una relación lineal con la concentración de analito en la muestra, tal y como viene expresado en la ecuación (VI-3)

$$A = a \cdot b \cdot C \quad (\text{VI-3})$$

donde a es el coeficiente de absortividad (o absortividad molar, si la concentración se expresa en términos de moles de analito / litro de disolución) que es una constante característica de la especie a una determinada longitud de onda; b , es el paso óptico, es decir la longitud que recorre la radiación en interacción con la muestra y C es la concentración de analito.

Cabe señalar que esta ley presenta limitaciones. La principal es que se cumple sólo en disoluciones diluidas ($<0.01\text{M}$) puesto que para valores de mayor concentración, la interacción entre las especies responsables de la absorción afecta la absorbancia del conjunto.

Para disoluciones diluidas, como es nuestro caso, la linealidad entre la absorbancia y la concentración de analito nos permite la elaboración de rectas de calibrado. Las rectas de calibrado son una herramienta valiosa para la determinación de la concentración de una determinada sustancia presente en una disolución problema.

3.2 CURVAS DE CALIBRADO

En teoría, tal y como se ha comentado anteriormente, las medidas de absorción atómica deben de cumplir la Ley de Beer, siendo la absorbancia directamente proporcional a la concentración. Sin embargo, la realidad es que se encuentran desviaciones de la linealidad, y es arriesgado realizar un análisis de absorción atómica sin determinar experimentalmente si existe o no una relación lineal. Por consiguiente, se debe preparar periódicamente una curva de calibrado que cubra el intervalo de concentraciones que se encuentran en la muestra. Además, en la atomización y en la medida de la absorbancia existen un gran número de variables incontroladas que justifican la medida de una disolución patrón cada vez que se realiza un análisis, siendo aún mejor si se utilizan varios patrones cubriendo un intervalo de concentraciones que englobe a la concentración del analito. Cualquier desviación de un patrón respecto a la curva de calibrado original, se puede utilizar para corregir el resultado analítico.

La determinación del paladio se ha realizado utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo AA Analyst 100. Las medidas se han realizado utilizando una lámpara de cátodo hueco de paladio a una longitud de onda de 247.6 nm, una anchura de rendija de 0.2 nm y una intensidad de operación de 15 mA.

En la Figura VI-3 se halla representada una curva de calibrado para la determinación del Pd(II) presente en las disoluciones mezcla de Sn(IV) y Pd(II). Los

patrones de Pd(II) se han preparado en medio HCl 1M, y a unas concentraciones de Pd(II) comprendidas entre 0.2 y 1 ppm.

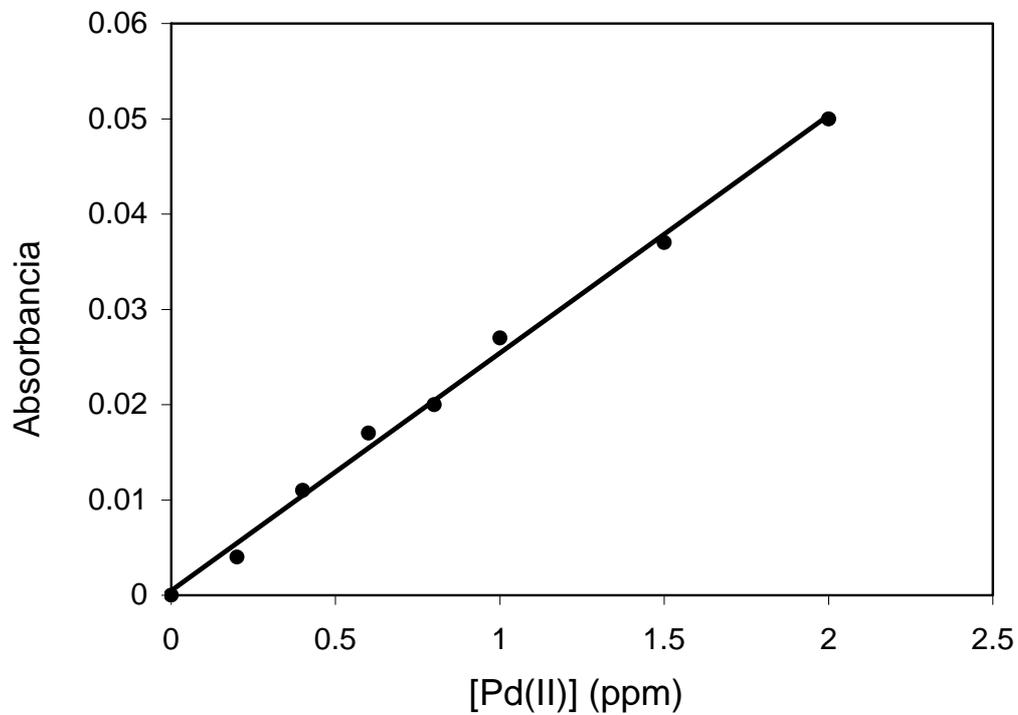


Figura VI-3. Curva de calibrado para la determinación del Pd(II).

4 CONDICIONES EXPERIMENTALES

4.1 MONTAJE EXPERIMENTAL

En la Figura VI-4 se puede observar un esquema del montaje experimental empleado. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando el reactor electroquímico de compartimentos separados descrito por José L. Guiñón et al [6], que se empleó para los ensayos de caracterización de los separadores (Capítulo V). Este reactor se halla conectado a un potencióstato/galvanostato modelo PJT 120-1 de Tacussel Electronique.

En cada semicelda se coloca un agitador magnético, que permite mantener constantes las condiciones hidrodinámicas. Los ensayos se llevaron a cabo bajo control galvanostático y potencióstático. En cada uno de los compartimentos del reactor se dispone de dos barras de grafito de 7.4 cm. de largo y 7 mm. de diámetro cada una, que actúan como electrodos (Figura VI-5), siendo la superficie de cada uno de los electrodos de 33.3 cm². Uno de ellos actúa como electrodo de trabajo (WE) y otro desempeña las funciones de contraelectrodo (CE). Junto al cátodo (WE) se sitúa el electrodo de referencia de Ag/AgCl. En la Figura VI-5 se presenta una fotografía del montaje experimental empleado.

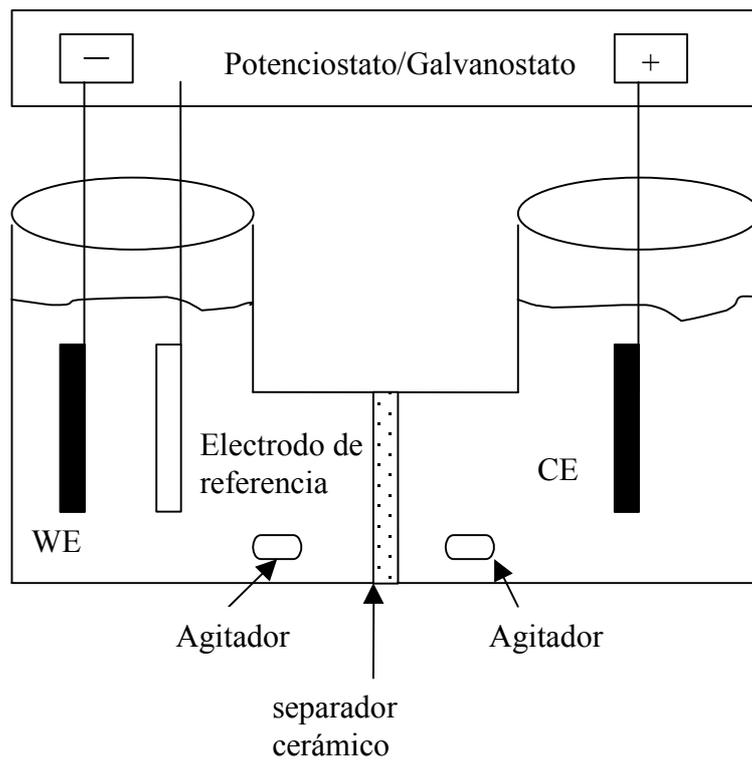


Figura VI-4. Esquema del montaje experimental.



Figura VI-5. Fotografía del montaje experimental utilizado.

4.2 CONDICIONES DE TRABAJO

Puesto que las medidas polarográficas realizadas sobre la disolución real de activado revelaron que prácticamente todo el estaño se encontraba en forma de Sn(IV), todas las experiencias sobre el comportamiento electroquímico se realizan con este catión. Además, como consecuencia de la facilidad que presenta el Sn(II) a oxidarse en presencia del oxígeno [7], la preparación de las disoluciones de Sn(II) es complicada. Por tanto, se trabajará con disoluciones de Sn(IV) en medio HCl, o con mezclas de Sn(IV) y Pd(II) en HCl.

En los experimentos en régimen potencioestático se ha trabajado con diferentes valores de potencial de electrodo. Estos valores se han elegido en función de las curvas de polarización obtenidas en el Capítulo IV para las disoluciones de Sn(IV) en HCl y para la disolución real de activado, que contiene Pd(II) y Sn(IV) como componentes fundamentales. Los potenciales de trabajo elegidos son: -0.4 V, -0.45 V, -0.5 V, -0.6 V, -0.7 V, -0.8 V, -0.9 V y -1 V.

Se ha trabajado con disoluciones de Sn(IV) $1 \cdot 10^{-2}$ M en HCl 1M en ausencia de Pd(II), o con mezclas de Sn(IV) $1 \cdot 10^{-2}$ M, Pd(II) $3 \cdot 10^{-4}$ M y HCl 1M. Por otro lado, se ha estudiado el efecto del HCl sobre la reducción del Sn(IV) para analizar la influencia de los posibles complejos hidroxilados formados entre el Sn(IV) y el medio. Para ello, se ha mantenido la concentración de Sn(IV) en torno a $1 \cdot 10^{-2}$ M y se ha variado la concentración del ácido clorhídrico entre los valores de 0.5M y 1M.

En las experiencias en régimen galvanostático las concentraciones de las disoluciones de trabajo fueron las mismas que en régimen potencioestático. Los valores de la intensidad de trabajo elegidos fueron: 100 mA, 150 mA, 200 mA y 250 mA. Estos valores de intensidad de trabajo se eligieron de tal modo que su valor fuera similar a las intensidades alcanzadas en régimen potencioestático.

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se llena el compartimiento catódico con la disolución de trabajo. En el compartimiento anódico, se introduce una disolución de HCl a una concentración igual a la que tenía en el compartimiento catódico. Se impone una intensidad o un potencial, según que el modo de trabajo elegido sea galvanostático o potencioestático y se extraen muestras del compartimiento catódico cada cierto tiempo, analizando el contenido de Sn(IV), de Sn(II) y de Pd(II), cuando éste último esté presente. El Sn(IV) y el Sn(II) se analizan por técnicas polarográficas, tal y como se explicó en el Capítulo III, mientras que el paladio se determina por espectrofotometría de absorción atómica. Para cada valor de tiempo se obtienen valores de concentración, intensidad, potencial de electrodo y potencial de celda.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Asumiendo que el reactor electroquímico de compartimentos separados se asemeja en su comportamiento a un reactor discontinuo perfectamente agitado, de manera que no existen gradientes macroscópicos de concentración [8], es posible modelizar su comportamiento en función de la evolución de la concentración del catión que se deposita en el compartimiento catódico aplicando la ley de Faraday:

$$m = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{i \cdot A_e \cdot t}{n \cdot F} \quad (\text{VI-4})$$

donde m es el número de moles del compuesto formado, i la densidad de corriente, n los equivalentes intercambiados por mol y A_e el área del electrodo.

Si se deriva la expresión anterior y se tiene en cuenta la relación entre el número de moles y la concentración:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{-a_e \cdot i(t)}{n \cdot F} \quad (\text{VI-5})$$

donde a_e es la superficie específica del electrodo, y viene expresada como el área del electrodo, A_e , entre su volumen.

La *conversión*, $x(t)$, se define como el cociente entre los moles del catión de interés que han reaccionado y los moles iniciales del mismo. Así, de acuerdo con esta definición:

$$x(t) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad (\text{VI-6})$$

donde C_0 es la concentración inicial del catión y $C(t)$ es la concentración del mismo para un instante de tiempo determinado.

Derivando la expresión (VI-6) e igualando la ecuación resultante a la expresión (VI-5) se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a_e \cdot i(t)}{C_0 \cdot n \cdot F} \quad (\text{VI-7})$$

Si se fija el potencial de electrodo de manera que la reacción electroquímica esté controlada por la etapa de difusión, se trabajará a la densidad de corriente límite. Esta densidad de corriente es función de la conversión, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$i_L(t) = k \cdot n \cdot F \cdot C_0 \cdot (1-x) \quad (\text{VI-8})$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación diferencial (VI-7) y separando variables:

$$\frac{dx}{1-x} = a_e \cdot k \cdot dt \quad (\text{VI-9})$$

Si se integra la ecuación anterior se obtiene:

$$x(t) = 1 - \exp(-k \cdot a_e \cdot t) \quad (\text{VI-10})$$

Por tanto, en un reactor electroquímico discontinuo operando en condiciones de máxima velocidad de reacción, es decir, a un potencial tal que la densidad de corriente sea igual o superior que la densidad de corriente límite, la conversión de la especie reaccionante aumenta de forma exponencial con el tiempo y depende del coeficiente de transferencia de materia, k , y de la superficie específica del electrodo, a_e , según la expresión presentada en la ecuación (VI-10).

El producto entre *la superficie específica y el coeficiente de transferencia de materia*, $k \cdot a_e$, representa un factor fundamental para dimensionar los reactores

electroquímicos. La superficie específica, a_e , es la relación entre el área del electrodo y el volumen del mismo, mientras que el coeficiente de transferencia de materia, k , se define como:

$$k = \frac{D_j}{\delta} \quad (\text{VI-11})$$

donde D_j es el coeficiente de difusión de la especie j que reacciona en la disolución y δ se corresponde con el espesor de la capa límite de difusión en las proximidades del electrodo.

El coeficiente de transferencia de materia depende del tipo de catión que se deposita, así como de la geometría y de las condiciones hidrodinámicas del proceso. Para un proceso determinado tanto el coeficiente de difusión como la geometría y las condiciones hidrodinámicas se mantienen prácticamente constantes, por tanto el coeficiente de transferencia de materia se mantiene constante siempre y cuando no se modifique las condiciones de operación del proceso.

Para la determinación del producto de $k \cdot a_e$, se representa $\ln(1-x)$ en función del tiempo. Esta representación gráfica da como resultado una línea recta, a partir de cuya pendiente negativa se obtiene el valor del producto $k \cdot a_e$, que ha de ser lo más grande posible. En un sistema determinado es posible mejorar el valor de este producto aumentando el valor de k , que se puede lograr disminuyendo el espesor de la capa límite mediante una mayor agitación [9], utilizando promotores de turbulencia [10], electrodos rotatorios [11] es decir, trabajando a un régimen hidrodinámico más turbulento; también se podría mejorar este producto mediante la utilización de electrodos con una gran relación entre su superficie y su volumen, como electrodos tridimensionales [12], electrodos de lecho fluidizado [13] y lechos fluidizados de esferas inertes [14, 15].

En el caso de una electrolisis realizada a una intensidad aplicada constante en la que existe una limitación por difusión de la reacción electroquímica, puede ocurrir que la intensidad impuesta sea superior a la límite, o que por el contrario sea inferior [8].

Cuando se trabaja a intensidades inferiores a la intensidad límite, toda la carga se invierte en la reacción de interés [16], y el aumento de la conversión del reactivo en el compartimiento catódico sigue una ley lineal con el tiempo de acuerdo con la ecuación:

$$x(t) = \frac{I}{n \cdot F \cdot C_0} \cdot t \quad (\text{VI-12})$$

Conforme transcurre la reacción llegará un momento en que la concentración del reactivo será muy pequeña, y como la intensidad límite es proporcional a la concentración del catión en disolución, ésta también disminuirá hasta que sea igual o inferior a la intensidad aplicada. En este instante, denominado tiempo crítico (t_c), en el electrodo tendrán lugar reacciones secundarias. Esto implica que la carga aplicada no se emplea íntegramente en la reacción de interés. En este caso la conversión aumenta de forma exponencial con el tiempo según la siguiente expresión:

$$x(t) = 1 - \exp(-k \cdot a_e \cdot (t - t_c)) \quad (\text{VI-13})$$

donde t_c es el instante en el que la intensidad aplicada iguala a la intensidad límite.

Por tanto, la conversión aumentará de manera lineal con el tiempo mientras que la intensidad aplicada no supere la límite y una vez se igualen ambos valores, la conversión aumentará exponencialmente con el tiempo cumpliendo la ecuación (VI-13). Si desde el comienzo de los experimentos la intensidad aplicada es superior al valor límite, la evolución de la conversión con el tiempo sigue la misma tendencia que cuando se trabajaba a potencial de electrodo constante y a densidad de corriente límite, y viene dada por la ecuación (VI-10).

El *rendimiento eléctrico o rendimiento farádico*, $\phi(t)$, se define como el cociente entre la carga eléctrica invertida en hacer reaccionar el compuesto de interés y los coulombios realmente aplicados. Por tanto, de acuerdo con esta definición

$$\phi(t) = \frac{n \cdot F \cdot (C_0 - C(t)) \cdot V}{\int_0^t I(t) dt} \cdot 100 \quad (\%) \quad (\text{VI-14})$$

donde n es el número de equivalentes intercambiados por mol, V el volumen de la disolución F es la constante de Faraday.

La *productividad específica*, $\eta(t)$, se define como la masa formada del compuesto de interés por unidad de tiempo y de volumen. Este parámetro hace referencia a la relación entre la productividad y el coste de inversiones, y por tanto, es un elemento de apreciación económica. De acuerdo con esta definición:

$$\eta(t) = \frac{M \cdot (C_0 - C(t))}{t} \quad (\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) \quad (\text{VI-15})$$

donde M es el peso atómico o molecular del compuesto formado (g/mol).

La *energía específica consumida*, $E_s(t)$, se define como el consumo energético del reactor electroquímico por kilogramo de producto de interés obtenido y por unidad de tiempo. Por tanto se puede expresar como

$$E_s(t) = \frac{\int_0^t U(t) \cdot I(t) dt}{M \cdot V \cdot C_0 \cdot x(t)} \quad (\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (\text{VI-16})$$

donde U(t) es el potencial de celda en función del tiempo.

La conversión, el rendimiento eléctrico, la productividad específica y la energía específica consumida son las “figuras de mérito” que se utilizan para evaluar el comportamiento del reactor electroquímico. Las expresiones correspondientes a la concentración, C(t), y a la intensidad, I(t), dependen del control cinético del proceso,

que en nuestro caso es un control por difusión para el estaño y el paladio, y del modo de operación (potenciostático o galvanostático).

5.1 DISOLUCIÓN DE Sn(IV) EN HCl

5.1.1 EXPERIMENTOS EN RÉGIMEN POTENCIOSTÁTICO

El modo de operación potenciostático se corresponde con la imposición del potencial de trabajo con respecto a un electrodo de referencia. Puesto que fijar el potencial de trabajo equivale a fijar las posibles reacciones de reducción que pueden tener lugar sobre la superficie del electrodo, este método de operación es muy conveniente ya que se seleccionan las condiciones del proceso de manera que sólo se produzca el producto de interés. Sin embargo, desde el punto de vista industrial resulta inoperable debido a la ausencia de electrodos de referencia de fiabilidad y debido sobretodo al coste elevado de los potenciostatos que trabajan a elevada potencia [16].

En un reactor electroquímico discontinuo la concentración de reactivo disminuye exponencialmente con el tiempo, tal y como se puede apreciar en la Figura VI-6 para un potencial de electrodo de -0.6 V. Para otros potenciales de trabajo la concentración de reactivo disminuye de forma similar con el tiempo, pero más o menos rápidamente en función del potencial aplicado. Como en un proceso potenciostático la intensidad es proporcional a la concentración de reactivo en disolución, también debe de disminuir con el tiempo de forma exponencial.

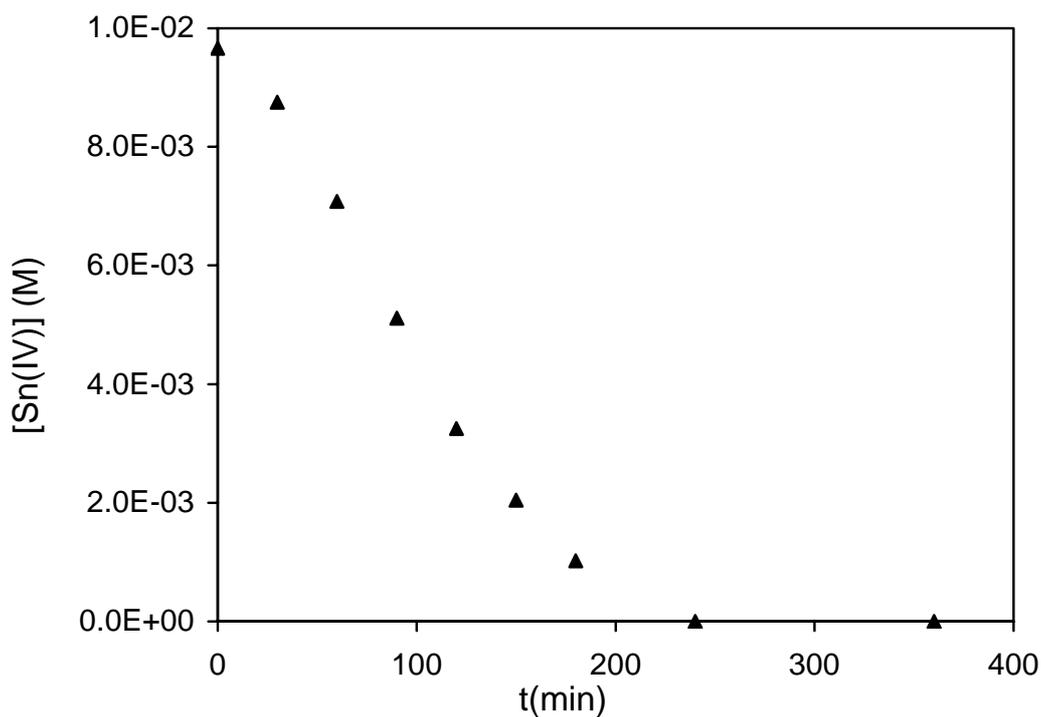


Figura VI-6. Evolución de la concentración de Sn(IV) con el tiempo.

$$E = -0.6 \text{ V}; [\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

La evolución de la intensidad y del potencial de celda, U , en función del tiempo para un potencial de electrodo de $-0.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ viene representada en la Figura VI-7, donde se observa un máximo en la intensidad de trabajo y en el potencial de celda. La forma de las curvas relativas a la intensidad y al potencial de celda frente a tiempo son similares para todos los potenciales de trabajo, sin embargo hacia potenciales de trabajo más negativos los valores de I y U obtenidos son mayores.

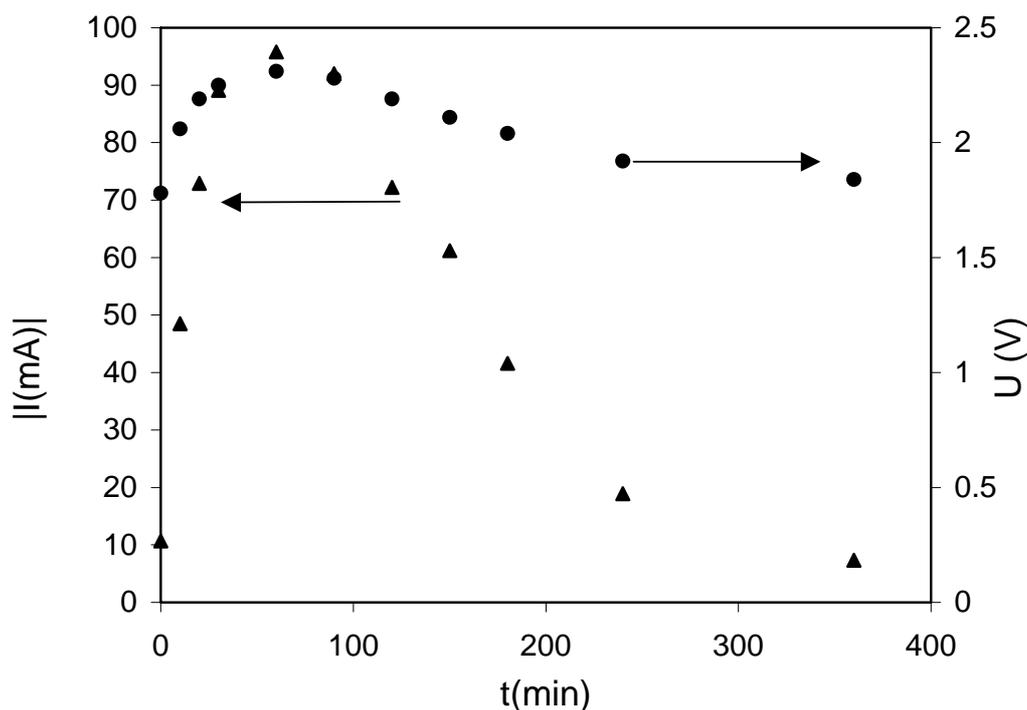


Figura VI-7. Evolución del potencial de celda y de la intensidad con el tiempo.

$$E = -0.6 \text{ V}; [\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

En el caso de la intensidad, Figura VI-7, se observa que inicialmente aumenta hasta alcanzar un máximo y luego disminuye de forma exponencial. Este máximo se debe a varios efectos contrapuestos. Inicialmente el Sn(IV) comienza a depositarse sobre un electrodo de grafito limpio, que presenta una resistencia importante a la reducción del Sn(IV), lo que implica una intensidad baja al potencial de trabajo. Como consecuencia del recubrimiento del electrodo de grafito por el estaño, disminuye la resistencia a la deposición de éste y por tanto aumenta la intensidad. Además, como consecuencia de la deposición del estaño aumenta la rugosidad y por tanto el área del electrodo, lo que también contribuye a un aumento de la intensidad [17].

Por otra parte, en los reactores discontinuos la concentración de reactivo disminuye exponencialmente con el tiempo, y por tanto también lo hará la intensidad, ya que estas dos variables están relacionadas. Este último efecto predomina sobre los dos primeros para tiempos elevados, y explica el comportamiento observado así como el máximo obtenido en la intensidad. Finalmente, para valores de tiempo considerables, la

concentración de estaño es despreciable, y la intensidad se atribuye a la presencia de reacciones parásitas, es decir, a la de reducción del medio.

El máximo observado en el caso de la intensidad coincide con el máximo del potencial de celda, U de la Figura VI-7. Esto es debido a que valores elevados de intensidad se traducen en valores elevados del potencial de celda, de acuerdo con la Ley de Ohm aplicada al reactor electroquímico.

Sustituyendo los datos experimentales correspondientes a la concentración de estaño, intensidad de trabajo y potencial de celda, en las expresiones (VI-6), (VI-15) y (VI-16) se pueden obtener los valores correspondientes a la conversión del Sn(IV), la productividad específica del Sn(IV) así como la energía consumida en el reactor electroquímico. Si además se calcula la carga eléctrica a partir de la integral de la intensidad con respecto al tiempo, se puede evaluar el rendimiento eléctrico mediante la ecuación (VI-14).

La Figura VI-8 muestra la evolución del grado de conversión para los diferentes potenciales de trabajo, donde se puede observar como este parámetro aumenta de forma continua tendiendo a la unidad. A potenciales iguales o más positivos a -0.45 V, todavía no tiene lugar la reducción del Sn(IV), puesto que el potencial no es lo suficientemente catódico, comenzando su reducción a partir de -0.5 V, en cuyo caso el grado de conversión aumenta con el tiempo hasta conseguir la recuperación completa del Sn(IV).

Para valores de potencial de electrodo más negativos que -0.6 V, valor aproximado al cual se obtenía la máxima velocidad de reducción del Sn(IV), se consigue la reducción total del Sn(IV) para valores de tiempo inferiores a los 300 minutos. Conforme el potencial de electrodo se hace más catódico, la velocidad de recuperación del Sn(IV) es cada vez mayor y aumenta con el potencial aplicado, debido a la mayor intensidad que corresponde a los potenciales más negativos, por tanto la conversión completa del Sn(IV) se alcanza para tiempos menores.

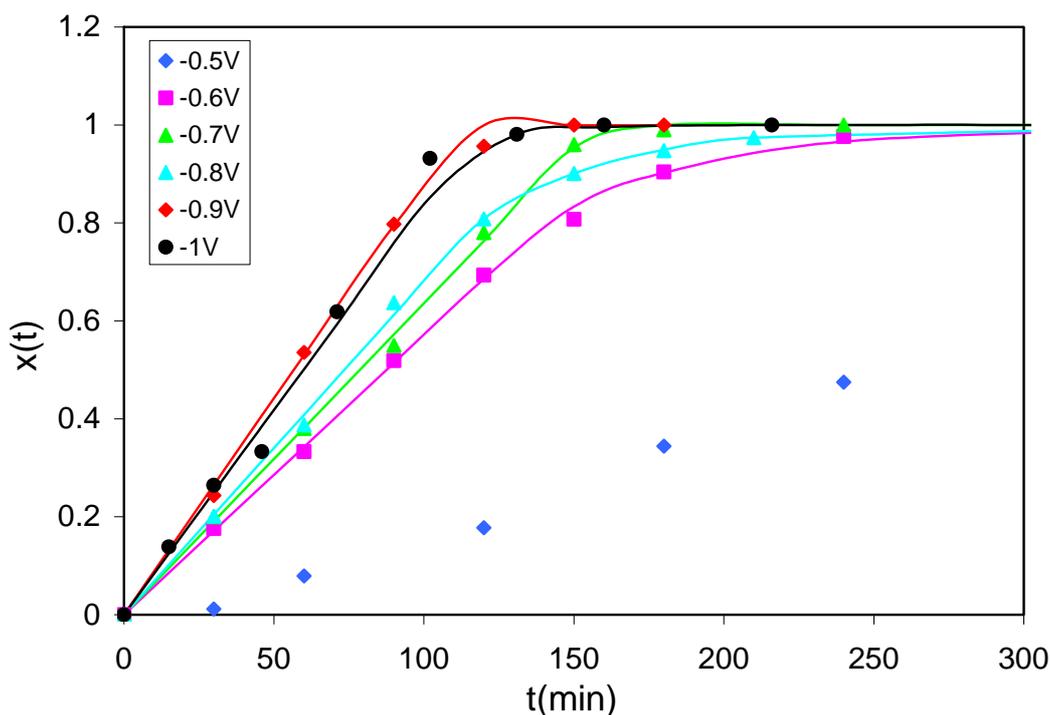


Figura VI-8. Evolución del grado de conversión con el tiempo para diferentes potenciales de trabajo y ajuste de los datos experimentales. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

Por otro lado, cuanto más negativo es el potencial aplicado mayor es la producción de hidrógeno, lo que provoca una mayor velocidad de deposición debido a que las burbujas de hidrógeno causan un aumento de la transferencia de materia del Sn(IV) a la superficie del cátodo [18], aunque el rendimiento eléctrico del proceso sea menor. Sin embargo, si el potencial se hace muy negativo se supera la densidad de corriente límite, y el grado de conversión es independiente del potencial aplicado, como ocurre para los potenciales de -0.9 V y -1 V . Por otro lado, en la Figura VI-8 se observa como para potenciales más catódicos que -0.5 V , el grado de conversión aumenta de manera exponencial con el tiempo según el modelo de la ecuación (VI-10), siendo este comportamiento típico de los reactores discontinuos agitados trabajando a un potencial próximo a la zona de intensidad límite.

Teniendo en cuenta la ecuación la ecuación (VI-10), la representación de $\ln(1-x)$ frente al tiempo debe de proporcionar una línea recta de cuya pendiente se puede calcular el producto $k \cdot a_c$. La Figura VI-9 muestra esta representación para un potencial de trabajo de -0.6 V , donde de la pendiente obtenida mediante un ajuste de regresión

lineal se obtiene un valor de $k \cdot a_e$ de $2.02 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Realizando la misma representación para todos los potenciales de trabajo se calculan los valores de $k \cdot a_e$ que se recogen en la Tabla VI-1. Por otro lado, en la Figura VI-8 se representa la ecuación (VI-10) con los valores de $k \cdot a_e$ calculados junto con los datos experimentales, donde puede comprobarse que el reactor se comporta según el modelo propuesto.

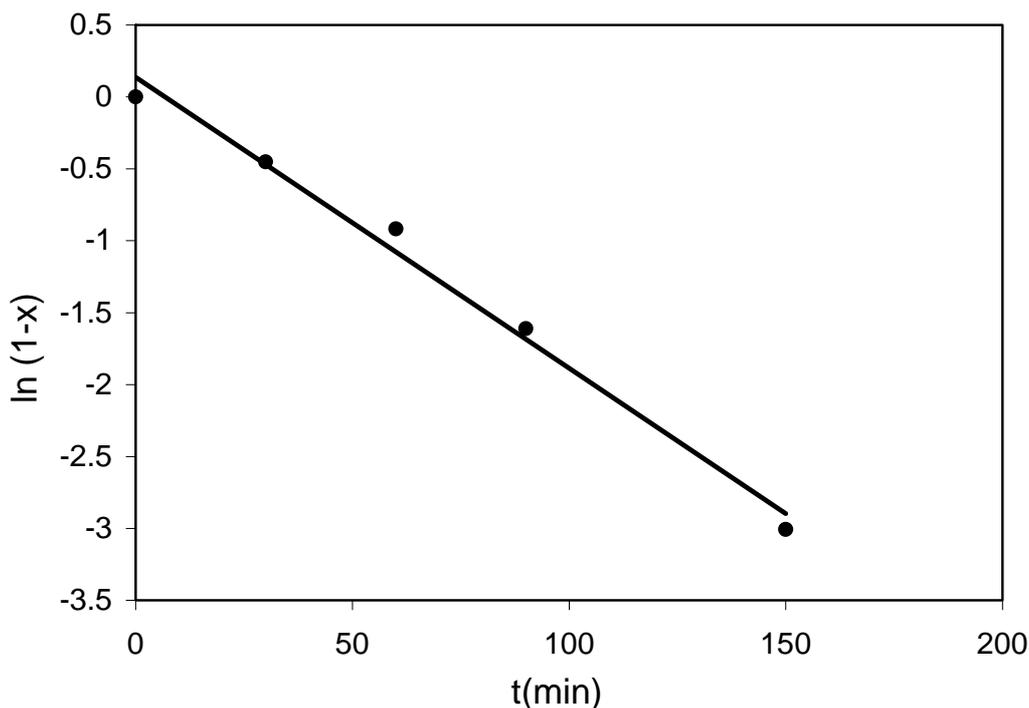


Figura VI-9. Cálculo de $k \cdot a_e$. $E = -0.6 \text{ V}$; $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

En la Tabla VI-1 se observa que conforme el potencial de electrodo se hace más catódico mayor es el valor de $k \cdot a_e$. Este comportamiento puede deberse al aumento tanto de k como de a_e con el potencial de electrodo. Cuanto más negativo es el potencial de electrodo aplicado más rugoso es el depósito de estaño formado, y por tanto mayor es la superficie específica, a_e . Además, en el caso de los potenciales más negativos de -0.9 y -1 V , se produce un aumento del coeficiente de transferencia de materia debido a la acción promotora de turbulencia del hidrógeno que se forma a estos potenciales. La formación de hidrógeno y el aumento local del pH como consecuencia de la reducción del medio hace que el depósito formado sea más esponjoso todavía incrementándose la superficie específica del electrodo [4, 19].

En las experiencias realizadas a potenciales comprendidos entre -0.5 y -0.6 V el depósito de estaño formado sobre el cátodo era plateado y fino, y con una textura bastante uniforme, mientras que a valores de potencial más catódicos, el depósito formado sobre el cátodo era de color grisáceo, tenía una textura esponjosa y se eliminaba fácilmente de la superficie del electrodo, de forma similar a lo observado por Kekesi et al. [4] durante la extracción del estaño procedente de una chatarra mediante técnicas electroquímicas. La formación de este depósito esponjoso puede deberse al aumento de pH local que tiene lugar en el compartimiento catódico debido a la reducción del medio, reacción que tiene más importancia a potenciales más negativos.

Continuando con el análisis de las figuras de mérito del reactor, en la Figura VI-10, se representa la evolución del rendimiento eléctrico del proceso con el tiempo para los diferentes potenciales de trabajo.

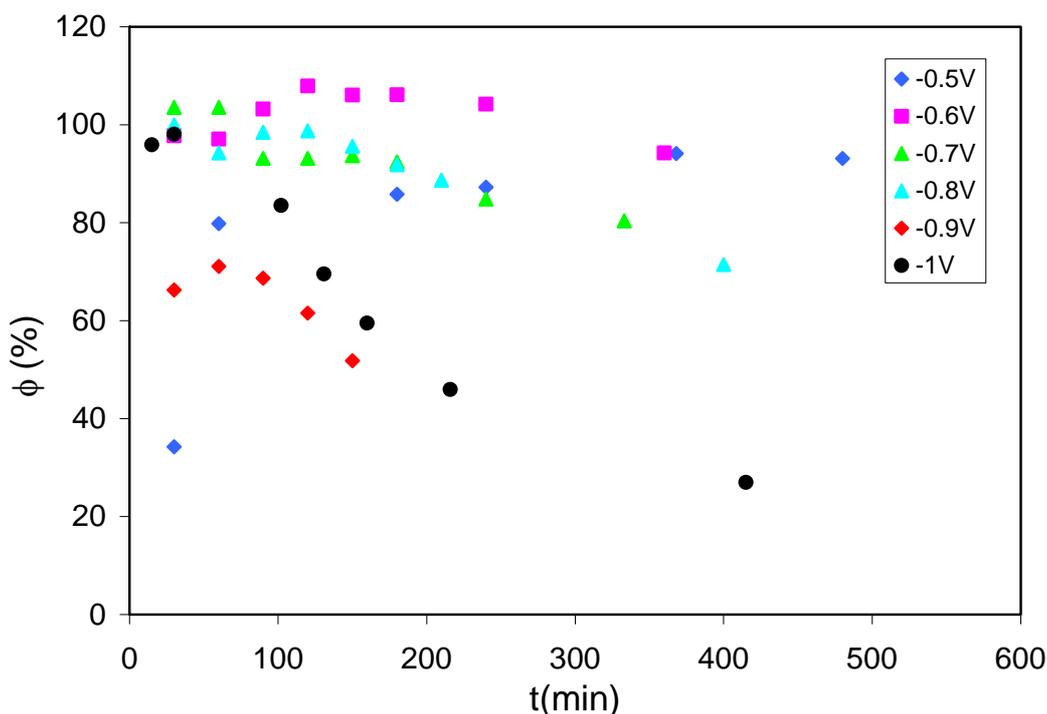


Figura VI-10. Evolución del rendimiento farádico con el tiempo para diferentes potenciales de trabajo. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

A -0.5 V comienza a producirse la deposición del catión estánnico, pero la reacción de reducción todavía es muy lenta. En estas condiciones el rendimiento eléctrico inicialmente es muy pequeño y aumenta con el tiempo hasta que la superficie del electrodo está totalmente recubierta de estaño, en cuyo caso el rendimiento eléctrico permanece prácticamente constante y próximo al 100%, puesto que la intensidad alcanzada en todo momento es igual o inferior a la intensidad límite.

En la Figura VI-10 se observa que a potenciales de trabajo comprendidos entre -0.6 y -0.8 V el rendimiento eléctrico se mantiene próximo al 100%. Sin embargo, llega un momento en que el rendimiento eléctrico disminuye de forma exponencial con el tiempo debido al agotamiento del estaño. Esta disminución es más rápida y comienza a tiempos menores cuanto más negativo es el potencial aplicado ya que la densidad de corriente límite se alcanza antes y el estaño se deposita más rápidamente. El alto rendimiento farádico obtenido para el Sn(IV), refleja el elevado sobrepotencial que presenta este elemento para el hidrógeno [20]. Para potenciales más negativos, -0.9 V y -1 V, como la densidad de corriente aplicada es superior a la densidad de corriente límite, la reacción de reducción del medio es muy importante y el rendimiento eléctrico es inferior al 100% durante la mayor parte de los experimentos.

Por tanto se puede concluir que el rango de potenciales comprendidos entre -0.6 y -0.8 V correspondería a la intensidad límite de la reducción del Sn(IV) ya que el rendimiento eléctrico se mantiene próximo al 100% hasta casi los 200 minutos, tiempo para el cual se ha recuperado casi todo el estaño como puede comprobarse en la Figura VI-8, en la que se observa que para este valor de tiempo la conversión del Sn(IV) es prácticamente total.

La evolución de la productividad específica, $\eta(t)$, expresada como los gramos de producto obtenido por unidad de tiempo y de volumen se muestra en la Figura VI-11. En general se observa que la productividad específica aumenta inicialmente, alcanza un máximo y luego disminuye. Esta tendencia es similar a la que sigue la intensidad (Figura VI-7) y se debe a los mismos motivos. Al comienzo de cada experiencia y conforme el electrodo de grafito se va recubriendo de estaño, la deposición del Sn(IV) se ve favorecida por la disminución de la resistencia que presenta el cátodo a la deposición

del Sn(IV), una vez se ha formado la primera capa de estaño, y por el aumento de la rugosidad del electrodo. Por otra parte, a partir de un cierto tiempo se produce el agotamiento del estaño, y por tanto la cantidad del mismo que se deposita también disminuye. Estos dos factores explican el máximo observado en la Figura VI-11 para todos los potenciales de trabajo.

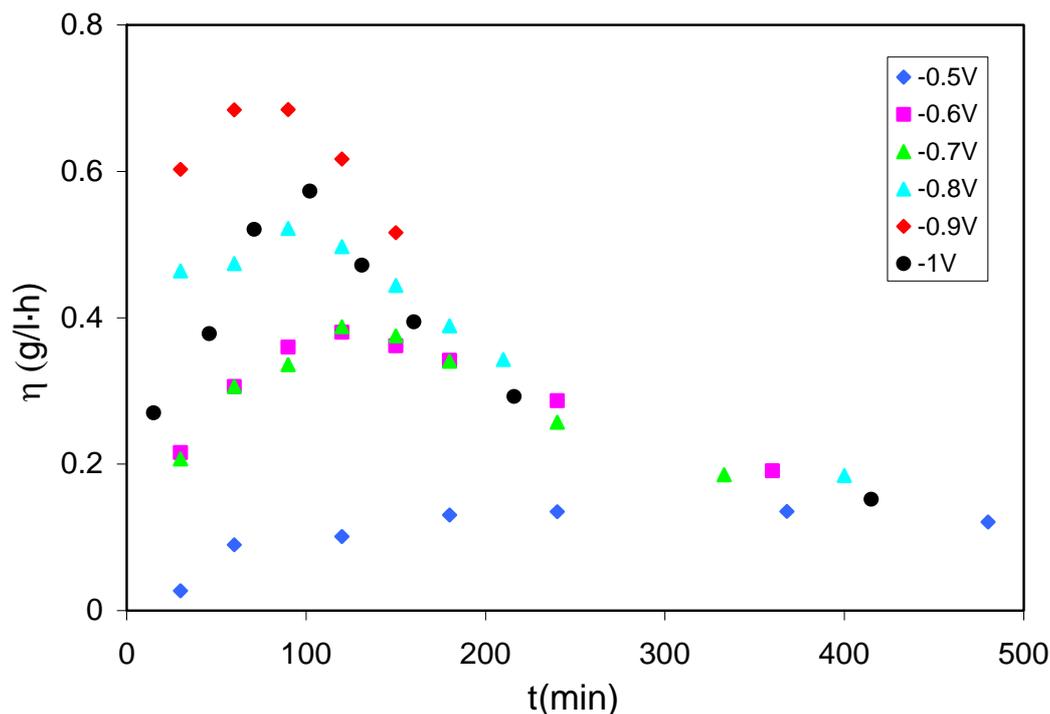


Figura VI-11. Evolución de la productividad específica con el tiempo para diferentes potenciales de trabajo. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

Para valores de potencial del orden de -0.5 V , la reducción del estaño es bastante lenta, puesto que no se alcanza la densidad de corriente límite en ningún momento. La cantidad de estaño producida por unidad de tiempo es muy baja pero es siempre creciente ya que en el tiempo que dura el ensayo el Sn(IV) nunca llega a agotarse. A potenciales iguales o más negativos que -0.6 V , se opera a densidades de corriente iguales o superiores a la límite, y conforme transcurre el tiempo aumenta la cantidad de estaño depositada por unidad de tiempo. Sin embargo, como la reducción tiene lugar a la máxima velocidad, llega un momento en que la concentración del catión en la disolución disminuye considerablemente, y por tanto la cantidad depositada del

mismo será cada vez menor. Esto conduce a la disminución de la productividad específica observada para todas las curvas. Si la duración del experimento fuera lo suficientemente elevada, llegaría un momento en el que el Sn(IV) se agotaría completamente, obteniéndose entonces curvas de productividad que tenderían asintóticamente al valor de cero.

Por otro lado a un tiempo dado la productividad específica aumenta conforme el potencial aplicado es más negativo. Esto se debe a que cuanto más catódico es el potencial, mayor es la intensidad, que es proporcional a la velocidad de deposición del Sn(IV). Además, este aumento de la productividad también es debido a la mayor generación de hidrógeno que se produce hacia potenciales más negativos. La acción promotora de turbulencia del hidrógeno produce una gran transferencia de iones de Sn(IV) hacia la superficie del cátodo. A -1 V, no se cumple esta tendencia, ya que puede que a potenciales tan negativos, la formación de hidrógeno sobre la superficie del electrodo es tan grande que puede suponer un obstáculo físico a la deposición del Sn(IV) [17].

En la Figura VI-12 se representa la evolución de la energía específica consumida con el tiempo para todos los potenciales de trabajo. En general puede observarse que la energía consumida aumenta con el potencial aplicado.

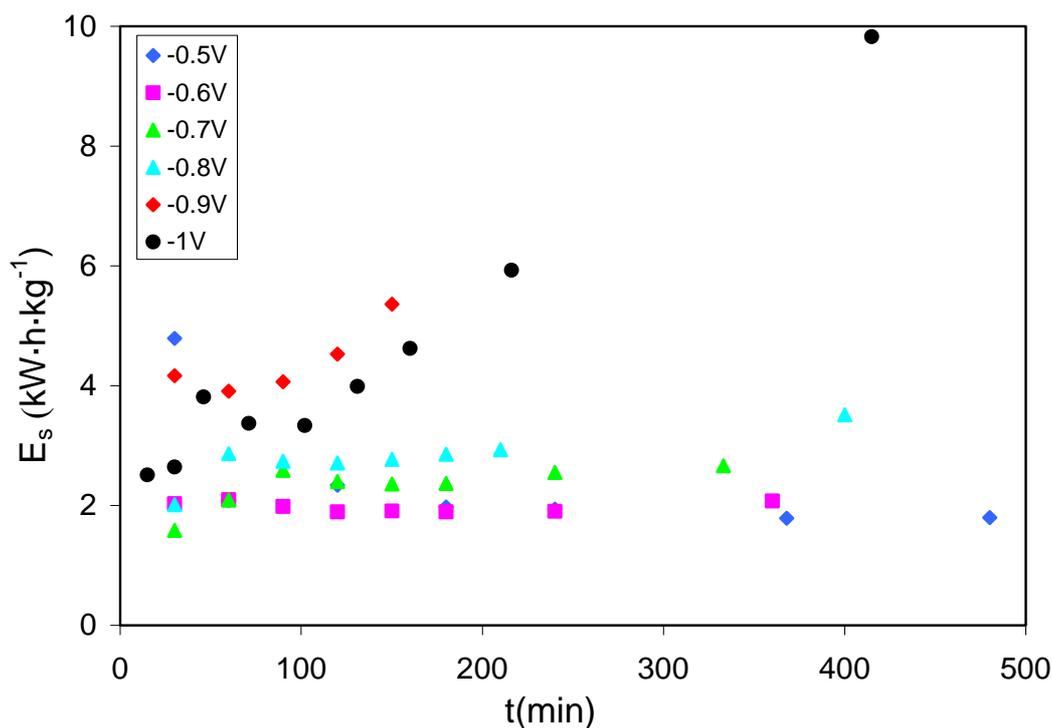


Figura VI-12. Evolución de la energía específica consumida con el tiempo para diferentes potenciales de trabajo. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

Al menor potencial de trabajo, -0.5 V , inicialmente la energía consumida por unidad de producto obtenido es muy grande debido a la resistencia que presenta el electrodo de grafito para la reducción del Sn(IV) en esas condiciones. Una vez recubierto de estaño el electrodo, la energía consumida disminuye hasta alcanzar un valor constante con el tiempo.

Para potenciales comprendidos entre -0.6 y -0.8 V , la energía consumida permanece prácticamente constante con el tiempo, aunque es un poco mayor cuanto más negativo es el potencial aplicado. En estas condiciones el reactor está operando durante todo el tiempo a densidades de corriente próximas a la límite, por tanto el estaño se deposita siempre a la máxima velocidad posible y el rendimiento eléctrico es muy alto durante todo el proceso, tal y como puede observarse en la Figura VI-10.

A los potenciales de trabajo más catódicos, -0.9 y -1 V , la energía consumida aumenta de forma continua con el tiempo ya que la intensidad supera el valor de

intensidad límite, debido a las reacciones no deseadas, como la reducción del medio, que hacen además que el rendimiento eléctrico sea inferior al 100%. El consumo de energía observado está en concordancia con los valores descritos por Chaudhary et al. [21] en el estudio de la eliminación del estaño presente en disoluciones diluidas.

Los dos últimos parámetros analizados, productividad específica y energía específica consumida, se pueden relacionar con la viabilidad del proceso, puesto que el primero está relacionado con los beneficios debidos al producto obtenido, y por tanto ha de ser lo mayor posible, y el segundo está relacionado con los costes de operación, que habrá que minimizar. Así en el caso de la deposición del estaño se puede concluir que la reducción del medio como reacción lateral presenta tanto aspectos beneficiosos como perjudiciales. A medida que el potencial se hace más negativo aumenta la energía específica consumida pero también la productividad específica del compuesto de interés, por tanto, la elección del potencial de trabajo dependerá del compromiso entre los costes de inversión y los costes energéticos [17].

Una forma de evaluar el comportamiento de un reactor discontinuo operando a distintos potenciales o intensidades puede ser la comparación del valor de las diferentes “figuras de mérito” calculadas en un momento determinado o determinar el tiempo necesario para conseguir un grado de conversión del 100% si el rendimiento eléctrico fuera del 100%, obtener este tiempo para cada valor de potencial de trabajo y comparar el valor de las diferentes “figuras de mérito” obtenidas. Teniendo en cuenta la ecuación (VI-14), el tiempo necesario para conseguir un grado de conversión del 100% con un rendimiento eléctrico del 100%, t_t , es el tiempo para el cual se cumple:

$$n \cdot F \cdot C_0 \cdot V = \int_0^{t_t} I(t) dt \quad (\text{VI-17})$$

Este tiempo, que denominaremos tiempo teórico (t_t), se puede determinar a partir de los datos experimentales tal y como se muestra en la Figura VI-13 para un potencial de trabajo de -0.6 V. Después de determinar el tiempo teórico se pueden comparar las

distintas "figuras de mérito" para todos los potenciales de trabajo. Estos valores se recogen en la Tabla VI-1. En esta tabla no se recogen los valores correspondientes a -0.5 V, puesto que el tiempo teórico necesario es mayor que el tiempo de duración del experimento, no llegándose a alcanzar la conversión completa del Sn(IV) durante las 8 horas de duración del experimento. En la Tabla VI-1 se ha añadido el valor de $k \cdot a_e$ calculado a partir de los datos experimentales del grado de conversión, tal como se comentó en apartados anteriores.

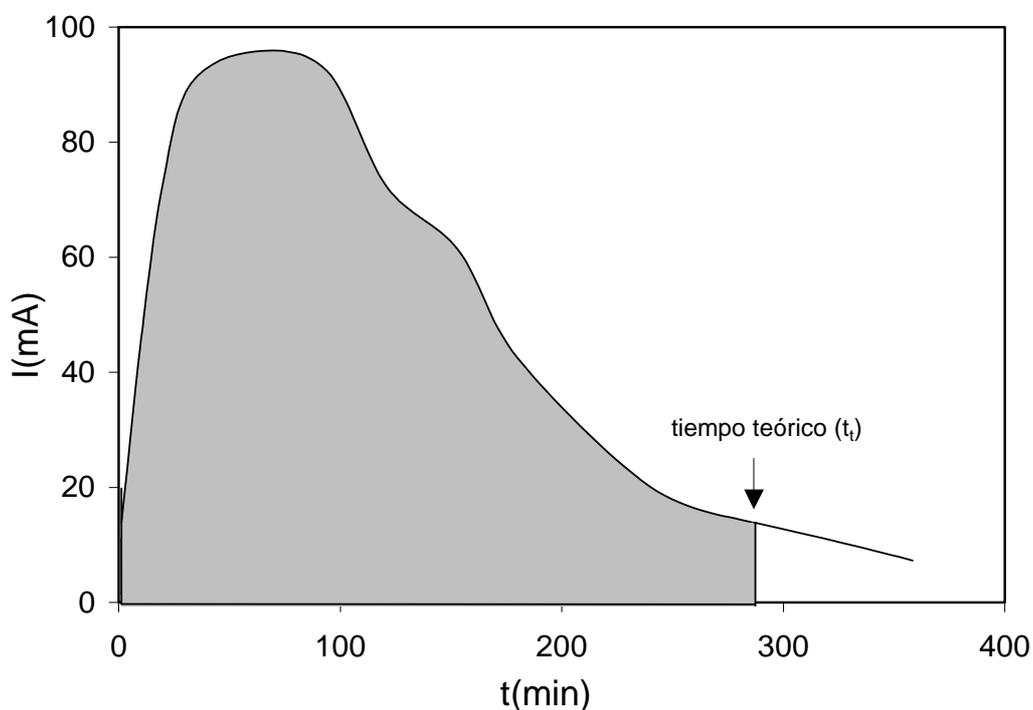


Figura VI-13. Tiempo teórico necesario para obtener una conversión total del Sn(IV) suponiendo un rendimiento eléctrico del 100%. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $E = -0.6$ V.

Tabla VI-1. “Figuras de mérito” correspondientes al tiempo necesario para obtener una conversión total del Sn(IV) suponiendo un rendimiento eléctrico del 100%.

E(V)	t_t(min)	x(t)	ϕ(t) (%)	η(g·l⁻¹·h⁻¹)	E_s(kW·h·kg⁻¹)	k·a_e (min⁻¹)
-0.6	288	1	96.4	0.25	1.97	2.02·10 ⁻²
-0.7	158.2	0.93	93.3	0.37	2.36	3.42·10 ⁻²
-0.8	169.4	0.93	93.2	0.41	2.83	2.21·10 ⁻²
-0.9	78.5	0.69	69.6	0.68	4.00	5.12·10 ⁻²
-1	93.5	0.83	83.1	0.56	3.35	5.01·10 ⁻²

En la Tabla VI-1 se puede observar que cuanto más negativo es el potencial aplicado, el tiempo necesario para conseguir la recuperación total del Sn(IV) disminuye debido a la mayor intensidad de trabajo. La productividad específica y la energía consumida aumentan de forma continua y en la misma proporción con el potencial aplicado.

Para potenciales de trabajo comprendidos entre -0.6 y -0.8 V y para el tiempo teórico, t_t , se consigue recuperar prácticamente todo el estaño con un rendimiento eléctrico próximo al 100%. En este rango de potenciales, la densidad de corriente de trabajo es próxima a la densidad de corriente límite, por eso se puede lograr un rendimiento eléctrico es del 100% junto a conversiones totales del Sn(IV).

Sin embargo, a potenciales de trabajo más negativos, -0.9 o -1 V, el grado de conversión y el rendimiento eléctrico disminuyen de forma considerable para el tiempo teórico, puesto que la densidad de corriente aplicada es superior a la densidad de corriente límite. Conforme el rendimiento eléctrico se desvía del 100%, las conversiones del Sn(IV) obtenidas se alejan más de la unidad.

La energía específica consumida evoluciona inversamente al rendimiento farádico, ya que cuanto mayor es el rendimiento eléctrico mayor es la proporción de energía que se invierte en la reacción de interés y por tanto la energía consumida es mínima. Por otra parte, la tendencia observada para la productividad específica es la

misma que la mostrada en la Figura VI-11, es decir, a potenciales más catódicos, el hidrógeno promueve la transferencia de Sn(IV) hacia el electrodo, y por tanto la cantidad depositada del mismo por unidad de volumen y por unidad de tiempo aumenta conforme el potencial se hace más negativo.

5.1.1.1 FORMACIÓN DE Sn(II)

En todas las experiencias realizadas en este capítulo, la determinación de la concentración de Sn(IV) se ha llevado a cabo mediante técnicas polarográficas, según el procedimiento puesto a punto en el Capítulo III de la presente Tesis Doctoral. Al realizar los análisis correspondientes, se aprovechó la misma técnica para determinar la posible formación de Sn(II). Se ha observado que el Sn(II) sólo se obtiene en determinadas condiciones: a potenciales de electrodo muy negativos, concretamente a -1 V, siempre y cuando la intensidad correspondiente a este valor de potencial sea superior al valor límite, y cuando además queda muy poco Sn(IV) en disolución. En la Figura VI-14 se representa la evolución de la concentración del Sn(IV) y del Sn(II) para un potencial de electrodo de -1 V.

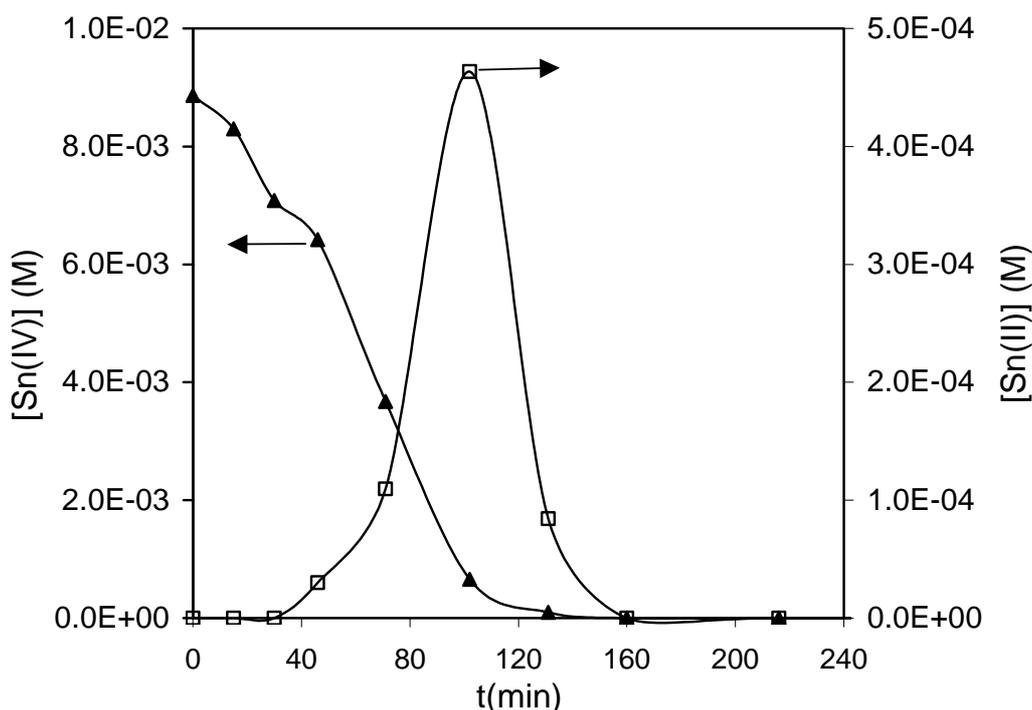


Figura VI-14. Evolución de la concentración de Sn(IV) y de Sn(II) con el tiempo.

$E = -1 \text{ V}$.

En la Figura VI-14 se observa como el Sn(II) comienza a formarse cuando la concentración de Sn(IV) ha disminuido prácticamente a la mitad. La concentración del Sn(II) aumenta con el tiempo, alcanza un máximo y luego disminuye debido a su reducción a estaño metálico sobre el electrodo. Además la concentración máxima de Sn(II) obtenida es del orden de 10 veces menor que la concentración de Sn(IV).

Durante los primeros 45 minutos de experimento la deposición del Sn(IV) transcurre con formación directa de estaño metálico. Sin embargo, conforme se va depositando el Sn(IV) se liberan los cloruros de los complejos Sn(IV)-Cl. En nuestro caso al estar a valores de potencial tan catódicos, -1 V , se produce una gran acumulación de iones cloruro en las proximidades del electrodo, los cuales, según los estudios realizados por Fatouros et al. [22, 23] son los responsables de la formación de Sn(II).

En estos estudios se pone de manifiesto que la formación de Sn(II) a partir de Sn(IV) depende de las condiciones del medio. Así, a concentraciones bajas de cloruro

libre en disolución la deposición del Sn(IV) transcurre con formación directa de Sn(0), siendo la especie responsable de este mecanismo el complejo SnCl_3^+ , mientras que si aumenta la relación $[\text{Cl}^-]/[\text{Sn(IV)}]$ la reducción del Sn(IV) tiene lugar con formación de Sn(II), siendo la especie involucrada en este fenómeno el complejo SnCl_5^- .

En el caso que nos ocupa, es decir, a potenciales muy negativos y a densidades de corriente superiores a la límite, la velocidad de reducción del Sn(IV) es muy alta y por tanto la concentración de Sn(IV) en las proximidades del electrodo es muy pequeña, por lo que la relación $[\text{Cl}^-]/[\text{Sn(IV)}]$ es muy grande. En estas condiciones, sería posible la formación del SnCl_5^- que se reduciría para dar Sn(II). Este último se podría estabilizar en la disolución por formación del complejo SnCl^+ [24, 25] que fácilmente se reduciría para dar Sn(0).

En la Figura VI-15 se representa el efecto de la concentración de ácido clorhídrico sobre la reducción del Sn(IV) cuando el potencial de trabajo es -0.8 V. A concentraciones de ácido clorhídrico iguales o inferiores a 0.5M, la deposición del Sn(IV) es mucho mas lenta que cuando la concentración de HCl es 1M, incluso para valores de potencial bastante catódicos, esto es debido a que a concentraciones bajas de ácido clorhídrico tiene lugar la formación de complejos hidroxilados entre el Sn(IV) y el medio mucho más difíciles de reducir [26], que influyen de manera negativa en su deposición.

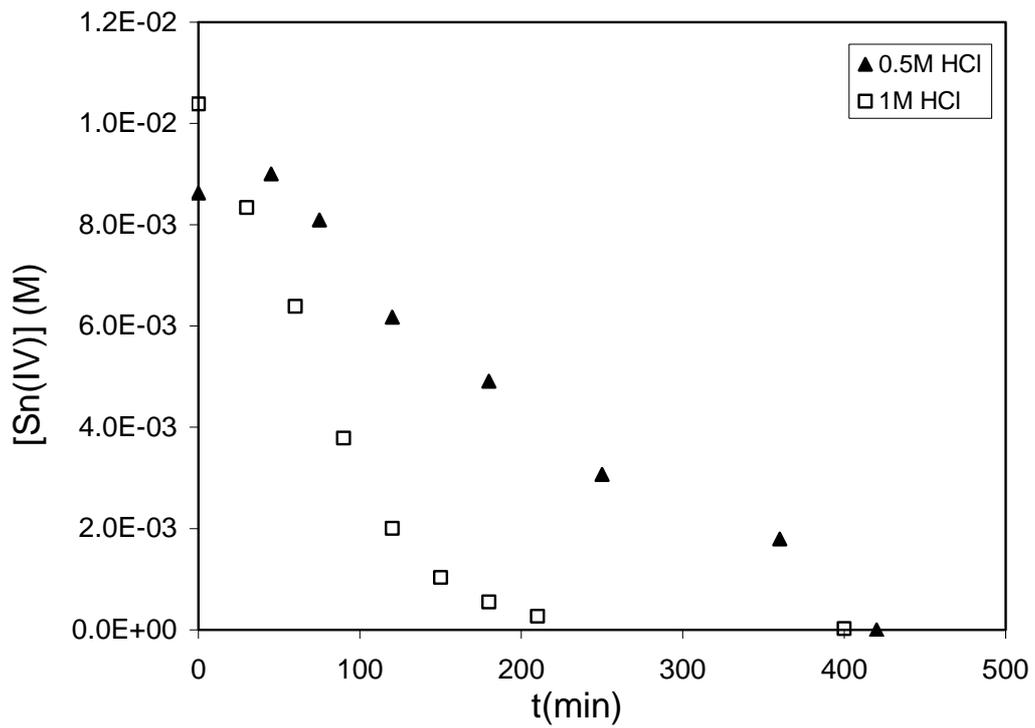


Figura VI-15. Efecto de la concentración de HCl sobre la reducción del Sn(IV).

$$E = -0.8 \text{ V}; [\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

5.1.2 EXPERIMENTOS EN RÉGIMEN GALVANOSTÁTICO

Los experimentos llevados a cabo en régimen galvanostático equivalen a una velocidad total de reacción impuesta. Las intensidades de trabajo seleccionadas para realizar estos experimentos se han elegido en función de las intensidades alcanzadas en los experimentos en régimen potencioestático.

La evolución de la concentración de Sn(IV) con el tiempo, para una intensidad de 100 mA, sigue inicialmente una tendencia lineal hasta llegar a un valor de tiempo, en torno a los 90 minutos, a partir del cual la concentración disminuye de forma exponencial con el tiempo tal como se observa en la Figura VI-16. En la Figura VI-17 se representa la evolución del potencial del cátodo y del voltaje total de celda, U , con el tiempo para una intensidad constante de 100 mA.

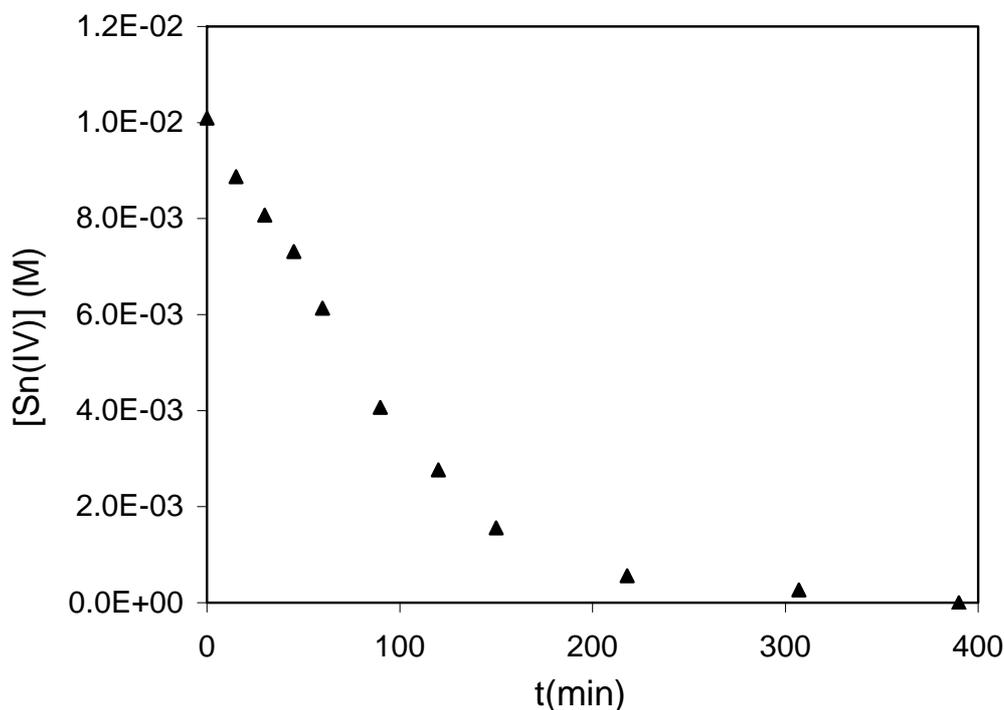


Figura VI-16. Evolución de la concentración de Sn(IV) con el tiempo.

$$I = 100 \text{ mA}; [\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

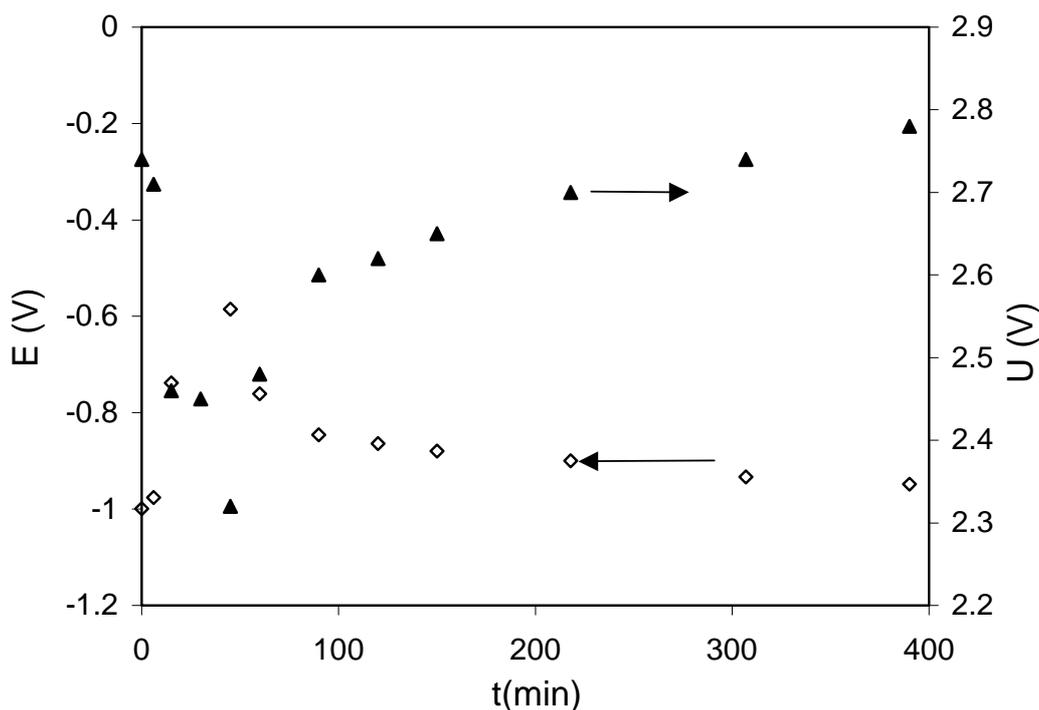


Figura VI-17. Evolución del potencial de trabajo, E, y del potencial de celda, U, con el tiempo. $I = 100 \text{ mA}$; $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

En la Figura VI-17 se observa cómo el potencial de electrodo inicialmente es muy negativo y conforme aumenta el tiempo se hace menos catódico, hasta alcanzar un valor máximo a partir del cual el potencial es cada vez más negativo con el tiempo. Este comportamiento es similar al que seguía la intensidad en el régimen de operación potencioestático, y se puede explicar de la misma forma. Es decir, cuando comienza la deposición del estaño sobre el grafito la sobretensión es muy elevada debido a la resistencia que presenta el grafito a la deposición del estaño y por tanto el potencial de electrodo necesario para que se produzca la deposición del estaño es muy negativo. Conforme transcurre el proceso, el estaño se va depositando sobre el electrodo de grafito ya recubierto de estaño, lo que se traduce en menores sobretensiones, puesto que la resistencia del electrodo a la deposición del estaño es cada vez menor y el potencial de electrodo es cada vez menos catódico. Finalmente, conforme disminuye la concentración de Sn(IV) en la disolución comienza a producirse la reacción de reducción del medio, para mantener la intensidad total aplicada. Esta segunda reacción cada vez tiene más peso sobre el proceso global, y hace que el potencial de electrodo sea cada vez más negativo y tienda a un valor prácticamente constante, del orden de –

0.95 V, que corresponderá al potencial de reducción del medio en estas condiciones, cuando ya no queda Sn(IV) en disolución.

En lo que se refiere al potencial de celda, U , en la Figura VI-17 se observa como su evolución es la inversa que la del potencial de electrodo, E . Es decir, las menores sobretensiones catódicas correspondientes al máximo de potencial de electrodo se reflejan en menores potenciales de celda, puesto que según la ecuación (V. 14) cuanto mayor es la sobretensión catódica mayor es el potencial de celda.

Sustituyendo los datos experimentales correspondientes a la concentración de estaño, intensidad de trabajo y potencial de celda, en las expresiones (VI-6), (VI-14), (VI-15) y (VI-16) se pueden obtener los valores correspondientes a la conversión del Sn(IV), el rendimiento eléctrico del proceso, la productividad específica del Sn(IV) así como la energía consumida en el reactor electroquímico.

En la Figura VI-18 se representa la evolución del grado de conversión del estaño con el tiempo para las diferentes intensidades de trabajo. En todos los casos el grado de conversión aumenta con el tiempo y lo hace de forma más rápida cuanto mayor es la intensidad aplicada incluso aunque la intensidad aplicada sea superior a la límite debido a que la generación de hidrógeno hace de promotor de turbulencia, mejorando por tanto la transferencia de materia [17].

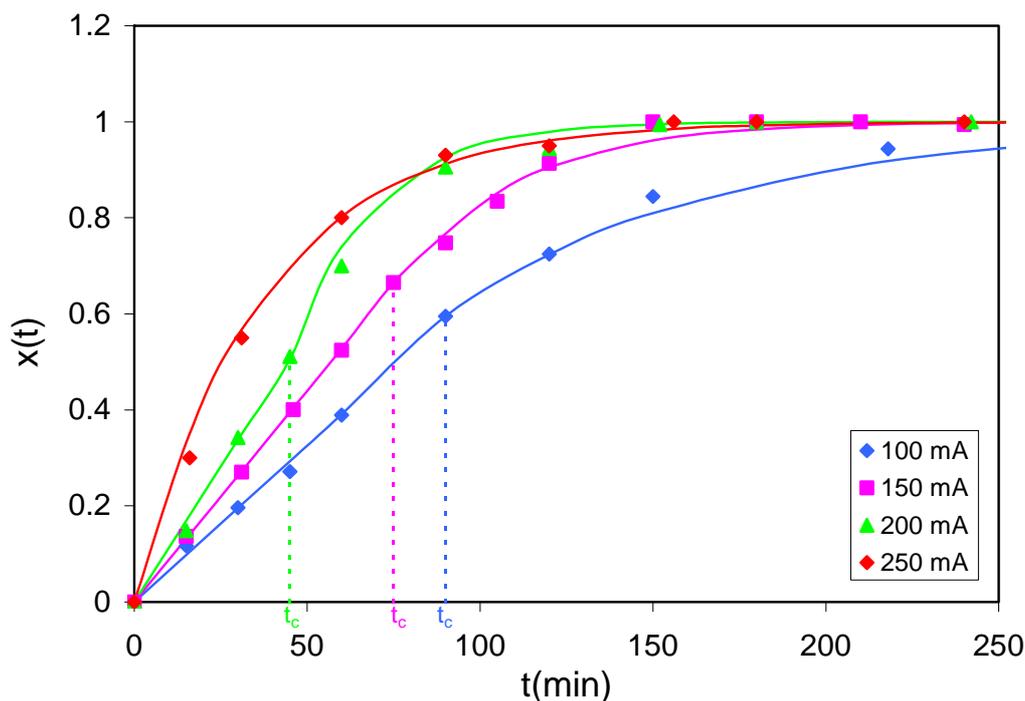


Figura VI-18. Evolución del grado de conversión para diferentes intensidades de trabajo y ajuste de los datos experimentales. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

Para valores de la intensidad inferiores a 200 mA, inicialmente se observa que el grado de conversión aumenta de forma lineal con el tiempo debido a que la intensidad aplicada es inferior a la intensidad límite correspondiente a esa concentración. Sin embargo, como consecuencia de la disminución progresiva de la concentración de Sn(IV) en disolución, llega un momento en que la intensidad aplicada iguala a la intensidad límite. A este tiempo se le denomina tiempo crítico, t_c y disminuye conforme aumenta la intensidad aplicada, tal y como se observa en la Figura VI-18, donde se obtienen valores de tiempo crítico de 90, 75 y 45 minutos para las intensidades de trabajo de 100, 150 y 200 mA respectivamente. Para tiempos superiores a t_c , el grado de conversión aumenta de forma exponencial con el tiempo. Los valores de t_c se determinan experimentalmente a partir del rendimiento eléctrico, como se verá más adelante en la Figura VI-20.

Para intensidades de trabajo superiores a 200 mA se trabaja siempre por encima de la densidad de corriente límite, por lo que el Sn(IV) se deposita siempre a la máxima

velocidad y el aumento del grado de conversión sigue una tendencia exponencial. Para estas condiciones de operación parte de la intensidad aplicada se invierte en reacciones secundarias como es la formación de hidrógeno a partir de la reducción del medio.

En la Figura VI-18, cuando la intensidad de trabajo es inferior a 250 mA, se ha representado el ajuste de los datos experimentales a los modelos que representan el comportamiento de un reactor electroquímico perfectamente agitado operando en régimen galvanostático. Así, inicialmente, para tiempos inferiores a t_c , que corresponde al primer tramo de las curvas, los datos experimentales se han ajustado a la expresión lineal (VI-12), mientras que para tiempos superiores a t_c se ha utilizado la relación exponencial dada por la ecuación (VI-13). A 250 mA como desde el comienzo la intensidad aplicada es superior al valor límite los datos experimentales se ajustan a la ecuación exponencial (VI-10).

El cálculo del producto de $k \cdot a_e$ se realiza de la misma forma que se hizo en los experimentos a régimen potencioestático. En la Figura VI-19 se muestra un ejemplo de cálculo de este producto para una intensidad de trabajo de 200 mA, dando como resultado un valor de $4.20 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. El resto de valores del producto $k \cdot a_e$ se calculan de manera similar, mostrándose los resultados en la Tabla VI-2.

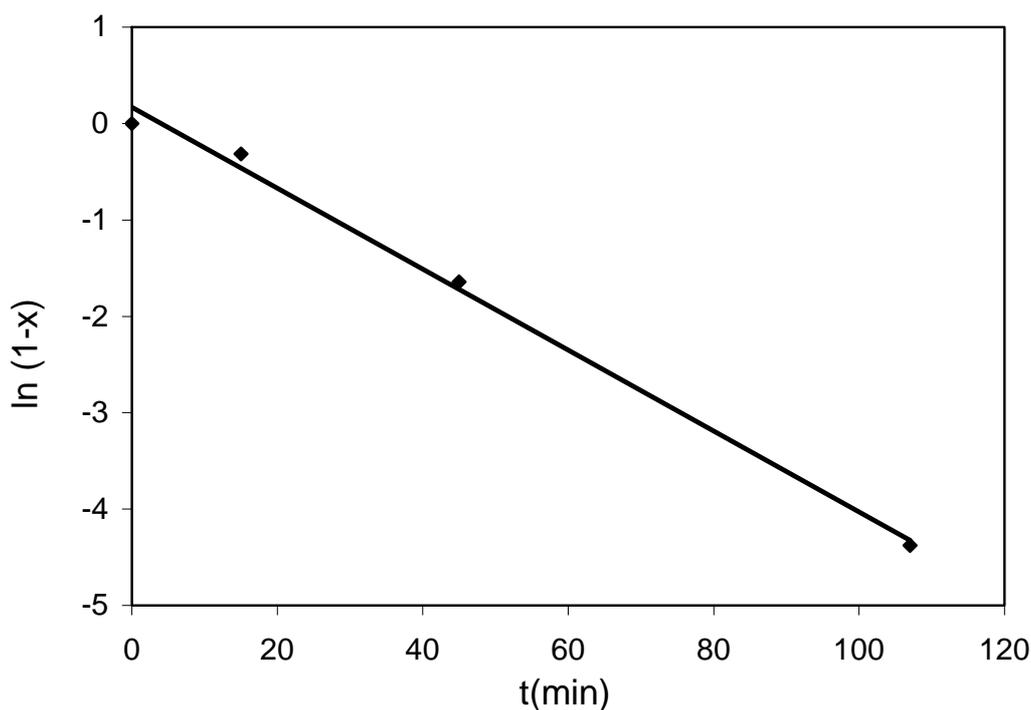


Figura VI-19. Cálculo de $k \cdot a_e$. $I = 200 \text{ mA}$; $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

En la Tabla VI-2 se observa como la tendencia observada para el producto $k \cdot a_e$ es la misma que en el caso de los experimentos realizados a régimen potencioestático, es decir, conforme aumenta la intensidad aplicada la velocidad de reducción aumenta, y por tanto la cantidad de depósito metálico formado también, lo que se traduce en un aumento del producto $k \cdot a_e$.

El aumento de $k \cdot a_e$ tanto con la intensidad como con el potencial aplicado se debe fundamentalmente al efecto que tiene el estaño depositado sobre las modificaciones en la superficie del electrodo. Se ha observado que conforme aumenta la intensidad aplicada, o el potencial aplicado es más negativo, el estaño se reduce formando un depósito más poroso y esponjoso, que aumenta de forma considerable la superficie específica del electrodo, mientras que cuando la deposición tiene lugar a bajas velocidades, el depósito es más compacto, menos poroso y por tanto la superficie específica es menor.

Por otro lado, aunque las condiciones hidrodinámicas son las mismas en todas las experiencias, al valor de k también puede aumentar con el potencial y la intensidad aplicados, ya que a mayores intensidades, o potenciales más catódicos, aumenta la generación de hidrógeno, que favorece la transferencia de materia. Este mismo efecto del hidrógeno sobre la transferencia de materia y sobre el tipo de depósito formado en el caso del estaño ha sido observado por otros autores [17] en el estudio de la eliminación del estaño procedente de disoluciones diluidas.

En la Figura VI-20 se representa la evolución del rendimiento farádico con el tiempo para las distintas intensidades de trabajo. Para una intensidad de trabajo de 100 mA, inicialmente el rendimiento eléctrico es próximo al 100% debido a que la intensidad aplicada es inferior a la intensidad límite correspondiente a la concentración de Sn(IV) en disolución. A partir de los 90 minutos de operación aproximadamente, que corresponde al tiempo crítico, t_c , para el cual la intensidad aplicada coincide con la intensidad límite, el rendimiento eléctrico disminuye de forma exponencial con el tiempo debido a que comienza a tener lugar la reacción de reducción del medio.

Para el resto de intensidades de trabajo el rendimiento eléctrico inicialmente es muy bajo debido a la resistencia que presenta el electrodo de grafito para la reducción del Sn(IV). Conforme el electrodo de grafito se recubre de estaño, el rendimiento eléctrico aumenta, alcanza un máximo y luego disminuye de forma exponencial con el tiempo debido al agotamiento del Sn(IV) y a la aparición de reacciones secundarias.

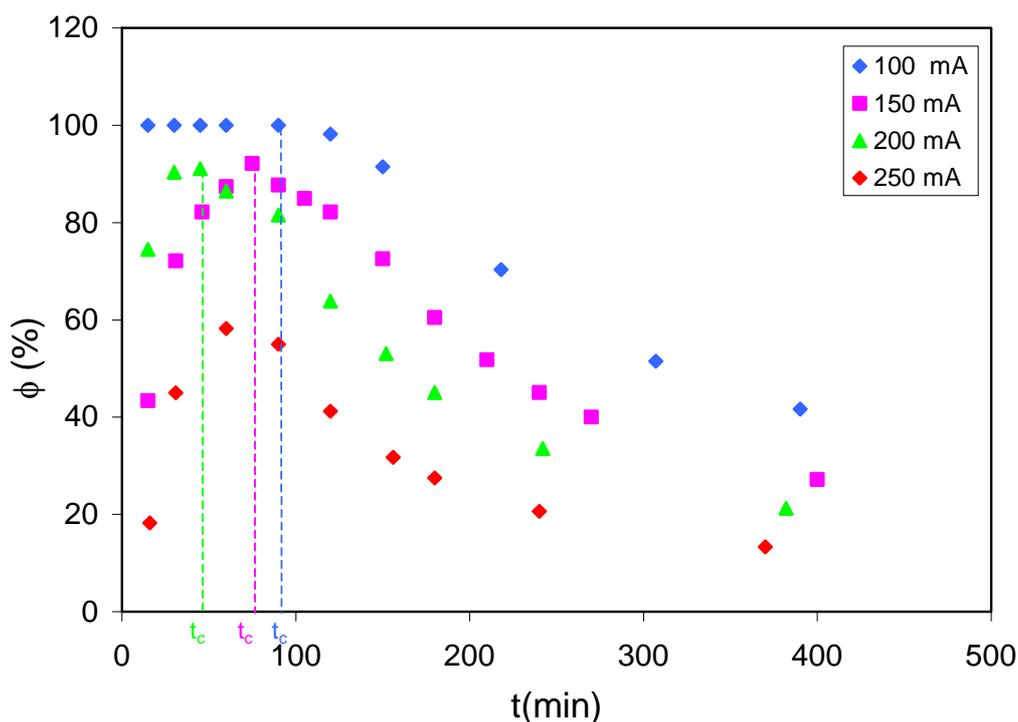


Figura VI-20. Evolución del rendimiento farádico con el tiempo para diferentes intensidades de trabajo. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

Para las intensidades de 100, 150 y 200 mA, el rendimiento eléctrico llega a estar próximo al 100%, por lo que inicialmente la intensidad aplicada es inferior a la límite y se alcanza un tiempo crítico a partir del cual el rendimiento eléctrico disminuye con el tiempo. El tiempo crítico se alcanza antes conforme aumenta la intensidad aplicada y se puede determinar como el instante de tiempo a partir del cual el rendimiento eléctrico comienza a disminuir, tal como se puede observar en la Figura VI-20 para las intensidades inferiores a 250 mA. Para la mayor intensidad de trabajo, 250 mA, el rendimiento eléctrico evoluciona de la misma forma que para las intensidades de 150 y 200 mA, es decir, muestra un máximo, pero nunca llega a alcanzar el valor del 100% debido a que en todo momento la intensidad aplicada es superior a la límite.

La evolución de la productividad específica con el tiempo, $\eta(t)$, viene representada en la Figura VI-21 para todas las intensidades de trabajo. La tendencia general es que a mayor intensidad de trabajo, más estaño se deposita por unidad de volumen y por unidad de tiempo, aunque se supere la intensidad límite. En el caso del estaño, la generación de hidrógeno como consecuencia de superar la corriente límite

hace que el depósito formado sea más poroso, aumentando la superficie específica y mejorando la transferencia de materia. Sin embargo, si la generación de hidrógeno es muy rápida, como consecuencia de superar en gran medida la intensidad límite, puede tener un efecto negativo sobre la deposición del estaño y puede impedir su deposición, como ocurre a la intensidad de 250 mA [18]. Este mismo efecto se producía al trabajar en régimen potencioestático cuando el potencial aplicado era muy negativo y se superaba la intensidad límite.

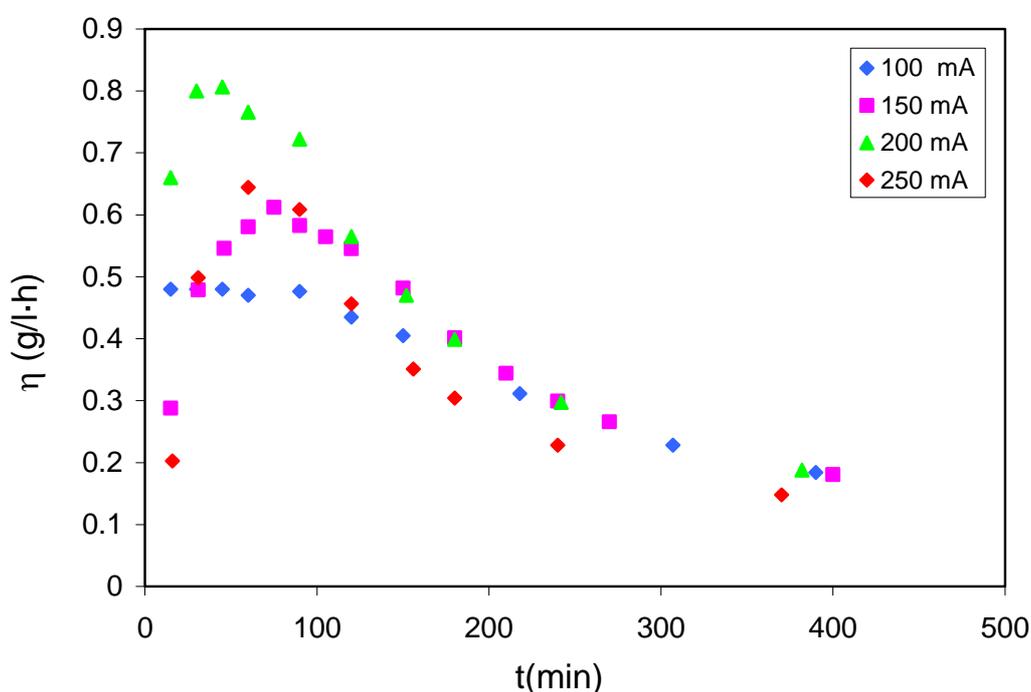


Figura VI-21. Evolución de la productividad específica con el tiempo para diferentes intensidades de trabajo. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

El máximo en la productividad específica observado en las curvas para las intensidades de 150, 200 y 250 mA, es similar al observado para otras variables, y puede ser explicado en función de la resistencia del electrodo a la deposición del estaño. Inicialmente esta resistencia es muy elevada, pero una vez recubierto de estaño el electrodo, su resistencia frente a la deposición del estaño disminuye. Además, como consecuencia de la deposición del Sn(IV), tiene lugar un aumento de la rugosidad y del área del electrodo. Todos estos fenómenos explican el aumento de la productividad específica hasta llegar a un valor máximo, a partir del cual la concentración del catión

en disolución disminuye considerablemente, y la productividad específica sigue la misma tendencia.

La Figura VI-22 muestra la evolución de la energía específica consumida en función del tiempo para las diferentes intensidades de trabajo. Conforme aumenta la intensidad aplicada, la reacción de reducción del medio tiene cada vez más peso sobre la reacción de interés, por tanto la energía específica necesaria para depositar el estaño aumenta. El mayor consumo de energía tiene lugar a 250 mA, y se corresponde con el mínimo en el rendimiento farádico observado en la Figura VI-20.

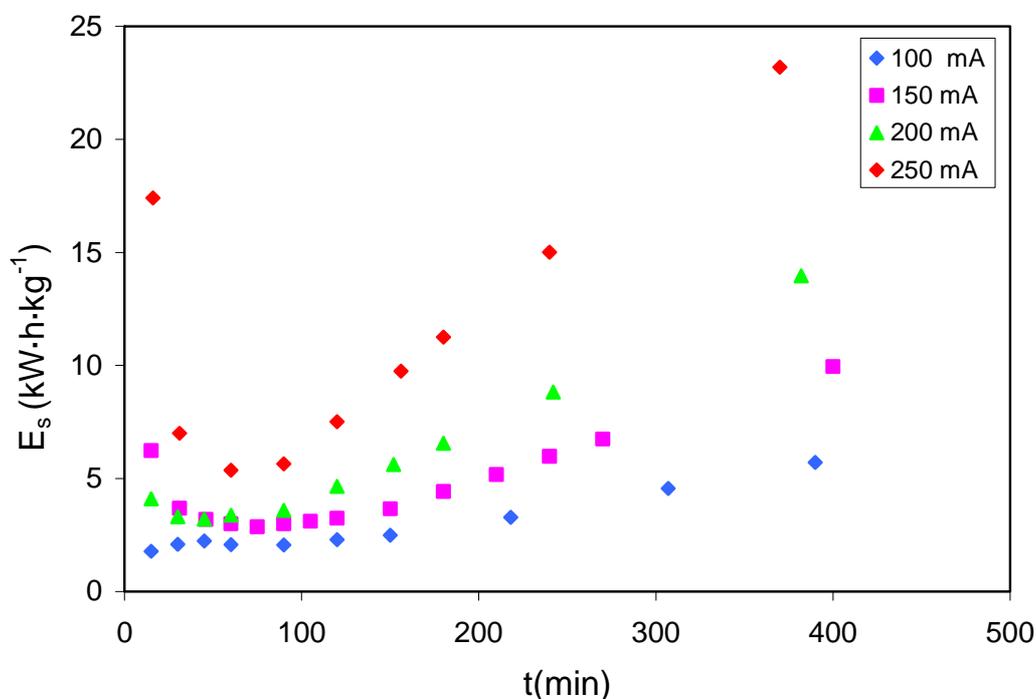


Figura VI-22. Evolución de la energía específica con el tiempo para diferentes intensidades de trabajo. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$.

Para las intensidades de 100, 150 y 200 mA, como inicialmente estas intensidades son inferiores a la intensidad límite, la energía específica se mantiene aproximadamente constante en valores considerablemente bajos hasta llegar al tiempo crítico, a partir del cual la intensidad iguala o supera el valor límite y la reacción de reducción del medio es cada vez más importante, lo que se traduce en mayores valores

de energía consumida. A 250 mA la intensidad aplicada es siempre superior a la límite por lo que la energía específica consumida aumenta continuamente con el tiempo.

Al igual que en el modo de operación potencioestático, para todas las intensidades de trabajo se ha determinado el tiempo necesario para obtener una conversión total del Sn(IV) suponiendo un rendimiento eléctrico del 100%, y los valores de las cuatro “figuras de mérito” correspondientes a este tiempo. En el modo de operación galvanostático este valor de tiempo, denominado tiempo teórico (t_t), se puede determinar a partir de la siguiente expresión, ya que la intensidad de trabajo es constante:

$$t_t = \frac{n \cdot F \cdot V \cdot C_0}{I} \quad (\text{VI-18})$$

Los valores del tiempo teórico, t_t , así como los valores de las cuatro “figuras de merito” para todas las intensidades de trabajo se hallan recogidos en la Tabla VI-2. En esta tabla también se ha incluido el valor de $k \cdot a_e$ y el valor del tiempo crítico, t_c , para el cual la intensidad de trabajo iguala el valor de la intensidad límite, salvo para 250 mA, ya que esta intensidad de trabajo es en todo momento superior a la intensidad límite.

Tabla VI-2. “Figuras de mérito” correspondientes al tiempo necesario para obtener una conversión total del Sn(IV) suponiendo un rendimiento eléctrico del 100%.

I(mA)	t_c(min)	t_t(min)	x(t)	$\phi(t)$ (%)	η(g·l⁻¹·h⁻¹)	E_s(kW·h·kg⁻¹)	$k \cdot a_e$ (min⁻¹)
100	90	162.2	0.86	87.7	0.39	2.63	$1.25 \cdot 10^{-2}$
150	75	108.8	0.84	84.3	0.56	3.14	$2.35 \cdot 10^{-2}$
200	45	81.2	0.83	83.0	0.74	3.53	$4.2 \cdot 10^{-2}$
250		49.5	0.55	53.4	0.59	5.96	$3.99 \cdot 10^{-2}$

El tiempo teórico necesario para obtener una conversión total del Sn(IV) suponiendo un rendimiento eléctrico del 100% disminuye conforme aumenta la

intensidad aplicada, debido a una mayor velocidad de reacción impuesta. La misma tendencia se puede observar con respecto al tiempo necesario para que la intensidad aplicada sea igual o superior a la límite, es decir, para t_c .

Para el rango de intensidad comprendido entre 100 y 200 mA el tiempo crítico obtenido es inferior al tiempo teórico necesario para la conversión total del estaño, lo que quiere decir que para los tiempos teóricos calculados la intensidad aplicada es igual o superior a la intensidad límite. Parte de dicha intensidad se emplea en la reacción de reducción del medio, y por tanto el rendimiento eléctrico es inferior al 100% y nunca se consigue la deposición total del estaño para este tiempo.

Para la mayor intensidad de trabajo, 250 mA, como desde el inicio del experimento la intensidad aplicada es superior a la intensidad límite para esta concentración de Sn(IV), el rendimiento eléctrico obtenido es bastante pequeño y la conversión del Sn(IV) es menor que para las otras intensidades de trabajo.

A intensidades de trabajo comprendidas entre 100 y 200 mA puede observarse que para el tiempo teórico, el grado de conversión alcanzado y el rendimiento eléctrico son similares. Sin embargo, la productividad específica para este tiempo aumenta de forma considerable duplicándose al pasar de 100 a 200 mA, mientras que el consumo energético no aumenta en la misma proporción. No obstante, a la mayor intensidad de trabajo, 250 mA, y para el tiempo teórico, el grado de conversión alcanzado, el rendimiento eléctrico y la productividad específica disminuyen considerablemente, mientras que el consumo energético aumenta debido a que a esta intensidad la reacción de reducción del medio predomina sobre la del estaño.

El comportamiento observado en régimen galvanostático es similar al obtenido cuando se trabajaba en régimen potencioestático. Para intensidades de trabajo iguales a la límite o moderadamente superiores, la formación de hidrógeno hace que se forme un depósito esponjoso de estaño sobre el electrodo, lo que aumenta su superficie específica. Además, la generación de hidrógeno mejora la transferencia de materia. Estos dos factores hacen que a 200 mA se obtengan mejores resultados que a intensidades más bajas.

Sin embargo, a 250 mA la intensidad aplicada se invierte fundamentalmente en la reacción de reducción del medio, de ahí que disminuyan el rendimiento eléctrico, el grado de conversión y la productividad específica y aumente de forma considerable el consumo de energía. A este valor de intensidad tan elevado, puede que la acción promotora de turbulencia del hidrógeno se vea compensada con la dificultad de depositar el Sn(IV) debido a la gran cantidad de burbujas de gas que se van formando sobre la superficie del cátodo, esto explicaría la disminución en la conversión y en la productividad específica observados en relación a los valores obtenidos a 200 mA.

5.1.2.1 FORMACIÓN DE Sn(II)

En los experimentos en régimen galvanostático, cuando la intensidad aplicada es superior a la intensidad límite y cuando se alcanzan potenciales de electrodo del orden de -1 V o más negativos, es decir para los experimentos realizados a 150, 200 y 250 mA, se ha observado que la reducción del Sn(IV) da lugar a la producción del Sn(II), tal y como sucedía en los experimentos llevados a cabo a potencial constante. Un ejemplo donde se comprueba la formación de Sn(II) a partir de la reducción del Sn(IV) se muestra en la Figura VI-23 para una intensidad de 200 mA.

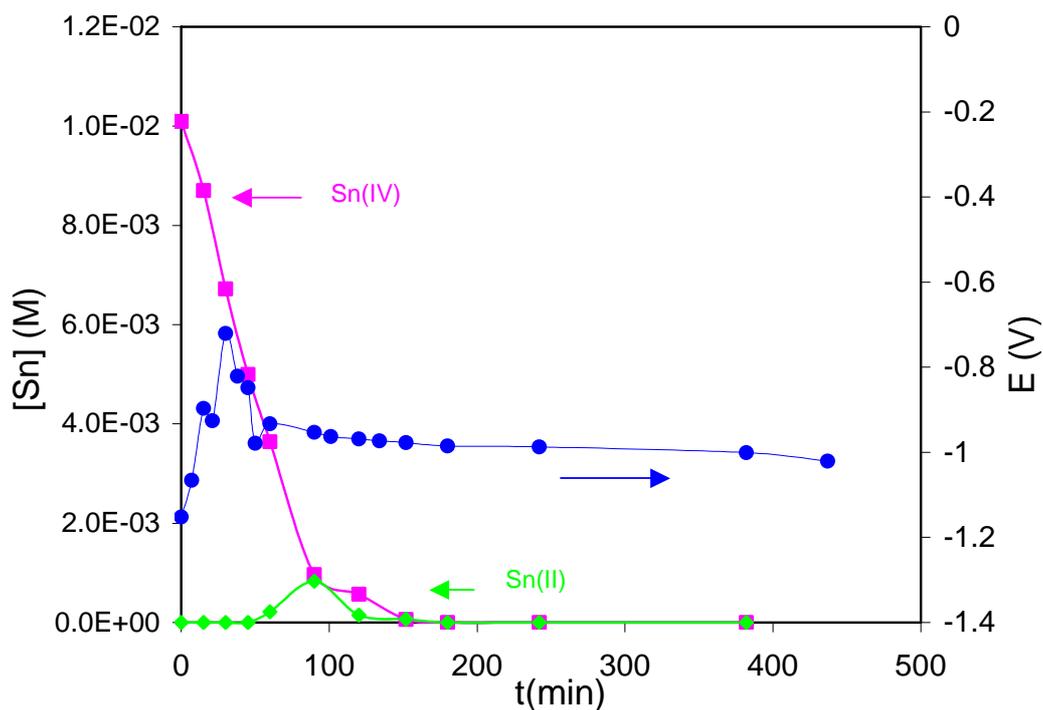


Figura VI-23. Evolución de la concentración de Sn(IV), de Sn(II) y del potencial de electrodo con el tiempo. $I = 200$ mA.

En la Figura VI-23 se observa que el Sn(II) se obtiene por reducción del Sn(IV) cuando el potencial de electrodo es del orden de -1 V o más negativo, y a la vez la concentración del Sn(IV) en disolución ha disminuido de forma considerable, tal y como sucedía en los experimentos llevados a cabo en régimen potencioestático. En estas condiciones, la concentración del Sn(II) aumenta con el tiempo, alcanza un máximo y luego disminuye debido a su reducción a estaño metálico sobre el electrodo.

Durante los primeros 60 minutos de experimento la deposición del Sn(IV) transcurre con formación directa de estaño metálico. Sin embargo, conforme se va depositando el Sn(IV) se va liberando el cloruro que formaba parte del complejo SnCl_3^+ , y se observa la reducción del Sn(IV) a Sn(II). En nuestro caso al estar a valores de potencial tan catódicos, -1 V, y a intensidades superiores a la límite, se produce una gran acumulación de iones cloruro en las proximidades del electrodo, los cuales, según los estudios realizados por Fatouros et al. [22, 24, 25] ya comentados anteriormente, son los responsables de la formación de Sn(II).

En los experimentos llevados a cabo en régimen potencioestático a un potencial de -1 V, la formación del Sn(II) se producía precisamente cuando la intensidad catódica alcanzaba valores comprendidos entre 150 y 200 mA. En los experimentos en régimen galvanostático se obtienen cantidades similares de Sn(II) en condiciones similares, es decir a potenciales iguales o inferiores a -1 V, y para intensidades superiores a 150 mA. Por tanto para que se forme el Sn(II), ya sea en régimen potencioestático o galvanostático, el potencial de electrodo debe ser del orden de -1 V o más negativo, la intensidad de trabajo debe ser igual o mayor que 150 mA, siempre y cuando este valor, a su vez, sea superior al valor correspondiente a la intensidad límite, y la concentración del Sn(IV) en disolución debe haber disminuido considerablemente.

En la Figura VI-24 se representa la cantidad de Sn(II) formada para las diferentes intensidades de trabajo. En esta figura se observa como cuanto mayor es la intensidad de trabajo antes se produce la formación del Sn(II), puesto que cuanto mayor es la intensidad aplicada más negativo es el potencial de electrodo y mayor es la velocidad de deposición del Sn(IV). Por tanto, en estas condiciones, la acumulación de Cl⁻ en las proximidades del cátodo se produce a menores tiempos de operación. Sin embargo, cuanto mayor es la intensidad aplicada, menor es la cantidad de Sn(II) formado ya que éste se reduce a la forma metálica más rápidamente. Por otra parte, para todas las intensidades de trabajo, las curvas representadas en la Figura VI-24 presentan la misma tendencia, es decir, la concentración del ion de Sn(II) en disolución aumenta hasta llegar a un máximo, a partir del cual disminuye debido a su reducción a estaño metálico.

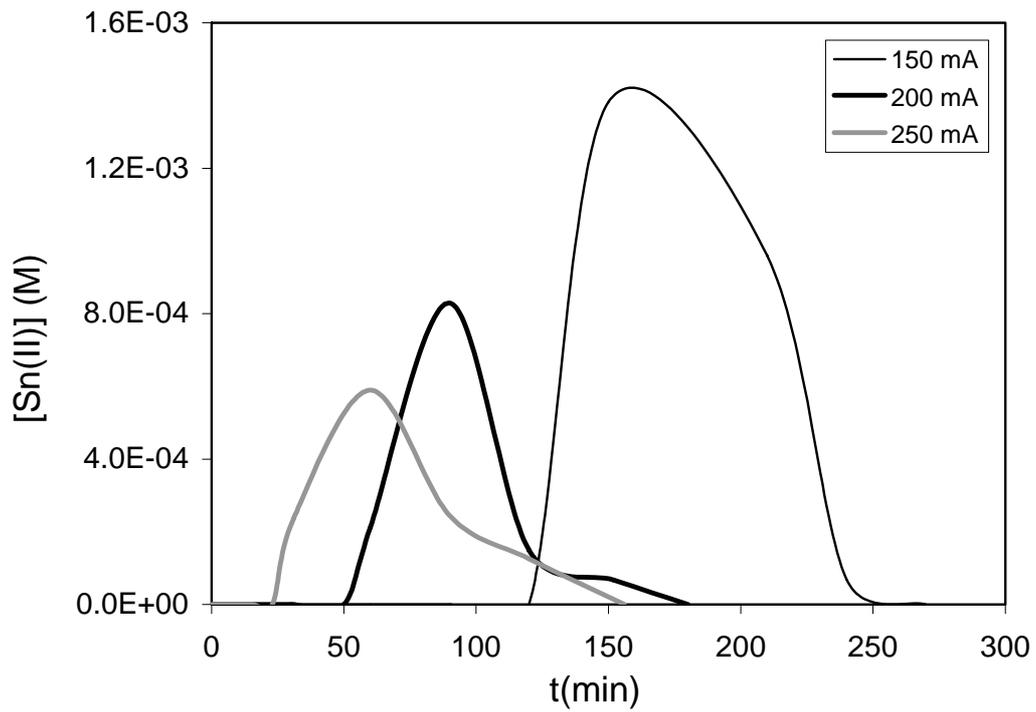


Figura VI-24. Formación de Sn(II) para las diferentes intensidades de trabajo.

5.2 MEZCLAS DE Sn(IV) y Pd(II) EN HCl

Puesto que las disoluciones de activado de los procesos de metalizado de plásticos además de estaño contienen paladio, aunque sea en una proporción mucho menor, se ha llevado a cabo un estudio sobre la recuperación simultánea del paladio y del estaño y sobre el efecto que el paladio pueda tener sobre la reducción del Sn(IV). Pues, aunque el paladio esté en muy baja concentración y no presente una problemática medioambiental a esas concentraciones, o no resulte interesante recuperarlo desde el punto de vista económico a pesar de ser un metal caro, en el Capítulo IV, al estudiar el comportamiento electroquímico de las disoluciones de activado, se observó que el paladio se puede depositar de forma conjunta con el estaño, y lo hace a potenciales menos catódicos. Por tanto, el paladio puede influir en la recuperación del estaño. Así, en esta parte de la tesis se estudiará la recuperación del estaño en presencia de paladio utilizando el mismo reactor de compartimentos separados que el empleado en las disoluciones de Sn(IV) en HCl.

Estas experiencias se han llevado a cabo en modo potencioestático solamente, ya que al fijar el potencial de electrodo se puede conseguir que se deposite un solo metal, o que se depositen los dos. Tal y como se estudió en el Capítulo IV, el paladio se deposita a potenciales menos catódicos que el estaño, por eso, en este apartado se va a estudiar el comportamiento del reactor electroquímico partiendo de potenciales menos catódicos que los utilizados en el caso del estaño. El rango de potenciales elegido va desde -0.4 a -1 V. La concentración de ambos cationes, que se ha preparado de manera que sea similar a la de los baños agotados de activado, es $3 \cdot 10^{-4}$ M Pd(II) y $1 \cdot 10^{-2}$ M Sn(IV) en 1M HCl.

La Figura VI-25 muestra la evolución de las concentraciones de Sn(IV) y Pd(II) con el tiempo para un potencial de trabajo de -0.6 V. Puede comprobarse que a este potencial la deposición de los dos metales tiene lugar de forma simultánea y su concentración disminuye de forma exponencial con el tiempo. Si se compara la evolución de la concentración de Sn(IV) en presencia de paladio con la misma evolución en ausencia de Pd(II) (Figura VI-6) se observa que ambas curvas son muy

similares, por tanto, para este valor de potencial el paladio en disolución no tienen efecto sobre la deposición del estaño.

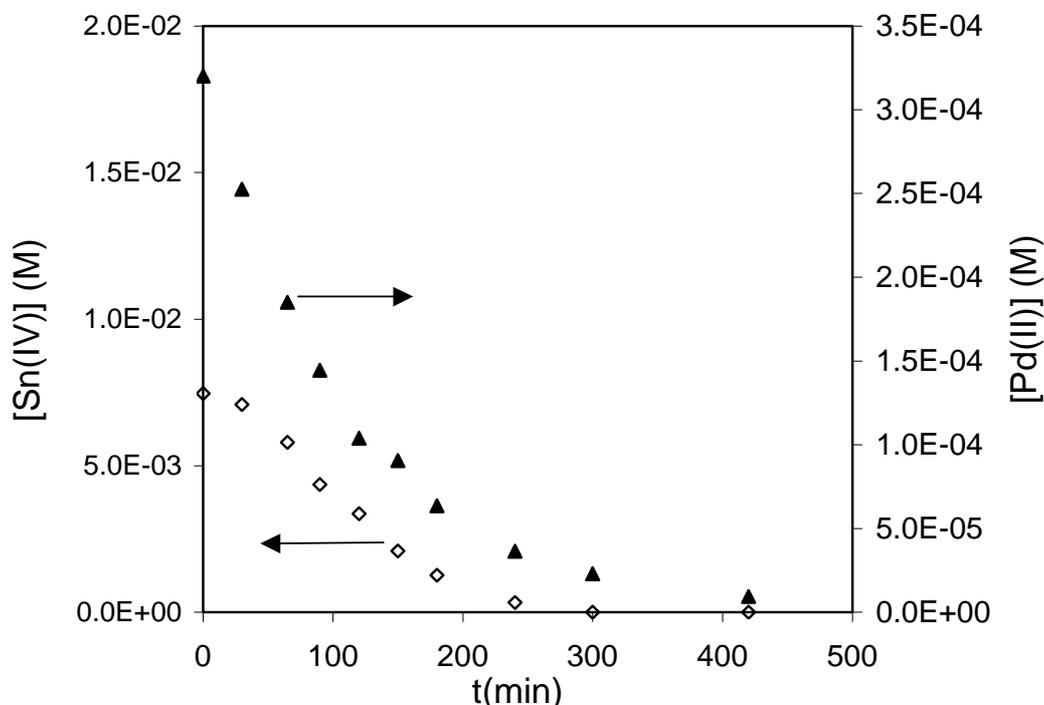


Figura VI-25. Evolución de la concentración del Sn(IV) y del Pd(II) con el tiempo.

$$E = -0.6\text{V}; [\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}; [\text{Pd(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-4}\text{M}.$$

La Figura VI-26 muestra la evolución de la intensidad y del potencial de celda con el tiempo para un potencial de -0.6 V . Inicialmente se observa un aumento de la intensidad hasta los primeros 50 minutos de experimento para, a continuación, disminuir de forma exponencial con el tiempo. Este comportamiento se explica de la misma forma que en el caso del Sn(IV) analizado anteriormente. Al comenzar la experiencia, la deposición del Pd(II) y del Sn(IV) tiene lugar sobre una superficie de grafito limpia, cuya resistencia a la deposición de estos metales es elevada. Conforme transcurre el tiempo, la deposición del Pd(II) y del Sn(IV) se va produciendo sobre el electrodo ya recubierto de estos metales, por tanto la resistencia del electrodo a la deposición de ambos metales disminuye, y la intensidad aumenta. Sin embargo, como consecuencia de la reacción electroquímica, la concentración de ambos cationes disminuye con el tiempo, y puesto que el potencial de electrodo permanece constante, la disminución de la concentración de reactivo se traduce en una disminución de la

intensidad de forma exponencial. Al final se obtiene una intensidad residual que se debe a la reducción del medio. Este mismo comportamiento se obtiene para los demás potenciales de trabajo.

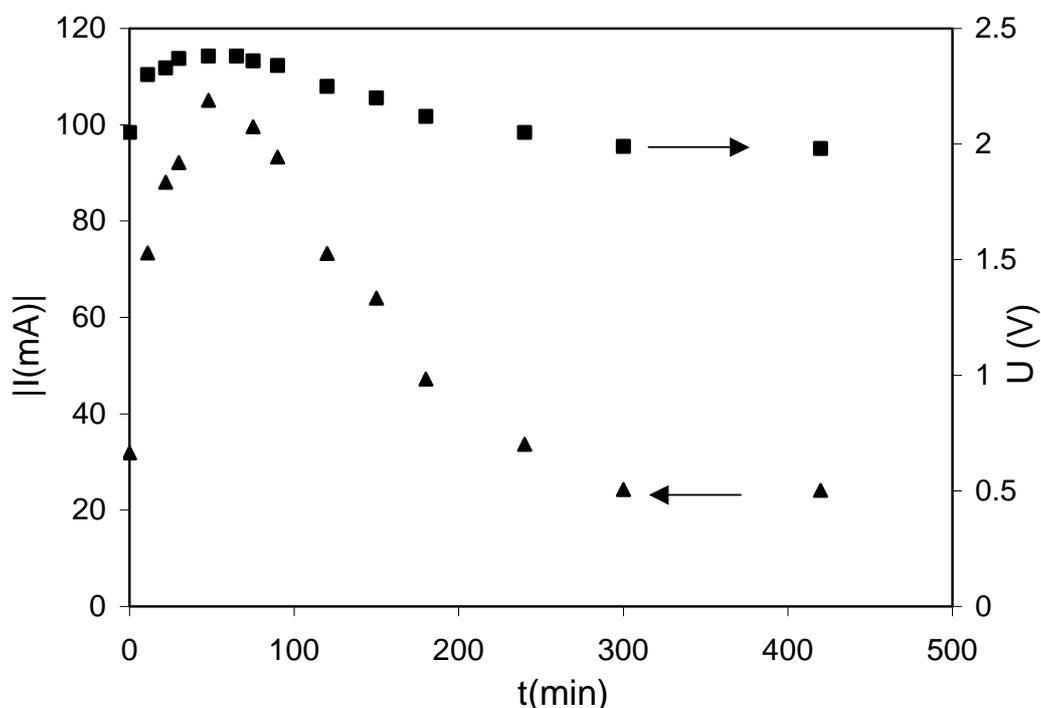


Figura VI-26. Evolución del potencial de celda y de la intensidad con el tiempo.
 $E = -0.6 \text{ V}$; $[\text{Sn(IV)}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Pd(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Si se compara la evolución de la intensidad de esta figura con la evolución de la intensidad obtenida en ausencia de paladio que se muestra en la Figura VI-7 para el mismo potencial de trabajo, puede observarse que ambas curvas son similares, lo que indica que el paladio apenas influye en la intensidad total a este valor de potencial debido a su baja concentración. Sin embargo, la intensidad residual obtenida para tiempos elevados es mayor en presencia de paladio debido a que este metal favorece la formación de hidrógeno [27]. El comportamiento observado para el potencial de celda es similar al que presentaba esta variable en ausencia de paladio. Es decir, el máximo en la curva de intensidad coincide con el máximo observado en el potencial de celda.

En la Figura VI-27 se observa como para valores de potencial de electrodo del orden de -0.4 V , para las mezclas Sn(IV) y Pd(II) estudiadas, sólo se deposita el

paladio, y su concentración disminuye de forma exponencial con el tiempo, mientras que a este potencial no se produce la deposición del estaño. Por tanto, este potencial de electrodo se podría seleccionar para depositar de forma separada ambos cationes. Cualitativamente se ha observado que el depósito de paladio formado sobre la superficie del cátodo tiene un color negro oscuro, su textura es muy fina y uniforme, y además presenta una gran adherencia sobre la superficie del electrodo.

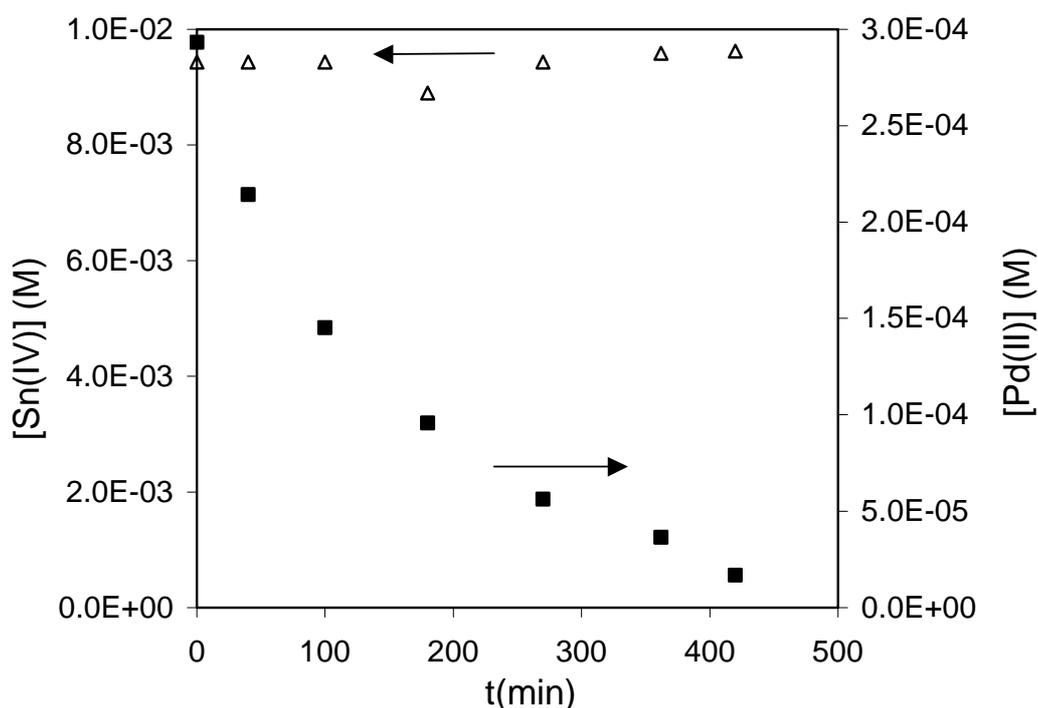


Figura VI-27. Evolución de la concentración del Sn(IV) y del Pd(II) con el tiempo.

$$E = -0.4V; [Sn(IV)]_0 = 1 \cdot 10^{-2}M; [Pd(II)]_0 = 3 \cdot 10^{-4}M.$$

La deposición del Sn(IV) en presencia de Pd(II) comienza a producirse alrededor de -0.45 V, mientras que a este mismo potencial, y en ausencia de paladio, el estaño no se depositaba. Por tanto, a este valor de potencial, la presencia de Pd(II) en la disolución favorece la reducción del Sn(IV), tal y como se puede comprobar en la Figura VI-28, donde se muestra la evolución de la concentración de Sn(IV) con el tiempo para diferentes potenciales de trabajo en presencia y en ausencia de paladio. Cuando se depositan los dos metales a -0.45 V, la parte superior del electrodo tiene un color negro, propio de la deposición del paladio, mientras que la parte inferior adquiere un aspecto esponjoso y grisáceo propio estaño depositado.

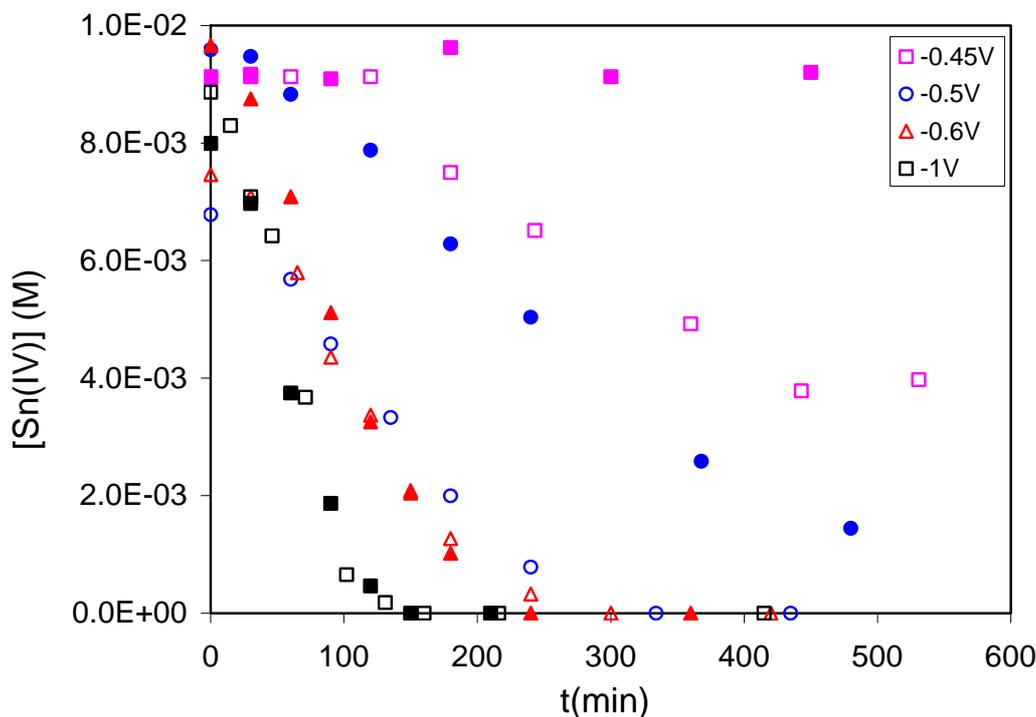


Figura VI-28. Efecto del Pd(II) sobre la deposición del Sn(IV) a diferentes potenciales.

(■) ausencia de Pd(II); (□) presencia de Pd(II);

$$[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}; [\text{Pd(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{M}.$$

Para potenciales de trabajo comprendidos entre -0.45 y -0.6 V, puede comprobarse como el Sn(IV) se deposita más rápidamente si hay Pd(II) en la disolución, debido a que la deposición del paladio causa un aumento de la superficie específica del electrodo [20]. Además, para potenciales más positivos que -0.5 V, el Sn(IV) sólo se reduce en presencia de Pd(II). Por otro lado, para los potenciales más catódicos, de -0.6 V a -1 V, la reducción del Sn(IV) es tan rápida que la presencia de Pd(II) apenas le afecta. A estos valores de potencial más negativos, el depósito formado sobre el cátodo adquiere una apariencia esponjosa y grisácea característica del Sn(IV) depositado [4].

La presencia de paladio en la disolución tiene una gran influencia sobre la intensidad, tal como puede observarse en la Figura VI-29. Así, para los potenciales de electrodo más catódicos, del orden de -0.8 V y más negativos, la presencia del paladio produce un aumento de la intensidad del proceso respecto a las mismas condiciones en

ausencia de Pd(II). Este aumento de la intensidad es debido a que la sobretensión que presenta el paladio depositado para la reacción de formación del hidrógeno es muy baja [27] favoreciéndose por tanto esta reacción con respecto a cuando no había paladio. El aumento en la velocidad de obtención de hidrógeno a estos potenciales se traduce en un aumento de la intensidad.

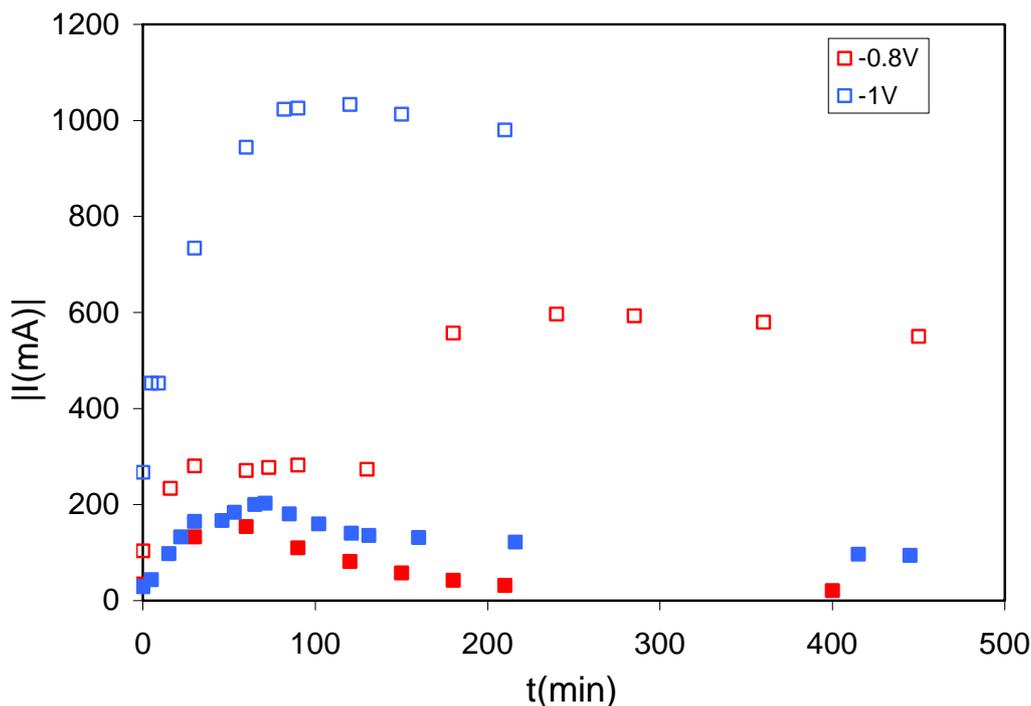


Figura VI-29. Efecto del Pd(II) sobre la intensidad a diferentes potenciales de trabajo.

(■) ausencia de Pd(II); (□) presencia de Pd(II);

$[Sn(IV)]_0 = 1 \cdot 10^{-2} M$; $[Pd(II)]_0 = 3 \cdot 10^{-4} M$.

A partir de los datos experimentales de concentración, intensidad y potencial de celda, se pueden obtener las figuras de mérito para el Sn(IV) y el Pd(II) utilizando las ecuaciones (VI-6), (VI-14), (VI-15) y (VI-16).

La evolución del grado de conversión con el tiempo se representa en la Figura VI-30 para el paladio y en la Figura VI-31 para el estaño. En ambos casos se alcanzan grados de conversión cercanos al 100% en el tiempo que duran las experiencias. Además conforme el potencial de electrodo se hace más negativo, los grados de conversión del Sn(IV) y del Pd(II) aumentan aunque se supere la intensidad límite

debido a que la generación de hidrógeno hace que el depósito formado sea más esponjoso y aumente por tanto la superficie específica del electrodo. La generación de hidrógeno también mejora la transferencia de materia debido a que actúa de promotor de turbulencia [17] tal como se ha comentado en apartados anteriores al estudiar la recuperación del Sn(IV) en ausencia de Pd(II).

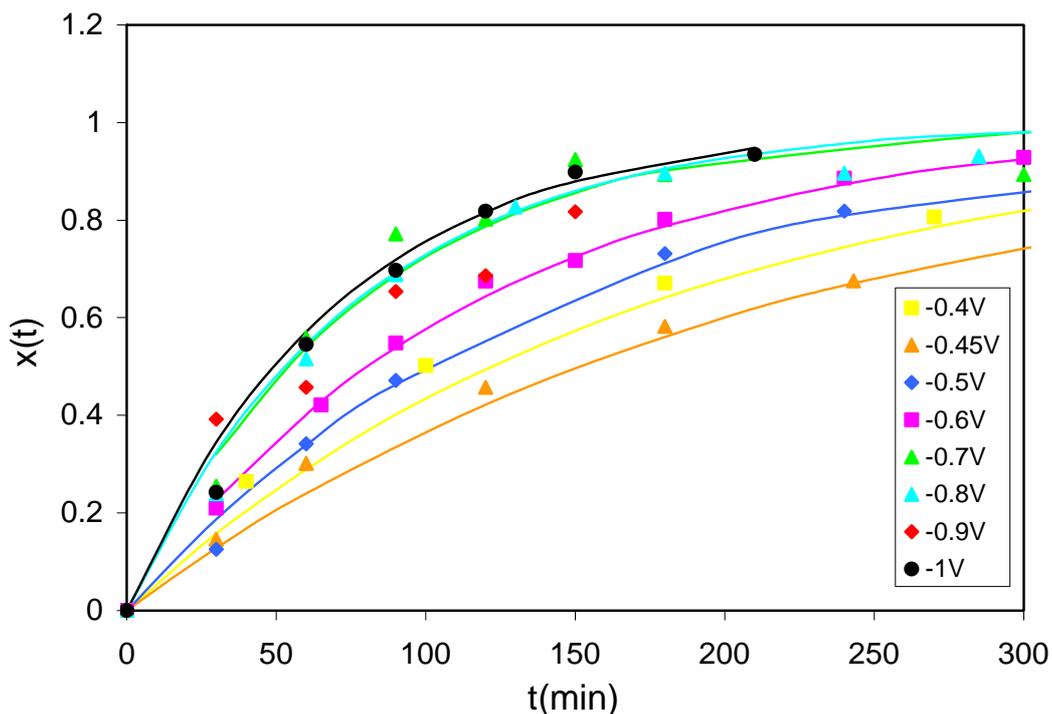


Figura VI-30. Evolución del grado de conversión del Pd(II) con el tiempo para diferentes potenciales de trabajo y ajuste de los datos experimentales.

$$[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}; [\text{Pd(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{M}.$$

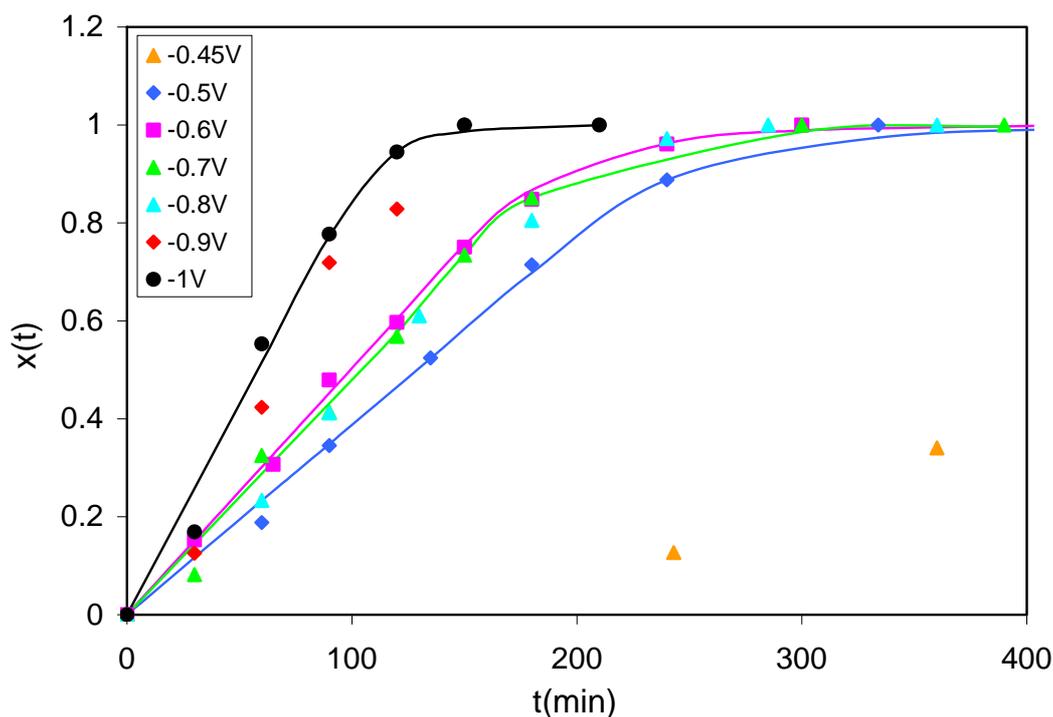


Figura VI-31. Evolución del grado de conversión del Sn(IV) con el tiempo para diferentes potenciales de trabajo y ajuste de los datos experimentales.

$$[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}; [\text{Pd(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{M}.$$

En la Figura VI-30 y en la Figura VI-31 además de los datos experimentales, se representa el ajuste de estos datos al modelo propuesto en la ecuación (VI-10). En ambas Figuras, para el potencial de -0.9 V, no se ha podido realizar el ajuste exponencial porque la duración del experimento no ha sido lo suficientemente larga.

En la Tabla VI-3 se representan los valores del producto $k \cdot a_e$ calculados para todos los potenciales de trabajo y para ambos metales. Las conclusiones sobre la evolución de este término con el potencial de trabajo son las mismas que las obtenidas en ausencia de paladio. Conforme el potencial de electrodo se hace más negativo aumenta la superficie específica, a_e , debido a que el depósito formado es más esponjoso. Por otro lado, el hidrógeno formado mejora la transferencia de materia desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo, produciéndose un aumento del valor de k conforme el potencial aplicado se hace más negativo.

En la Figura VI-32 y en la Figura VI-33 se representa la evolución del rendimiento farádico para el Pd(II) y el Sn(IV) respectivamente, mientras que en la Figura VI-34 se muestra la evolución del rendimiento eléctrico global.

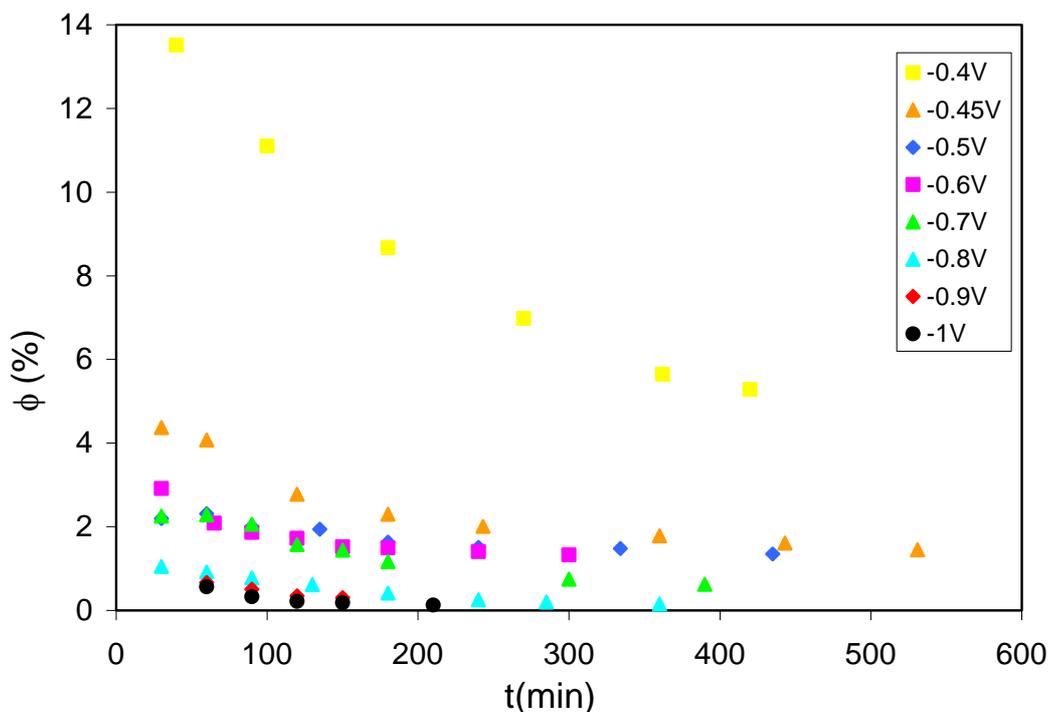


Figura VI-32. Evolución del rendimiento farádico del paladio con el tiempo para diferentes potenciales de trabajo. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{Pd(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

En el caso del paladio, Figura VI-32, el rendimiento farádico es muy bajo para todos los potenciales estudiados, no llegando al 15% en el mejor de los casos. Esto se debe a que incluso en las mejores condiciones, es decir cuando no se reduce el estaño, tal y como sucede a -0.4 V , la formación de hidrógeno es muy importante.

En el caso del estaño, Figura VI-33, conforme el potencial se hace más catódico aumenta el rendimiento eléctrico del estaño, siendo máximo para el potencial de -0.6 V , valor a partir del cual el rendimiento eléctrico disminuye conforme el potencial se hace más negativo debido a la reacción lateral de reducción del medio. El máximo rendimiento eléctrico alcanzado a -0.6 V se debe a que a este potencial se alcanzaba la intensidad límite del Sn(IV), tal como se concluyó en el Capítulo IV al estudiar el comportamiento electroquímico del paladio y del estaño.

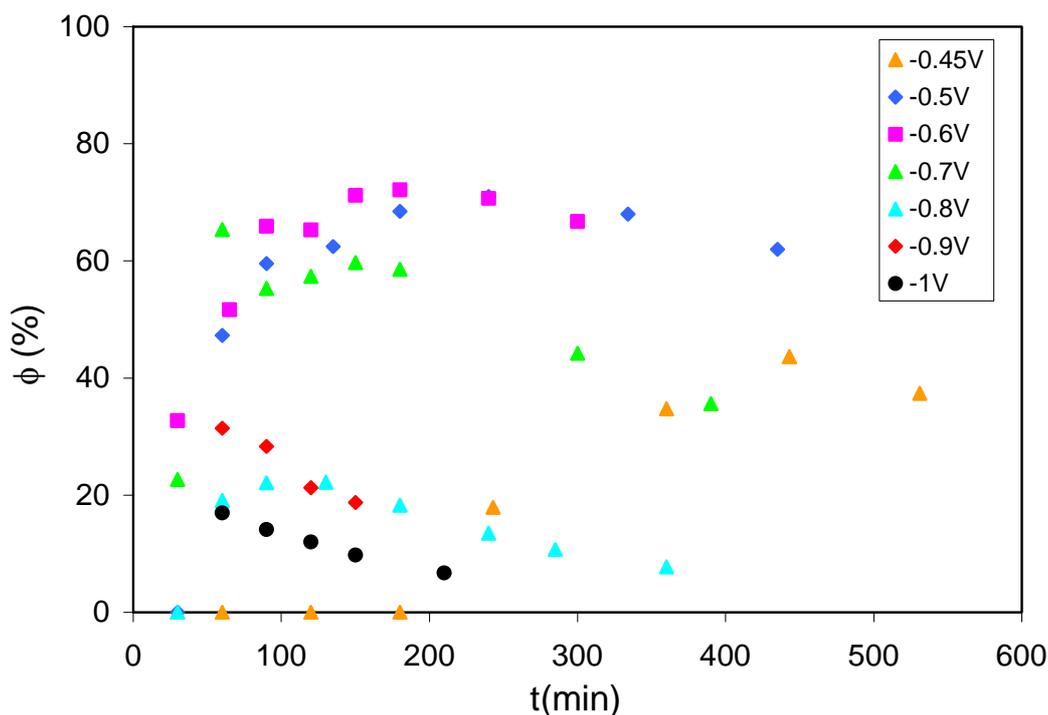


Figura VI-33. Evolución del rendimiento farádico del estaño con el tiempo para diferentes potenciales de trabajo. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{Pd(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

A -0.45V se observa que durante aproximadamente los primeros 200 minutos de experimento, el rendimiento farádico referido al Sn(IV) es prácticamente cero, puesto que hasta que no se ha reducido una cantidad apreciable de paladio no comienza a reducirse el estaño. Para cualquier valor de potencial y a tiempos elevados, el rendimiento eléctrico siempre tiene un tramo decreciente debido a la reacción parásita de reducción del medio, que compite con la principal.

El rendimiento eléctrico global del proceso se muestra en la Figura VI-34. Al potencial de electrodo de -0.4V el rendimiento farádico global se debe sólo al paladio, ya que a este potencial no se deposita el Sn(IV) . A -0.45V , durante el primer tramo, el rendimiento eléctrico global es prácticamente nulo y se debe la reducción del Pd(II) , mientras que partir de 200 minutos la reacción del Sn(IV) comienza a cobrar importancia, y pasa a convertirse en la especie cuya contribución al rendimiento eléctrico global es mayor. A -0.6V y a potenciales más negativos, el rendimiento eléctrico global coincide prácticamente con el del estaño, ya que se encuentra en mayor concentración que el paladio.

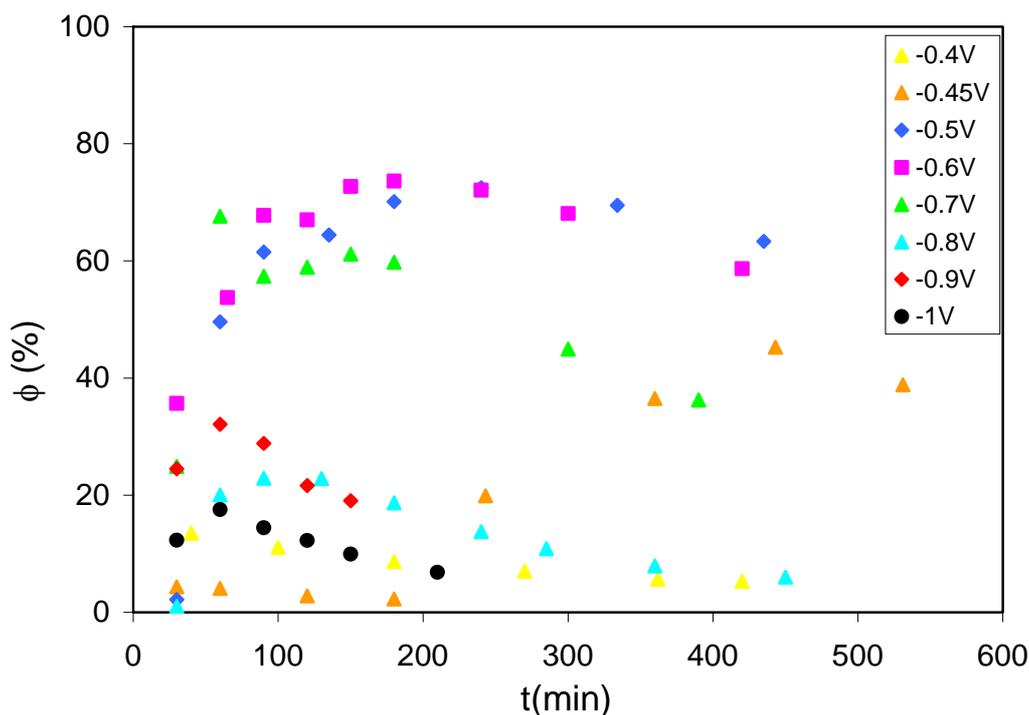


Figura VI-34. Evolución del rendimiento farádico global con el tiempo para diferentes potenciales de trabajo. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}$; $[\text{Pd(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

A todos los potenciales de trabajo el rendimiento eléctrico alcanzado en presencia de Pd(II) es menor que cuando sólo había Sn(IV) en la disolución, tal como se puede comprobar comparando la Figura VI-34 y la Figura VI-10. Esto se debe al efecto que tiene el Pd(II) sobre la reducción del medio, que se traduce en una mayor intensidad y por tanto en un menor rendimiento eléctrico, de acuerdo con la ecuación (VI-14).

La representación de la productividad específica, entendida como los gramos de paladio o de estaño producidos por unidad de volumen y por unidad de tiempo se puede observar en la Figura VI-35 y en la Figura VI-36 respectivamente. El hecho de imponer potenciales más catódicos hace que aumente la velocidad de deposición de los dos cationes, y por consiguiente, la productividad específica es mayor cuanto más negativo es el potencial aplicado.

En líneas generales los dos metales presentan un comportamiento similar. Para cada potencial la productividad específica aumenta inicialmente, alcanza un valor máximo y luego disminuye debido a los motivos ya comentados en el caso del estaño.

El aumento inicial se debe al aumento de la velocidad de reacción conforme el electrodo de grafito se va recubriendo de metal, hasta que alcanza un valor máximo y luego disminuye debido al agotamiento del metal en la disolución. Por otro lado, el máximo observado en la productividad específica del paladio y la posterior caída se alcanza para tiempos inferiores que en el caso del estaño debido a que el paladio se deposita a potenciales menos catódicos.

La productividad específica del paladio y del estaño aumenta conforme el potencial se hace más negativo debido fundamentalmente al efecto que la formación de hidrógeno tiene sobre la superficie específica del electrodo y sobre la transferencia de materia, tal como sucedía en el caso del estaño.

Puesto que la concentración de Pd(II) en disolución es del orden de 100 veces menor que la del estaño, de la expresión (VI-15) se deduce que la productividad específica del estaño debería ser aproximadamente 20 veces mayor que la del paladio. Comparando la Figura VI-35 y la Figura VI-36 se observa como la productividad específica del estaño es efectivamente 20 veces mayor que la del paladio, sobre todo para potenciales más positivos a -0.9 V, ya que para estos valores de potencial, el efecto de la reacción del medio no es tan acusado.

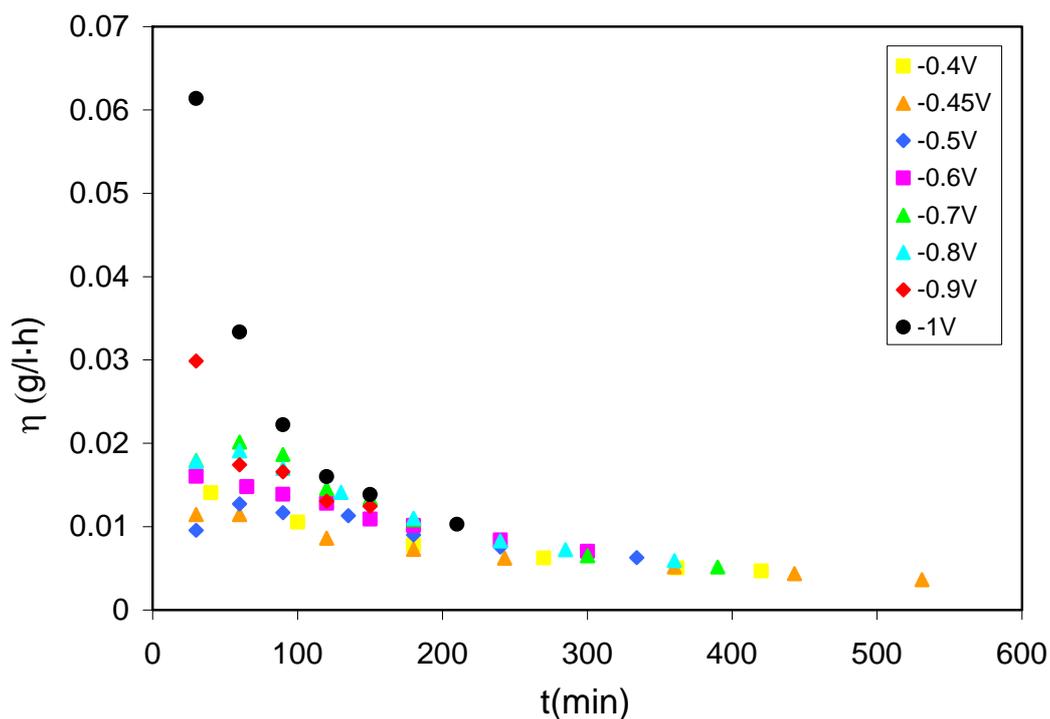


Figura VI-35. Evolución de la productividad específica del paladio con el tiempo para diferentes potenciales de trabajo. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}$; $[\text{Pd(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

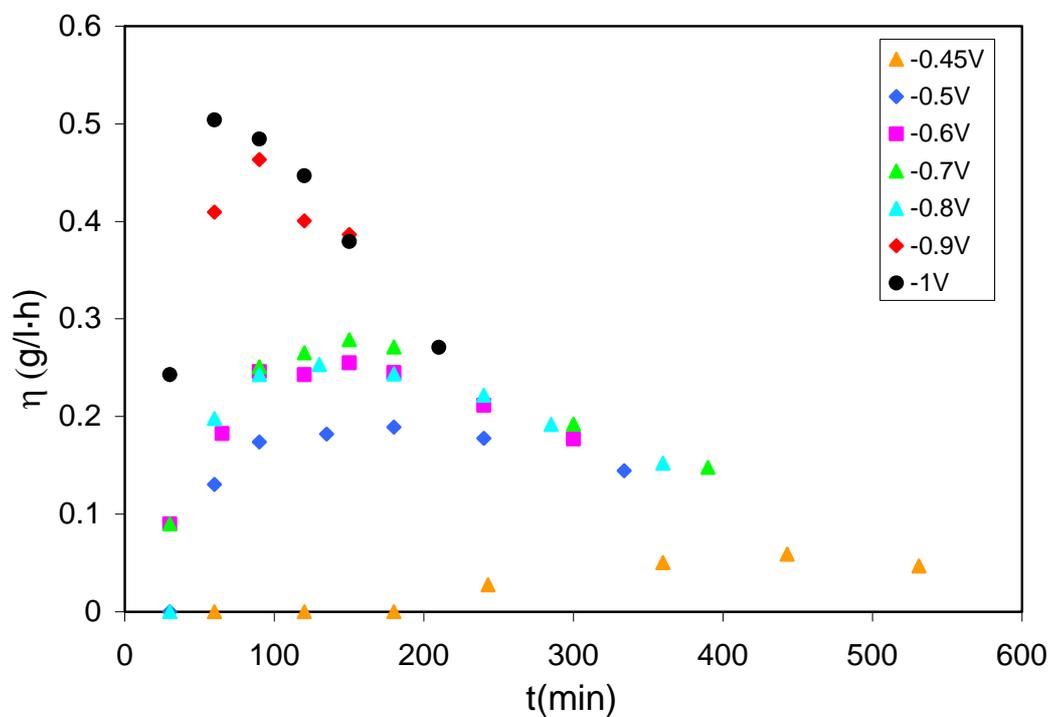


Figura VI-36. Evolución de la productividad específica del estaño con el tiempo para diferentes potenciales de trabajo. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}$; $[\text{Pd(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

La representación de la energía específica consumida se puede observar en la Figura VI-37 y en la Figura VI-38 para el paladio y para el estaño respectivamente, mientras que en la Figura VI-39 se muestra la energía total consumida. En líneas generales, el hecho de imponer potenciales catódicos aumenta la energía consumida para ambos metales, debido a la competencia de la reacción de reducción del medio, que provoca rendimientos eléctricos menores y por tanto energías consumidas mayores. Además, la energía consumida aumenta de forma continua con el tiempo de operación.

Puede comprobarse en la Figura VI-37, que salvo a los potenciales de electrodo menos catódicos de -0.4 y -0.45 V, en los que la reacción principal es la reducción del Pd(II), la energía consumida por kg de producto recuperado es excesivamente elevada, mientras que en el caso del estaño, Figura VI-38, es del orden de 10 veces menor para los mismos potenciales.

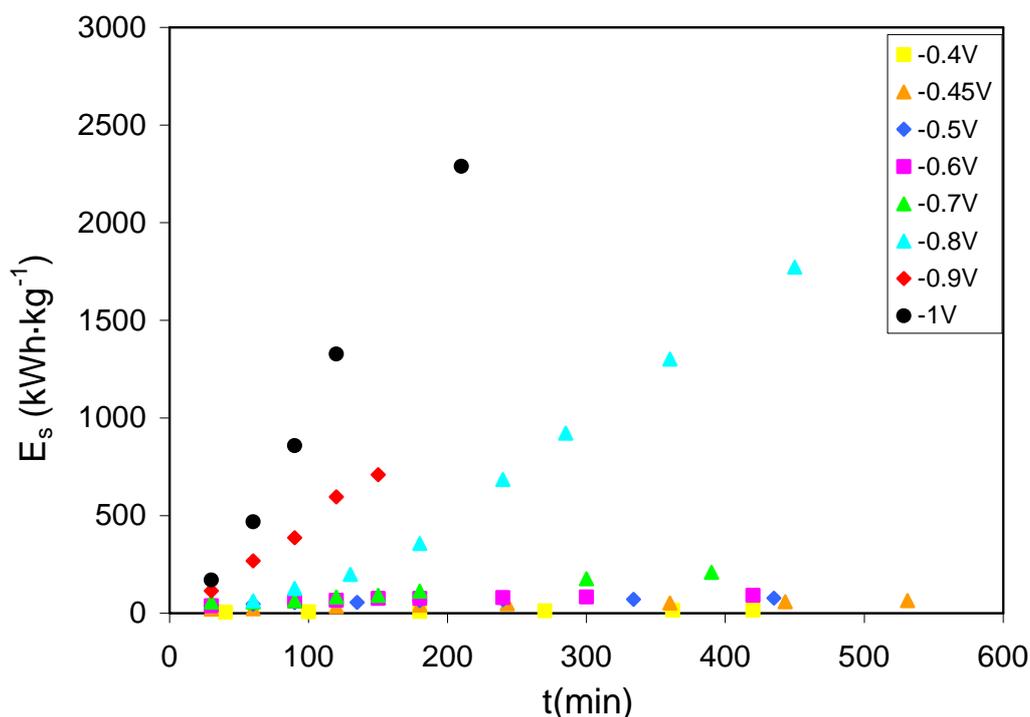


Figura VI-37. Evolución de la energía específica consumida con el tiempo para el paladio a diferentes potenciales de trabajo. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}$; $[\text{Pd(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

Por otro lado, si se compara la Figura VI-38 con la Figura VI-12 puede comprobarse como la presencia de paladio hace que aumente en torno a un factor de 5,

la energía necesaria para recuperar el estaño, especialmente a los potenciales más negativos, obteniéndose un factor en torno a 10 para un potencial de trabajo de -1 V, mientras que la diferencia no es tan grande a potenciales de trabajo comprendidos entre -0.5 y -0.7 V.

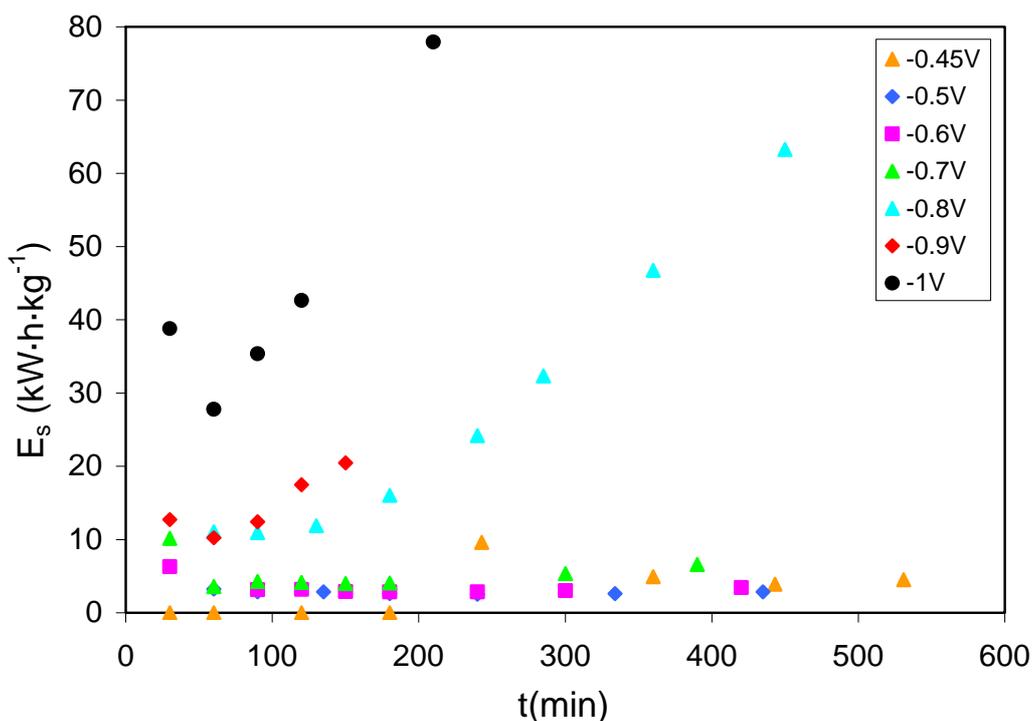


Figura VI-38. Evolución de la energía específica consumida con el tiempo para el estaño a diferentes potenciales de trabajo. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{Pd(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

Para potenciales menos catódicos que -0.5 V, y para los primeros 60 minutos del experimento realizado a -0.5 V, la contribución a la energía global consumida es mucho mayor en el caso del Pd(II), tal y como se observa en la Figura VI-39, ya que en estas condiciones la reducción del Pd(II) es la reacción principal. Para potenciales de electrodo comprendidos entre -0.6 V y -0.8 V, la reducción del Sn(IV) es la reacción predominante, y la energía consumida global disminuye. Finalmente, para los potenciales más catódicos, -0.9 y -1 V, la reacción de reducción del medio comienza a cobrar importancia y, por tanto, la energía global consumida aumenta.

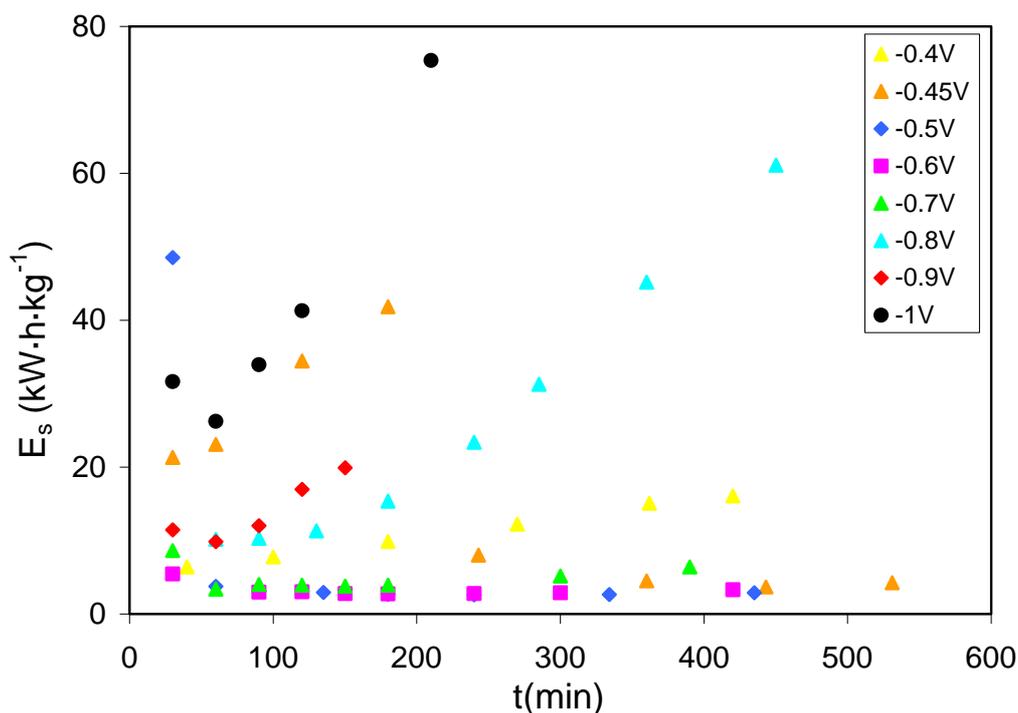


Figura VI-39. Evolución de la energía específica consumida total con el tiempo a diferentes potenciales de trabajo. $[\text{Sn(IV)}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{Pd(II)}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

No se ha observado la formación de Sn(II) para ningún valor de potencial, ni siquiera a -1 V , que es el valor al cual se producía el Sn(II), tanto en régimen galvanostático como potenciostático, cuando sólo había Sn(IV) en disolución. Esto puede deberse a que como el Sn(II) es un reductor poderoso, si éste se formara, automáticamente reaccionaría con el Pd(II), reduciéndolo, y oxidándose a su vez el Sn(II) a Sn(IV).

En este apartado, al igual que en los anteriores, se ha determinado el tiempo teórico (t_t) necesario para lograr la conversión completa del Sn(IV) y del Pd(II) suponiendo un rendimiento eléctrico del 100%. Una vez determinado el tiempo teórico se pueden comparar las distintas "figuras de mérito" obtenidas para este valor del tiempo y para todos los potenciales de trabajo. Estos valores se recogen en la Tabla VI-3, donde las columnas correspondientes al rendimiento eléctrico, $\phi(t)$, y a la energía específica, E_s , hacen referencia el proceso global de reducción. A -0.4 V sólo se han incluido los datos correspondientes al paladio, porque la deposición del Sn(IV) no tiene lugar para este valor de potencial.

Tabla VI-3. "Figuras de mérito" correspondientes al tiempo necesario para obtener una conversión total del Sn(IV) y del Pd(II) suponiendo un rendimiento eléctrico global del 100%.

E(V)	t_t(min)	x_{Pd}(t)	x_{Sn}(t)	φ(t) (%)	η_{Pd}(g·l⁻¹·h⁻¹)	η_{Sn}(g·l⁻¹·h⁻¹)	Es(kW·h·kg⁻¹)	k·a_{e Pd} (min⁻¹)	k·a_{e Sn} (min⁻¹)
-0.4	20.1	0.14		6.8	7.0·10 ⁻³		3.2	5.70·10 ⁻³	
-0.45	382.9	0.84	0.38	38.9	4.7·10 ⁻³	5.3·10 ⁻²	4.28	4.57·10 ⁻³	
-0.5	178.6	0.73	0.70	69.9	9.1·10 ⁻³	0.19	2.71	6.91·10 ⁻³	1.56·10 ⁻²
-0.6	152.1	0.72	0.73	72.8	1.1·10 ⁻²	0.25	2.79	8.60·10 ⁻³	2.10·10 ⁻²
-0.7	126.8	0.83	0.59	59.4	1.5·10 ⁻²	0.27	3.90	1.29·10 ⁻²	1.94·10 ⁻²
-0.8	54.9	0.47	0.20	18.3	1.9·10 ⁻²	0.18	9.30	1.31·10 ⁻²	2.43·10 ⁻²
-0.9	47.8	0.43	0.30	29.0	2.2·10 ⁻²	0.34	10.50		
-1	26.2	0.70	0.11	10.8	5.3·10 ⁻²	0.21	27.62	1.41·10 ⁻²	4.60·10 ⁻²

En la Tabla VI-3 puede observarse que el grado de conversión del Sn(IV) alcanzado para t_t aumenta con el potencial hasta alcanzar un valor máximo para un potencial de -0.6 V, mientras que para potenciales más negativos el grado de conversión alcanzado disminuye con el potencial aplicado. Además, el grado de conversión del Sn(IV) es mucho menor que el que se alcanzaba en ausencia de paladio (Tabla VI-1), donde se alcanzaban conversiones cercanas al 100% cuando se trabajaba en un rango de potenciales comprendido entre -0.6 y -0.8 V. En el caso del paladio, el grado de conversión alcanzado para t_t no sigue una tendencia clara.

Conforme el potencial de trabajo se hace más negativo y se aproxima a -0.6 V, el rendimiento eléctrico aumenta, puesto que todavía no se ha alcanzado la intensidad límite del Sn(IV). A -0.6 V el rendimiento eléctrico es el máximo y a potenciales más negativos, el rendimiento disminuye debido a la reacción lateral de reducción del medio. A medida que la reacción del Sn(IV) va cobrando importancia frente a la de reducción del Pd(II), es decir, para potenciales más negativos que -0.45 V, la contribución del Sn(IV) al rendimiento eléctrico global es mucho mayor que la del Pd(II). El rendimiento eléctrico global no llega a ser nunca del 100% debido a la presencia del paladio que favorece la reacción de reducción del medio a todos los potenciales de trabajo. De hecho, en ausencia de Pd(II) en disolución se obtenían rendimientos eléctricos bastante mayores a todos los potenciales de trabajo.

La productividad específica del paladio obtenida para el tiempo teórico, t_t , aumenta conforme el potencial aplicado se hace más negativo. Sin embargo, en el caso del Sn(IV) la productividad específica aumenta hasta un potencial de -0.6 V para luego permanecer prácticamente constante.

La energía total consumida por unidad de producto recuperado y por unidad de tiempo, aumenta con el potencial aplicado para valores de potencial más catódicos que -0.45 V. A potenciales más positivos a este valor la contribución del paladio a la energía total es mayor que la del estaño, y por tanto se obtienen valores mayores de energía consumida. A potenciales de trabajo entre -0.5 y -0.7 V, la reacción principal es la de reducción del Sn(IV), por tanto los valores de energía global consumida disminuyen respecto a los obtenidos para los potenciales más positivos a -0.45 V.

Finalmente, a potenciales de trabajo más negativos que -0.7 V, la reacción de reducción del medio ya es muy importante, lo que se traduce en valores de energía consumida mayores. Comparando estos resultados, con los obtenidos en ausencia de paladio, se observa como para aquellos la energía consumida era menor, lo cual es lógico puesto que se obtenían rendimientos eléctricos mayores.

De los resultados obtenidos cabe destacar que en el caso de las mezclas de Sn(IV) y Pd(II) el potencial de trabajo se debe seleccionar en función de si se quiere recuperar ambos metales a la vez sobre la superficie del electrodo, o si por el contrario, se quiere recuperar los metales por separado.

Si se quiere depositar ambos metales por separado, primero se recuperará el paladio, trabajando a potenciales del orden de -0.4 V, ya que en presencia del Pd(II) la deposición del Sn(IV) comienza a tener lugar a -0.45 V. Una vez se halla depositado el paladio, se extraerá el cátodo se eliminará el depósito de paladio formado, y se volverá a introducir el electrodo en el compartimiento catódico del reactor, o se utilizará un electrodo nuevo. A continuación se seleccionará el potencial idóneo para la deposición del Sn(IV), que según los estudios realizados en ausencia de paladio (Tabla VI-1), está en torno a -0.8 V. Para este valor de potencial, se obtienen valores del rendimiento farádico y de la conversión cercanos al 100%, la productividad específica obtenida era aceptable y la energía consumida era relativamente baja. Cualquier potencial más catódico que este valor se traduciría en una mayor productividad específica pero en un menor rendimiento eléctrico y en un mayor consumo energético, debido a la reducción del medio. Es decir, hay que llegar a un compromiso entre el valor del metal recuperado, en términos de productividad específica y grado de conversión alcanzado, y los requerimientos energéticos, en términos de rendimiento eléctrico y de energía consumida.

Por el contrario, para recuperar los dos metales de forma simultánea se debería operar a un potencial en torno a -0.6 V. A este potencial el grado de conversión alcanzado para los dos metales es el más elevado, el rendimiento eléctrico global es el más alto y además es el valor de potencial al cual se obtiene la mejor relación entre la

cantidad de producto obtenido por unidad de volumen y unidad de tiempo y la energía consumida por unidad de metal recuperado y unidad de tiempo.

6 CONCLUSIONES

- Se ha estudiado la recuperación del estaño y del paladio mediante un reactor electroquímico de compartimentos separados en régimen potencioestático y galvanostático. Se ha evaluado la evolución del grado de conversión, el rendimiento eléctrico, la productividad específica y la energía específica consumida con el tiempo. Se ha calculado el tiempo necesario para obtener una conversión total de ambos metales suponiendo un rendimiento eléctrico global del 100% y se han determinado los valores de las cuatro "figuras de mérito" para este tiempo. Asimismo, se ha determinado el producto $k \cdot a_e$ para cada una de las condiciones de trabajo.
- Inicialmente, la velocidad de deposición de los dos metales sobre el electrodo de grafito es lenta, aumenta con el tiempo hasta alcanzar un valor máximo y luego disminuye debido al agotamiento de los dos metales.
- En ausencia de paladio, la deposición del estaño comienza a -0.5 V, mientras que a potenciales más negativos la deposición del estaño aumenta con el potencial de electrodo y con el tiempo. Para potenciales comprendidos entre -0.6 y -0.8 V se obtienen rendimientos eléctricos cercanos al 100%, mientras que a potenciales más catódicos el rendimiento eléctrico disminuye debido a que la reducción del medio cobra más importancia. La productividad específica aumenta conforme el potencial aplicado es más negativo debido a que la velocidad de deposición del Sn(IV) también es mayor. La energía específica consumida alcanza mayores valores a los potenciales más catódicos ya que parte de esta energía se invierte en la reacción de reducción del medio.
- Cuando se alcanzan potenciales de electrodo del orden de -1 V o más negativos y la concentración de Sn(IV) se reduce de forma significativa, la reducción del Sn(IV) transcurre a través de formación de Sn(II), probablemente debido al aumento de la concentración de cloruros en las proximidades del electrodo.

- A régimen galvanostático, el grado de conversión y la productividad específica aumenta de forma general con la intensidad aplicada debido a la mayor velocidad de reducción del Sn(IV). Para intensidades de trabajo inicialmente inferiores a la intensidad límite los rendimientos eléctricos obtenidos son cercanos al 100% y los valores de energía consumida son relativamente bajos.

- En presencia de Pd(II), la deposición del Sn(IV) comienza a -0.45 V ya que se ha comprobado que a potenciales más positivos que -0.6 V, la presencia de Pd(II) actúa incrementando la deposición del Sn(IV). La zona de intensidad límite del estaño en presencia de paladio tiene lugar a un potencial aproximado de -0.6 V, por tanto a este valor de potencial se obtiene el máximo rendimiento farádico global y el menor consumo energético, aunque este rendimiento nunca alcanza el 100% debido a la competencia de la reacción del medio, que tiene lugar a potenciales bastante positivos debido a la presencia del paladio.

- Para mezclas de Sn(IV) y Pd(II), a potenciales del orden de -0.4 V, sólo tiene lugar la deposición del paladio, por tanto este valor de potencial se seleccionará cuando se pretenda depositar ambos metales de forma separada. A continuación se cambiaría el cátodo y se seleccionaría un potencial próximo a -0.8 V para depositar el estaño. Si por el contrario se pretende recuperar ambos metales a la vez, se seleccionaría un potencial del orden de -0.6 V.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Smith, W. H. and Foreman, T.; *Separation Science and Technology*, **32** (1997) pp. 669-679
- [2] ElSourougy, M. R., Zaki, E. E., and Aly, H. F.; *Journal of Membrane Science*, **126** (1997) pp. 107-113
- [3] Guddati, S. L., Holsen, T. M., Li, C. C., Selman, J. R., and Mandich, N. V.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **29** (1999) pp. 1129-1132
- [4] Kekesi, T., Torok, T. I., and Kabelik, G.; *Hydrometallurgy*, **55** (2000) pp. 213-222
- [5] Skoog, D. A. and Leary, J. J.; "Análisis instrumental". Ed. McGraw-Hill, Madrid (1994)
- [6] Guiñón, J. L., Arnal, J. M., and Soriano, E.; *Ingeniería Química*, (1991) pp. 252-255
- [7] Przyluski, J., Kasprzak, M., and Bielinsky, J.; *Surface and Coatings Technology*, **31** (1987) pp. 203-211
- [8] Heitz, E. and Kreysa, G.; "Principles of Electrochemical Engineering". Ed. VCH, New York (1986)
- [9] Cavatorta, O. N., Bohm, U., and Dedelgiorgio, A. M. C.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **21** (1991) pp. 40-43
- [10] Subbaiah, T., Das, S. C., Venkateswarlu, P., Sarma, C. B., Das, R. P., and Raju, G. J. V. J.; *Bull. Electrochem.*, **9** (1993) pp. 530-532

- [11] Butter, T. J., Evison, L. M., Hancock, I. C., Holland, F. S., Matis, K. A., Philipson, A., Sheikh, A. I., and Zouboulis, A. I.; *Water Research*, **32** (1998) pp. 400-406
- [12] Stankovic, V. D. and Stankovic, S.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **21** (1991) pp. 124-129
- [13] Hwang, Y. G. and Chun, H. S.; *Korean J.Chem.Eng.*, **16** (1999) pp. 843-847
- [14] Campbell, D. A., Dalrymple, I. M., Sunderland, J. G., and Tilston, D.; *Resources Conservation and Recycling*, **10** (1994) pp. 25-33
- [15] Chaudhary, A. J., Dando, S. O. V., and Grimes, S. M.; *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **76** (2001) pp. 47-52
- [16] Coeuret, F.; "Introducción a la Ingeniería Electroquímica". Ed. Reverté, Barcelona (1992)
- [17] Bazan, J. C. and Bisang, J. M.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **34** (2004) pp. 501-506
- [18] Vogt, H.; "Comprehensive Treatise on Electrochemistry". Ed. E. Yeager, J. O'M. Bockris, B. E. Conway et al., New York (1983)
- [19] Gabe, D. R. and Walsh, F. C.; *Journal of Applied Electrochemistry*, **14** (1984) pp. 565-572
- [20] Kelsall, G. H. and Gudyanga, F. P.; *Dechema Monographs*, **123** (1991) pp. 167-185
- [21] Chaudhary, A. J., Dando, S. O. V., and Grimes, S. M.; *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **76** (2001) pp. 47-52

- [22] Fatouros, N., Rouelle, F., and Chemla, M.; *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **75** (1978) pp. 476-483
- [23] Fatouros, N. and Chemla, M.; *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **78** (1981) pp. 647-654
- [24] Fatouros, N., Chemla, M., and Guilpin, C.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **91** (1978) pp. 21-33
- [25] Kiekens, P., Verplaetse, H., Donche, H., and Temmerman, E.; *Electrochimica Acta*, **27** (1982) pp. 623-627
- [26] Guiñón, J. L. and García-Antón, J.; *Analytica Chimica Acta*, **177** (1985) pp. 225-229
- [27] Schlesinger, M. and Paunovic, M.; "Modern electroplating". Ed. John Willey and sons, (2000)

CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES

De los estudios sobre la *determinación polarográfica del Sn(II) y del Sn(IV)* se puede concluir:

- La cantidad total de estaño se puede determinar en HCl 1M y en ausencia de agentes complejantes. En dicho medio el estado de oxidación del estaño no afecta a la determinación de la cantidad total del mismo.
- El Sn(II) se puede determinar en presencia de Sn(IV) utilizando citrato como agente complejante. En este medio la intensidad de pico para el Sn(IV) disminuye con el aumento de la concentración de citrato y con la disminución de la concentración de ácido clorhídrico. La desaparición del pico polarográfico del Sn(IV) tiene lugar para concentraciones de citrato iguales o superiores a 0.15 M y de ácido clorhídrico iguales o inferiores a 0.2 M. Para una concentración dada de HCl, la intensidad de pico polarográfico del Sn(II) disminuye con el aumento de la concentración de citrato, y para una concentración dada del mismo, la intensidad de pico muestra un máximo para concentraciones de HCl de 0.2M. Por tanto, se han elegido las concentraciones de 0.2M de HCl y 0.2M de citrato como las condiciones idóneas para la determinación selectiva del Sn(II) en presencia del Sn(IV).

De los estudios realizados sobre el *comportamiento electroquímico de los baños de activado* se puede extraer las siguientes conclusiones:

- Las disoluciones de activado diluidas, correspondientes a los baños de enjuague, o concentradas, correspondientes a los baños agotados de activado, presentan varias ondas correspondientes a la reducción del Sn(IV) y del Pd(II) de forma separada y bien definida. Por tanto sería posible la recuperación de estos metales de los baños de activado mediante su deposición electroquímica.
- Se seleccionaría un potencial de trabajo en torno a -0.4 V o una intensidad ligeramente inferior a la intensidad límite correspondiente a la reducción del paladio para su recuperación. A continuación se reemplazaría el cátodo y se seleccionaría un potencial de electrodo aproximado de -0.6 V o una intensidad

ligeramente inferior a la intensidad límite correspondiente a la reducción del estaño para la recuperación de este último. Cuando se pretenda recupera ambos metales de manera conjunta se seleccionaría un potencial de electrodo aproximado de -0.6 V o una intensidad ligeramente inferior a la intensidad límite correspondiente a la reducción del estaño.

El estudio y *caracterización de diferentes separadores cerámicos da como resultado las siguientes conclusiones:*

- Para la presión de $250 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ el factor de conductividad presenta un mínimo para contenidos en almidón del 10%, mientras que para un presión de $500 \text{ Kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ el factor de conductividad aumenta con el porcentaje de almidón. Estas diferencias en el comportamiento observado se deben a que en presencia de almidón la distribución porosimétrica del separador es menos uniforme que en ausencia de almidón apareciendo en algunos casos varios tamaños de poro característicos. Este hecho se produce especialmente a la menor presión de fabricación.
- Independientemente de los separadores, se ha observado que cuando se trabaja a concentraciones de HCl del orden de 0.1M, el factor de conductividad disminuye continuamente con el aumento de la concentración de Sn(IV). Mientras que para HCl 1M, independiente de la presión o del contenido en almidón, el factor de conductividad permanece prácticamente constante con el aumento de la concentración de estaño, siempre y cuando ésta sea inferior a 0.1M. Este comportamiento se debe a los diferentes complejos que se forman entre el Sn(IV) y el Cl^- para las dos concentraciones de ácido clorhídrico estudiadas.
- De todos los resultados se considera que el mejor separador es el S-0-250, pues presenta un factor de conductividad elevado y el transporte por convección y difusión a su través es despreciable.

Del estudio del reactor electroquímico de compartimentos separados se obtienen las siguientes conclusiones:

- En ausencia de paladio, la deposición del estaño comienza a -0.5 V, mientras que a potenciales más negativos la deposición del estaño aumenta con el potencial de electrodo y con el tiempo. Para potenciales comprendidos entre -0.6 y -0.8 V, se obtienen rendimientos eléctricos cercanos al 100%, mientras que a potenciales más catódicos el rendimiento eléctrico disminuye debido a que la reducción del medio cobra más importancia. La productividad específica aumenta conforme el potencial aplicado es más negativo debido a que la velocidad de deposición del Sn(IV) también es mayor. La energía específica consumida alcanza mayores valores a los potenciales más catódicos, ya que parte de esta energía se invierte en la reacción de reducción del medio.
- A régimen galvanostático, el grado de conversión y la productividad específica aumentan de forma general con la intensidad aplicada debido a la mayor velocidad de reducción del Sn(IV). Para intensidades de trabajo inicialmente inferiores a la intensidad límite los rendimientos eléctricos obtenidos son cercanos al 100% y los valores de energía consumida son relativamente bajos. En ausencia de paladio, a potenciales del orden de -1 V, intensidades superiores a la intensidad límite y cuando la concentración de Sn(IV) se ha reducido de forma significativa, la reducción del Sn(IV) transcurre con formación de Sn(II).
- En presencia de Pd(II) la deposición del Sn(IV) comienza a -0.45 V ya que la presencia de Pd(II) favorece la deposición del Sn(IV). A potenciales del orden de -0.6 V se obtienen los máximos rendimientos farádicos globales y los menores consumos energéticos, aunque el rendimiento nunca alcanza el 100% debido a la competencia de la reacción del medio, que tiene lugar a potenciales más positivos que en ausencia de paladio, ya que este metal favorece la formación de hidrógeno.
- Para mezclas de Sn(IV) y Pd(II), a potenciales del orden de -0.4 V, sólo tiene lugar la deposición del paladio, por tanto este valor de potencial se seleccionaría

cuando se pretenda depositar ambos metales de forma separada. A continuación se cambiaría el cátodo y se seleccionaría un potencial próximo a -0.8 V para depositar el estaño. Si por el contrario se pretende recuperar ambos metales a la vez, se seleccionaría un potencial del orden de -0.6 V .

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área del separador perpendicular a la líneas de corriente eléctrica
a_e	superficie específica del electrodo
A_e	área del electrodo
C_0	concentración inicial de reactivo
C_{je}	concentración de la especie j en la superficie del electrodo
C_{js}	concentración de la especie j en el seno de la disolución
D_{eff}	coeficiente de difusión efectivo
D_j	coeficiente de difusión de la especie j
d_p	diámetro medio de poro del separador cerámico
E	potencial
e	espesor del separador cerámico
E^0	potencial estándar de la reacción de reducción
$E_{ánodo}$	potencial del ánodo
$E_{cátodo}$	potencial del cátodo
E_{eq}	potencial de equilibrio
E_{medio}	potencial medio del separador para un pulso de intensidad aplicado
E_p	potencial de pico polarográfico
E_s	energía específica consumida
$E_{separador}$	potencial del separador
F	constante de Faraday ($96480 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
f_c	factor de conductividad del separador cerámico
i	densidad de corriente
I	intensidad de corriente
i_0	densidad de corriente de intercambio
i_L	densidad de corriente límite
I_L	intensidad de corriente límite
I_p	intensidad de pico polarográfico
k	coeficiente de transferencia de materia
k_0	coeficiente cinético estándar
k_{0D}	coeficiente cinético de la reacción directa
k_{0I}	coeficiente cinético de la reacción inversa
m	número de moles de compuesto formado

M	peso atómico o molecular del compuesto formado
n	número de electrones intercambiados por mol de compuesto de interés
N_j	densidad de flujo molar de la especie j
N_V	flujo volumétrico
P	permeabilidad hidrodinámica
P	presión
R	constante de los gases perfectos
R_{ca}	resistencia de la disolución situada en el compartimiento anódico
R_{cc}	resistencia de la disolución situada en el compartimiento catódico
R_{media}	resistencia media del separador para un pulso de intensidad aplicado
R_S	resistencia eléctrica del separador cerámico
T	temperatura
t	tiempo
t_c	tiempo crítico para el cual la intensidad aplicada iguala o supera a la intensidad límite
t_j	número de transporte de la especie j
t_t	tiempo teórico para el cual la carga que atraviesa el reactor coincide con el valor estequiométrico
U	caída de potencial de celda
u_j	movilidad de la especie j en la disolución
V	volumen de la disolución
x	grado de conversión del reactivo
z_j	carga iónica de la especie j

Símbolos griegos

α	coeficiente de transferencia de carga
ν	viscosidad cinemática
ω	velocidad angular del electrodo de disco rotatorio
κ	conductividad del electrolito que llena los poros del separador cerámico
ε	porosidad del separador cerámico
β	tortuosidad del separador cerámico
δ	espesor de la capa límite de difusión en las proximidades del electrodo

η_{Ω}	caída ohmica del separador
ϕ	rendimiento eléctrico o farádico
η	productividad específica
η_C	sobretensión de concentración
κ_{ef}	conductividad eléctrica efectiva del separador cerámico
η_T	sobretensión total

RESÚMENES

RESUMEN

La Tesis Doctoral “**Estudio electroquímico y recuperación del estaño y del paladio mediante un reactor electroquímico de compartimentos separados**” se centra en el estudio de la posibilidad de recuperación del estaño y del paladio procedentes de las disoluciones de activado de las industrias de metalizado de plásticos mediante la utilización de un reactor electroquímico de compartimentos separados mediante un diafragma cerámico. Con la recuperación de estos metales se pretende por una parte minimizar la contaminación producida en la etapa de activado, y por otra parte conseguir un ahorro de materias primas puesto que una vez recuperados los metales podrían ser utilizados de nuevo en el proceso de activado.

Para que el proceso de activado se desarrolle de manera óptima debe de existir una relación determinada entre el Sn(II) y el Sn(IV), por tanto es necesario conocer en todo momento la concentración de ambas especies. Así en la primera parte de la Tesis se ha puesto a punto una *nueva técnica polarográfica capaz de determinar el contenido en Sn(II) y en Sn(IV)* del baño de activado con el objeto de evitar su degradación.

El *estudio electroquímico de los baños de activado* ha permitido seleccionar las condiciones idóneas de trabajo, potencial de electrodo e intensidad de corriente, para recuperar ambos metales sobre la superficie del cátodo de manera conjunta o separada. Por otra parte, se ha realizado un *estudio de diferentes separadores cerámicos* situados entre los compartimentos del reactor electroquímico con el objetivo de seleccionar aquel cuya resistencia a la migración iónica sea la mínima pero que a la vez su resistencia a la convección y a la difusión de especies sea la máxima. Mediante el separador seleccionado se pretende evitar el paso del Sn(II) hacia el compartimiento anódico, donde se oxidaría a Sn(IV) produciendo un menor rendimiento del proceso.

Por último, con los estudios previos se ha realizado la *puesta a punto del reactor electroquímico* donde se ha evaluado el efecto de la intensidad y el potencial de trabajo sobre los depósitos metálicos formados y sobre las principales “figuras de mérito” del reactor, como son la conversión de reactivo, la productividad específica, el rendimiento eléctrico del proceso y la energía específica consumida.

RESUM

La Tesi Doctoral “**Estudi electroquímic i recuperació de l’estany i del pal·ladi mitjançant un reactor electroquímic de compartiments separats**” es centra en l’estudi de la possibilitat de recuperació de l’estany i del pal·ladi procedents de les dissolucions d’activat de les indústries de metal·litzat de plàstics mitjançant l’utilització d’un reactor electroquímic de compartiments separats per un diafragma ceràmic. Amb la recuperació d’aquests metalls es pretén, per una banda, minimitzar la contaminació produïda en l’etapa d’activat i per una altra banda, aconseguir un estalvi de matèries primes, ja que una vegada recuperats els metalls podrien ser utilitzats de nou en el procés d’activat.

Per que el desenvolupament del procés d’activat tinga lloc de manera òptima ha d’existir una relació determinada entre el Sn(II) y el Sn(IV), per tant, es necessari conèixer en tot moment la concentració de les dues espècies. En la primera part de la Tesi s’ha posat a punt una nova *tècnica polarogràfica capaç de determinar el contingut en Sn(II) i en Sn(IV)* del bany d’activat amb l’objectiu d’evitar la seva degradació.

L’*estudi electroquímic dels banys d’activat* ha permès seleccionar les millors condicions de treball, potencial d’electrode i intensitat de corrent, per tal de recuperar els dos metalls sobre la superfície del càtode de manera conjunta o separada. Per altra banda, s’ha realitzat un *estudi de diferents separadors ceràmics* situats entre els compartiments del reactor electroquímic amb l’objectiu de seleccionar aquell que la seva resistència a la migració iònica siga la mínima però que a la vegada, la seva resistència a la convecció i a la difusió siga la màxima. Mitjançant el separador seleccionat es pretén evitar el pas del Sn(II) cap al compartiment anòdic, on es podria oxidar a Sn(IV) produint un menor rendiment del procés.

Per últim, amb els estudis previs s’ha realitzat la *posta a punt del reactor electroquímic* on s’ha avaluat l’efecte de l’intensitat i el potencial de treball sobre els dipòsits metàl·lics formats i sobre les principals “figures de mèrit” del reactor, com son la conversió de reactiu, la productivitat específica, el rendiment elèctric del procés i la energia específica consumida.

ABSTRACT

The Thesis “**Electrochemical study and recovery of tin and palladium by using an electrochemical reactor with two separated compartments**” focuses on the possibility of the recovery of tin and palladium coming from the activating solutions of the plastics plating industry by using an electrochemical reactor of compartments separated by a ceramic diaphragm. The recovery of these metals would produce a decrease in the environmental pollution besides a save in raw materials, since the tin and palladium recovered may be reused in the activating process.

The first part of the Thesis is concerned with the *development of a new polarographic technique capable of measuring the amount of Sn(II) and Sn(IV)* both present in the activating solution, since the ratio between these species is quite important for the appropriate performance of the activating bath.

The electrochemical study of the activating baths allows to select the best operational conditions in terms of electrode potential and current applied in order to recover tin and palladium on the cathode surface, simultaneously or separately. On the other hand, *the study of different ceramic diaphragms* was carried out with the objective of selecting the most appropriate diaphragm from the point of view of low migration resistance coupled with high diffusion and convection resistance. The selected diaphragm must be capable of avoiding the Sn(II) transfer towards the anodic compartment where it would be oxidised to Sn(IV), and consequently, the current efficiency would be diminished.

Finally, the effect of the applied current and electrode potential on the main “figures of merit” of the electrochemical reactor and on metal deposits, has been evaluated. The “figures of merit” used to evaluate the electrochemical reactor performance are the fractional conversion, the current efficiency, the space-time yield and the specific energy consumed.

