

ESTUDIO DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICION DE PLOMO EN LOS BANOS $PbCl_2-xNaCl$ FUNDIDOS.

Y. Castrillejo, S. Palmero, M.L. Matía y P. Sánchez Batanero
Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias.
Universidad de Valladolid. 47005. Valladolid. Spain.

INTRODUCCION

La producción de plomo metal mediante electrolisis del $PbCl_2$, presenta serios problemas [1] (es higroscópico, tiene una elevada presión de vapor, y baja conductividad eléctrica). La adición de un cloruro alcalino disminuye estos inconvenientes aunque incrementa el potencial de descomposición.

Las mezclas de $PbCl_2$ con cloruros alcalinos a temperaturas comprendidas entre 400 y 700 C son cada vez más consideradas, desde el punto de vista económico, para la producción electrolítica de plomo líquido de alta pureza, ya que permiten aplicar densidades de corriente del orden de $1,02 A.cm^{-2}$ con un bajo consumo energético ($1,8 Kwh.Kg^{-1}$) [1].

El presente trabajo forma parte de un estudio más general acerca de la influencia de la cloroacidez de diversas mezclas binarias $PbCl_2-xNaCl$ y $PbCl_2-xKCl$ sobre las reacciones químicas y electroquímicas que se puedan llevar a cabo en esos medios.

EXPERIMENTAL.

Celda, preparación y purificación de la sal.

La sal (preparada a partir de los respectivos productos Merck) se introduce en un vaso de precipitados Pyrex de 100 ml, colocado a su vez en una celda también en Pyrex. La temperatura se mantiene constante a + 2C por medio de un horno Renat y un regulador de temperatura West 3300.

La mezcla se funde a vacío, se purifica mediante un burbujeo de HCl y se mantiene en atmósfera inerte mediante burbujeo de argon seco, procedimiento propuesto para las mezclas $ZnCl_2-NaCl$ [2].

Aparatos.

Los voltamperogramas cíclicos y los cronopotenciogramas se han registrado utilizando un potenciostato-galvanostato PAR EG&G Modelk 273 conectado a un microordenador Commodore PC 10.

El electrodo de referencia está constituido por un tubo de vidrio Pyrex en el cual se introduce aproximadamente $0,2 cm^3$ de plomo líquido recubierto por $0,6 cm^3$ de la sal $PbCl_2-NaCl$. El contacto eléctrico se logra a través de un hilo de wolframio de 1,0 mm de diametro.

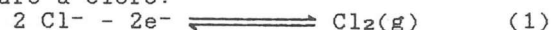
El electrodo de trabajo y contraelectrodo son hilos de wolframio cuyas superficies son $0,22 cm^2$.

RESULTADOS Y DISCUSION.

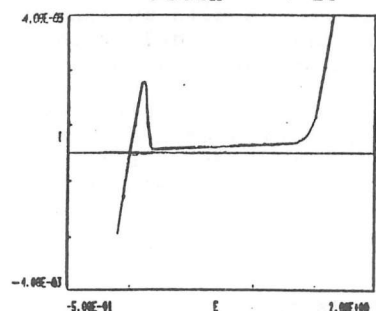
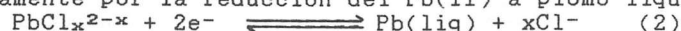
Hemos estudiado el proceso de electro-reducción de diversas mezclas PbCl₂-NaCl sobre wolframio, a temperaturas comprendidas entre 420 y 500°C; dichos estudios ponen de manifiesto la existencia de fenómenos de pasivación del electrodo cuando se emplean baños fundidos de composiciones próximas a la del eutéctico a ciertas temperaturas.

Estudio voltamperométrico.

La Fig. 1 muestra un voltamperograma cíclico obtenido en unas condiciones en las cuales no se produce el fenómeno de pasivación. Se observa que el potencial está limitado anódicamente por la oxidación electroquímica de los iones cloruro a cloro:



y catódicamente por la reducción del Pb(II) a plomo líquido:



El pico de reoxidación observado sobre la figura debe ser atribuido a la oxidación del Pb(liq) previamente depositado sobre el electrodo. Esto se ha confirmado comparando la cantidad de electricidad catódica (Qc) con la cantidad de electricidad anódica (Qa), ambas determinadas por integración de la corriente.

Fig.1.- Voltamperograma obtenido a 0,2 V.s⁻¹ para el baño PbCl₂(70 mol%)-NaCl(30 mol%).

La Fig. 2 muestra un ejemplo de los voltamperogramas cíclicos obtenidos cuando se produce el fenómeno de pasivación. Se observa un primer pico de reducción I_c correspondiente a la electrodeposición de Pb(liq) sobre wolframio con el hábito característico de un fenómeno de pasivación.

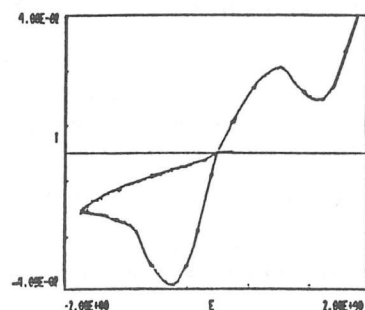


Fig.2.- Voltamperograma obtenido a 0,2 V.s⁻¹ para el baño PbCl₂(70 mol%)-NaCl(30 mol%) a 420°C.

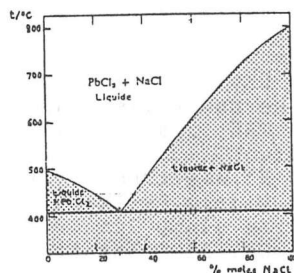


Fig.3.- Diagrama de fases para las mezclas PbCl₂-NaCl

En efecto, cuando la cantidad de electricidad puesta en juego es importante, se produce una acumulación de iones cloruro en el electrodo de acuerdo con la reacción electroquímica (2); dicha reacción produce un cambio en la composición del baño en el electrodo que implica la precipitación de NaCl sobre él mismo (ver el diagrama de fases de las mezclas PbCl₂-NaCl, fig. 3), fenómeno totalmente análogo al descrito por Ferry y col. para el baño ZnCl₂-2NaCl [2].

La voltamperometría cíclica nos ofrece más información acerca del mecanismo de electrodeposición de Pb. El análisis de las curvas voltamperométricas registradas a velocidades de barrido de potencial comprendidas entre 0.1 y 0.8 V.s⁻¹ muestra una clara dependencia lineal de la intensidad de pico y del potencial de pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Tabla I). El hecho de que el potencial de pico sea una función lineal de la intensidad de pico (ley de Ohm) indica la existencia de un fenómeno de pasivación controlado por la caída óhmica, de acuerdo con el modelo dado por Calandra y col [3].

A su vez, del conjunto de voltamperogramas trazados para diferentes velocidades de barrido hemos calculado la cantidad de electricidad puesta en juego durante el fenómeno de pasivación. Se puede constatar que Q es sensiblemente constante con la velocidad de barrido (Tabla I) e igual a Q = (12 ± 2) mC para una superficie de s = 0.22cm² y para velocidades de barrido superiores a 0.4 V.s⁻¹. A velocidades lentas la cantidad de electricidad puesta en juego es mayor debido a que existe una competencia entre el fenómeno de pasivación y la redisolución lenta de la capa de cloruro sódico pasivante.

A partir de la cantidad de electricidad es posible calcular el espesor de la capa de plomo líquido electrodepositada sobre el electrodo durante el fenómeno de pasivación a partir de la expresión:

$$e = Q M / 2 F A \rho$$

con :

$$\rho = \text{densidad del plomo} = 9.765 \text{ g/cm}^3$$

$$M = \text{peso atómico del plomo} = 207.2 \text{ g}$$

obteniéndose un espesor de 5.98 μm.

TABLA I

Influencia de la velocidad de barrido de potencial sobre la intensidad de pico I_p, el potencial de pico E_p y la cantidad de electricidad Q.

v(V/s)	v ^{1/2} (V ^{1/2} .s ^{1/2})	E _p (mV)	i(mA)	Q(mC)
100	0.316	-300	3.5	0.01640
200	0.447	-392	4.9	0.01434
400	0.632	-472	6.1	0.01079
600	0.772	-570	7.9	0.01322
900	0.948	-748	8.7	0.01191

Estudio cronopotenciométrico.

La fig. 4.a muestra diversos cronopotenciogramas de reducción del baño $7\text{PbCl}_2-3\text{NaCl}$ para densidades de corriente comprendidas entre 0.0045 y 0.091 A/cm^2 .

El paso de una corriente catódica de intensidad constante i implica la reducción del Pb(II) . El potencial del electrodo es característico del sistema Pb(II)/Pb(liq) , pero al cabo de un tiempo (más corto cuanto más elevada es la intensidad) dicho potencial se hace rápidamente más catódico, lo que se explica por la reducción del Pb(II) sobre un electrodo de wolframio recubierto de una capa pasivante de NaCl(s) .

En la fig.4.b hemos representado diversos cronopotenciogramas utilizando la técnica con inversión de la corriente, para una densidad de corriente de $0,022 \text{ A.cm}^{-2}$, y con un tiempo de inversión de la misma (t_{inv}) mayor o menor que el requerido para la completa pasivación por precipitación de NaCl sobre el cátodo. Se observa que la relación entre el tiempo de reoxidación (t_{ox}) y el tiempo de reducción (t_{red}) es igual a 1 cuando no se produce el fenómeno de pasivación (curva 1), lo cual se explica por el carácter fuertemente adherente del depósito. Pero cuando se alcanza el fenómeno de pasivación (curvas 2 y 3) el tiempo de reoxidación (t_{ox}) es menor que el tiempo de reducción (t_{red}).

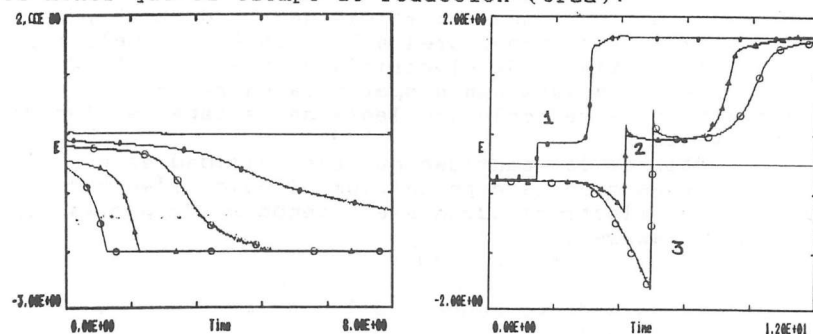


Fig.4.- (a) Cronopotenciogramas obtenidos con el baño PbCl_2 (70 mol%)- NaCl (30 mol%) a 420°C . (b) Técnica con inversión del sentido de la corriente.

Agradecimientos.

Los autores agradecen a la empresa Iberduero S.A. y a la Junta de Castilla y León (C. de Cultura y B. Social) la ayuda financiera prestada.

Bibliografía.

- 1.- M.M. Wong, F. P. Haver, Rep. Invest. U.S.Bureau of Mines 1977.
- 2.- D. Ferry, Y. Castrillejo and G. Picard, Electrochimica Acta. 33 (1988) 1861.
- 3.- A. J. Calandra, N.R. detacconi, R. Peireiro and A.J. Arvia, Electrochim. Acta., 19 (1974) 901

INFORMAÇÃO SOBRE A NATUREZA DAS ESTRUTURAS COORDENADORAS DOS ÁCIDOS FÚLVICOS OBTIDA POR COMPARAÇÃO DE CURVAS DE TITULAÇÃO NA PRESENÇA DE CATIONES METÁLICOS COM CURVAS SIMULADAS PARA MODELOS

Adélio A.S.C.Machado e Joaquim C.G.Esteves da Silva
Departamento de Química, Faculdade de Ciências, P4000 Porto, Portugal

1. Introdução

Em trabalho anterior [1], usou-se a comparação de curvas experimentais de titulação de ácido-base de ácidos fúlvicos (AF) com curvas simuladas, por computação, de modelos constituídos por ligandos simples contendo grupos carboxílicos e hidroxílicos e suas misturas, para caracterizar os grupos ácidos nas moléculas daquelas substâncias. O trabalho foi agora continuado, usando o mesmo procedimento, para investigar a natureza das estruturas coordenadoras dos AF que complexam com cationes metálicos. Para o efeito, obtiveram-se curvas de titulação com base forte (medição de pH) de soluções aquosas de AF, sem e com concentrações variadas de cationes metálicos Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , Zn(II) e Ni(II) .

Os grupos reactivos existentes nas moléculas de AF são fundamentalmente do tipo carboxílico e hidroxílico. A formação de complexos relativamente estáveis entre estruturas coordenadoras constituídas por grupos destes tipos e cationes metálicos provoca um deslocamento das curvas de titulação no sentido decrescente de pH e um aumento do volume de titulante gasto até um valor constante de $\text{pH} \approx 7$, relativamente à curva a concentração de catione metálico nula em resultado da permuta de protões com acidez mais baixa pelo catione metálico. Estas estruturas coordenadoras, para formar complexos relativamente estáveis e produzir os deslocamentos observados, têm de ter, pelo menos: dois grupos carboxílico (do tipo dos ácidos oxálico, malónico, ftálico, succínico ou maleico); um