



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA EN MATERIALES
Y METALURGIA

“DETERMINACIÓN
ELECTROQUÍMICA DEL
COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PARA
Gd(III)”

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN CIENCIA DE LOS
MATERIALES

PRESENTA:
RAÚL QUIROZ MARTÍNEZ

DIRECTORA: DRA. MARÍA AURORA VELOZ RODRÍGUEZ
CO-DIRECTORA: DRA. LETICIA E. HERNÁNDEZ CRUZ

PACHUCA DE SOTO, HGO., SEPTIEMBRE DE 2006

Este trabajo se realizó bajo la dirección de la Dra. Maria Aurora Veloz y la co-dirección de la Dra. Leticia Hernández, en el centro de investigaciones y metalurgia de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Agradecemos al programa de proyectos de investigación interna por haber aportado parte del financiamiento para llevar a buen término mis estudios.

*Dedico a Paloma y Artemisa,
por haberme regalado un
BREVE ESPACIO en su corazón*

Agradecimientos

A mi Familia:

Mamá Susy, Vic y Gil, gracias por estar conmigo en los momentos más importantes y por enseñarme a vivir mi vida bajo mis propias decisiones siempre en busca de superación y papá tu recuerdo siempre me acompaña y me da fortaleza para seguir luchando.

A mis profesores.

Con especial cariño a los doctores del CIMyM que a largo de cuatro años fueron los pilares más importantes para nuestra formación profesional. A mis sinodolos, cuyas observaciones y comentarios enriquecieron este trabajo. A la M. en C. Araceli por su valiosa ayuda para la realización de esta tesis.

Al Dr, Víctor Reyes por haberme regalado un poco de su tiempo, compartir conmigo su conocimiento en el tema y por haber creído en este proyecto. Que sin su ayuda no hubiera sido posible.

A la Dra. Lety por que siempre confío en mí, por ayudarme desde el comienzo de mis estudios en esta universidad, por las palabras de aliento que siempre tenía por mí, por creer que yo era persona adecuada para este proyecto y sobre todo por brindarme su amistad, sentimiento que atesorare toda mi vida.

A la Dra. Aurora por su paciencia, su apoyo incondicional, por mostrarme un maravilloso camino de la ciencia, por sus conocimientos, sus charlas y sus consejos que llevare conmigo toda la vida. No hay palabras ni acciones que puedan agradecer todo lo que usted ha hecho por mí. GRACIAS. Espero no defraudarla.

A mis amigos

A mis compañeros de generación y a todos aquellos con quienes tuve el placer de compartir un aula, por demostrarme su compañerismo por los momentos que pasamos juntos

Al Ing. Julio E. Ríos por todo su apoyo y su amistad. A Dulce por celebrar mis triunfos y al Arq. Francisco Méndez por brindarme una mano siempre que lo necesito.

Con mucho amor a Paloma Y Artemisa, por que siempre han estado conmigo, por compartir mis locuras, mis alegrías y mis tristezas y por todo ese maravilloso sentimiento que no se puede describir con palabras; pase lo pase, estemos donde estemos, siempre llevare conmigo los momentos que hemos pasado juntos y la esperanza de crear más maravillosos recuerdos. Ploma te adoro, Arte eres el rojo de mis pinturas.

A la UAEH por darme la oportunidad de formarme como ingeniero.

A TODOS MIL GRACIAS !!!

*Pies para que los quiero,
Si tengo alas pa` volar
Frida Kahlo*

*Haz de tu vida un sueño,
Y de tu sueño una realidad
Alex de Saint-Exupery*

RESUMEN

La búsqueda de hacer más fácil y cómoda la manera de vivir del hombre, así como mejorar sus medios de comunicación ocasionan la necesidad de buscar nuevas aplicaciones a nuevos elementos o materiales que permitan avances tecnológicos inimaginables hasta hace tiempo. Por ello cobra auge la investigación de metales de tierras raras, como el gadolinio, y con ello el estudio para optimizar las condiciones de los procesos de extracción de los mismos. Sin embargo, a pesar de ser un tema de interés actual, todavía hay muy poca información al respecto.

Este trabajo pretende contribuir al desarrollo tecnológico en el área de caracterización y recuperación de metales de tierras raras; para ello se aborda, mediante técnicas electroquímicas, la elección del medio de disolución de Gd, las condiciones óptimas para su estudio electroquímico y la determinación del coeficiente de difusión del gadolinio.

Este trabajo presenta una breve descripción de los principales estudios referentes a la determinación de coeficientes de difusión por técnicas electroquímicas que se han realizado alrededor del mundo; también se hace una recopilación de conceptos necesarios para el desarrollo y la comprensión del trabajo.

Aquí, se plantea una estrategia para el desarrollo del trabajo, que incluye análisis voltamperométricos con los que se obtiene la selección de condiciones experimentales para llevar a cabo la oxidación y reducción del gadolinio, así como el número de pasos en los que se llevan a cabo dichos procesos. Además, se utilizó la técnica cronoamperométrica para reafirmar los intervalos de potencial obtenidos mediante las voltamperimetrías. Finalmente, se determinaron los coeficientes de difusión para Gd(III) (7.69×10^{-5} y $5.02 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y Gd(I) (8.55×10^{-4} y $4.01 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) en estado de difusión no estacionaria y difusión estacionaria, respectivamente.

ÍNDICE

	PÁG.
NOMENCLATURA	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABLAS	v
INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES	4
CAPÍTULO 1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS	8
1.1. GADOLINIO.	8
1.2. COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.	10
1.3. LEYES DE FICK.	11
1.4. ECUACIÓN DE EINSTEIN-STOKES	13
1.5. ECUACIÓN DE CHAMPMAN-ENSKOG	14
1.6. MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN.	15
1.6.1. Métodos Ópticos.	15
1.6.2. Métodos de Diafragmas Porosos	16
1.6.3. Métodos de Inyección de Flujos.	17
1.6.4. Método de la pendiente.	18
1.7. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN.	19
1.7.1. Conductividad Iónica.	19
1.7.2. Métodos Cronoamperométricos.	20
1.7.3. Métodos Cronopotenciométricos.	21
1.7.4. Métodos Polarográficos.	21
1.7.5. Método de Disco Rotatorio.	22

1.7.6. Métodos de solución de Flujo.	23
1.8. Voltamperometría.	24
1.9. Cronoamperometría.	26
1.10. Transporte de masa.	28
1.10.1. Corriente límite de Difusión-Convección.	30
1.11. Factores que afectan los análisis electroquímicos.	31
1.12. Ley de Nerst.	33
1.13. Leyes de Faraday.	34
1.14. Leyes de Tafel.	35
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
2.1. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES.	37
2.2. EQUIPO.	38
2.3. ESTRATEGIA.	40
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	42
3.1. DETERMINACIÓN DE CONDICIONES EXPERIMENTALES.	42
3.1.1. Voltamperogramas para CV en HCl.	42
3.1.2. Voltamperogramas para CV en HCl+NaCl.	44
3.1.3. Voltamperogramas para CV en HNO ₃ .	45
3.1.4. Voltamperogramas para Pt en HCl.	47
3.1.5. Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido.	49
3.2. ESTUDIO VOLTAMPERMÉTRICO.	50
3.3. ANÁLISIS DE CARGAS.	54
3.4. ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICOS.	54
3.4.1. Estudio cronoamperométrico en estado de difusión no estacionaria.	55
3.4.1.1. Cronoamperogramas en estado de difusión no estacionaria para Gd(III)/Pt	56
3.4.1.2. Curvas j contra E para electrodo de Pt.	57
3.4.2. Estudio cronoamperométrico en estado de difusión	61

Estacionaria.

3.4.2.1. Cronoamperometría en estado de difusión estacionaria 62
para Gd (III).

3.4.2.2. Cronoamperometría en estado de difusión estacionaria 64
para Gd (I).

CONCLUSIONES	66
PERSPECTIVAS	68
REFERENCIAS	69
ANEXO A. ESTUDIO DE ESPECIACIÓN.	74
ANEXO B. ANÁLISIS DE CARGAS	78
ANEXO C. CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN	81
ANEXO D. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE ELECTRONES QUE INTERVIENEN EN UN PROCESO DE REDUCCIÓN.	84

NOMENCLATURA

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN	UNIDADES
D	Coeficiente de Difusión.	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
D_o	Constante que considera el tamaño y la fórmula de la molécula.	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
C	Concentración	gr cm^{-3} , M
Q	Energía de Activación.	J mol^{-1}
R	Constante universal de los gases.	$\text{J mol}^{-1} \text{°K}^{-1}$
T	Temperatura.	°K
x	Distancia intermolecular.	Cm
t	Tiempo.	s
M	Pesos Moleculares.	r mol^{-1}
P	Presión Absoluta.	Pa
Ω_D	Integral de colisión.	adimensional
σ	Diámetro de colisión.	Å
K	Constante que depende del área de contacto.	adimensional
q_v	Velocidad de flujo.	mL s^{-1}
L	Distancia entre el punto de inyección y el tubo.	Cm
F	Constante de Faraday	C mol^{-1}
λ	Conductividad molar.	$\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$
z, n	Número de electrones	adimensional
i_L	Corriente límite de difusión.	A, mA
r	Radio del electrodo esférico.	cm
δ	Grosor de la capa de difusión.	cm
m	Velocidad del flujo de masa	mg s^{-1}
ν	Viscosidad cinemática.	cp
w	Velocidad Angular.	s^{-1}
N_j	Flujo de la especie	$\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$
E	Potencial	V
ζ	Equivalente eléctrico	adimensional
η	Sobrepotencial	V

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	DESCRIPCIÓN	PÁG.
1.1	Dos planos adyacentes con distintas concentraciones de átomos A y B.	11
1.2	Variación del coeficiente de difusión con la temperatura.	18
1.3	(a) Esquema del cambio controlado del potencial con respecto al tiempo. (b) Cambio registrado de la corriente con respecto al tiempo voltamperometría de barrido lineal	25
1.4	(a) Esquema del cambio de potencial con respecto al tiempo en una voltamperometría cíclica. (b) Respuesta típica del cambio de corriente con respecto al potencial en una voltamperometría cíclica.	25
1.5	(a) Esquema del pulso en potencial aplicado a la interfase de la solución durante un tiempo t. (b) Respuesta obtenida en el cambio de corriente con respecto al tiempo.	26
1.6	Esquema del cambio de los perfiles de concentración de la especie O. Donde $C_{O(E_1)}$ representa la concentración fijada de O mediante el establecimiento del potencial E_1 y C_o^b es la concentración de O en el seno de la solución	27
1.7	Etapas que involucran un proceso catódico $O + ne^- \rightarrow R$ donde O y R son especies en solución.	28

1.8	(a) representación lineal y (b) logarítmica de la densidad de corriente en función del sobrepotencial, donde 1 es la zona de control por transferencia electrónica pura, 2 es la zona de control mixto y 3 es la zona de control de transferencia de material puro.	31
2.1	Arreglo experimental utilizado en este trabajo.	39
2.2	Estructura del desarrollo experimental.	40
3.1	Voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de carbón vítreo en una solución HCl 0.05% _v (a) libre e iones Gd(III) y (b) con 1571 ppm (Gd (III)).	43
3.2	Voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de carbón vítreo en una solución HCl 0.05% _v –NaCl 0.01M (a) libre e iones Gd(III) y (b) con 1571 ppm Gd (III).	44
3.3	Voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de carbón vítreo en una solución HNO ₃ 20% (a) libre e iones Gd(III) y (b) con 1571 ppm Gd (III).	46
3.4	Voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de platino en una solución HCl 0.05% _v (a) libre e iones Gd(III) y (b) con 1571 ppm Gd (III).	48
3.5	Voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de platino de solución HCl 0.05% _v – Gd (1571ppm) a velocidades de barrido (a) 0.030 V s ⁻¹ (b) 0.005 V s ⁻¹ y (c) 0.001 V s ⁻¹ .	50
3.6	Voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de platino de solución HCl 0.5% _v con diferentes concentraciones de Gd(III).	52
3.7	Relación carga concentración para el sistema HCl-Gd	54
3.8	Cronoamperogramas obtenidos sobre un electrodo de platino en un intervalo de potencial de -0.3 a-1.4 V de una solución de HCl 0.5% _v Gd (III) (1571ppm).	57

3.9	Curvas j contra E obtenidas a partir de Cronoamperogramas sobre un electrodo de platino en un intervalo de potencial de la solución de HCl 0.5% _v (a) libre de iones metálicos y (b) con 1571 ppm de Gd (III).	58
3.10	Curvas j contra E obtenidas a partir de Cronoamperogramas sobre un electrodo de platino a diferentes tiempos.	59
3.11	Relación i vs $t^{-1/2}$ para la ecuación de Cottrell	61
3.12	Cronoamperogramas obtenidos para la reducción de la primera especie sobre un electrodo, sometido a diferentes velocidades de rotación, con un potencial impuesto de -0.62V.	63
3.13	Cronoamperogramas obtenidos para la reducción de la primera especie sobre un electrodo, sometido a diferentes velocidades de rotación, con un potencial impuesto de -0.98V.	64
A.1	Diagrama de zonas de predominio para Gd (III).	75
A.2	Diagrama de existencia predominio para Gd (III) a pCl' de 1.2267.	76
A.3	Diagrama tipo Pourbaix	77
D.1	Relación $\log i$ Vs η	85

LISTA DE TABLAS

FIGURA	DESCRIPCIÓN	PÁG.
2.1	Reactivos utilizados para la preparación de soluciones.	38
3.1	Coeficientes de difusión del Gadolinio	65
A.1	Constantes K, para sistema $Gd(III)-H^+-OH^-Cl^-$	74
A.2	Datos para la elaboración del diagrama de zonas de Predominio (DZP).	75
A.3	Datos para la elaboración del diagrama de existencia predominio.	76
A.4	Datos para la elaboración del diagrama tipo Pourbaix.	77

INTRODUCCIÓN

Día con día la aplicación e innovación en materiales y sus usos, logra avances que permiten un desarrollo tecnológico inimaginable hasta hace algunas décadas; tal es el caso de las llamadas “Tierras Raras”, cuyas aplicaciones van desde dar color a los tubos de televisión, hasta la fabricación de componentes electrónicos de sistemas sofisticados [1]. Específicamente el Gadolinio (Gd) es un elemento cuyas aplicaciones están en aumento constante: desde los componentes de microondas hasta súper conductores y aunque sean imperceptibles los usos de este elemento son tan comunes que se pueden encontrar en los discos compactos y las televisiones [1].

Es por ello que en la actualidad se busca desarrollar nuevos procesos para incrementar la eficiencia de la purificación y concentración de metales de tierras raras. Actualmente, la innovación tecnológica está dirigida hacia el uso de técnicas que presenten bajos costos operacionales, bajo consumo de energía, altos factores de separación y la posibilidad de concentrar el metal recuperado en una sola etapa, tal es el caso de la separación electroquímica o la aplicación de membranas líquidas [2]. No obstante, a pesar del reciente crecimiento en el conocimiento de las características de dichos metales y el mayor uso que éstos están adquiriendo en la vida actual, no se tienen procesos de recuperación óptimos. Esto último se debe principalmente a que se desconocen algunos de los factores que más impactan en ellos, tal es el caso del *COEFICIENTE DE DIFUSIÓN*.

El coeficiente de difusión es uno de los principales factores que intervienen no sólo en los procesos de separación por membranas líquidas soportadas sino en la mayoría de los procesos de separación por cualquier técnica. Desgraciadamente, la información sobre coeficientes de difusión de metales de tierras raras, específicamente de Gd, es muy escasa o nula, por lo que en este trabajo se hará uso de las técnicas electroquímicas para la determinación del coeficiente de difusión de Gd(III).

Entre las técnicas a utilizar se encuentran la voltamperometría y la cronoamperometría, que han demostrado ser poderosas herramientas para caracterización de nuevos materiales. Dicha caracterización, además de determinar el coeficiente de difusión, permitirá conocer algunas de las condiciones experimentales que podrán, en un futuro próximo, ser aplicadas en los procesos de extracción del metal, para ello se plantearon los siguientes objetivos:

Objetivo General:

Establecer las condiciones óptimas para el estudio electroquímico y la determinación del coeficiente de difusión de Gd (III), utilizando las técnicas de voltamperometría y cronoamperometría.

Objetivos Específicos:

- Seleccionar las condiciones experimentales adecuadas para el uso de técnicas electroquímicas, en la determinación del coeficiente de difusión del gadolinio.
- Determinar cuales son las especies químicas de gadolinio que termodinámicamente pueden existir en la solución.
- Establecer los intervalos de potencial a los cuales ocurre el proceso de reducción del Gd (III).
- Determinar el coeficiente de difusión en estado no estacionario del Gd (III).

-
- Determinar el coeficiente de difusión en estado estacionario del Gd (III).

Para alcanzar los objetivos planteados el trabajo se aborda y presenta de la siguiente manera: En los ANTECEDENTES se hace una revisión bibliográfica donde se mencionan algunos trabajos que se han publicado sobre la determinación de coeficientes de difusión por técnicas electroquímicas. Los conceptos básicos para la comprensión de los principios que rigen la investigación se presentan en el CAPÍTULO 1.

En el CAPÍTULO 2 se describen los reactivos, el arreglo experimental y el equipo utilizados para el desarrollo del trabajo; además, se plantea la estrategia a seguir para cumplir los objetivos.

Los resultados obtenidos y la discusión de los mismos se presentan en el CAPÍTULO 3; donde se observarán los estudios voltamperométricos realizados en diferentes sustratos (Carbón Vítreo y Platino), a diferentes medios de disolución y diferentes velocidades de barrido, con el fin de encontrar los parámetros óptimos para el estudio electroquímico. También se presenta el estudio cronoamperométrico utilizado para determinar los coeficientes de difusión en estado estacionario y estado no estacionario.

Finalmente, de manera concreta se muestran los resultados obtenidos a partir de la experimentación en forma de CONCLUSIONES.

ANTECEDENTES

En la actualidad existen muchos métodos de extracción de metales que son muy utilizados para el avance tecnológico mundial. Sin embargo, no todos ellos tienen un desarrollo óptimo. Estudios fundamentales coinciden en que es necesario conocer las propiedades del metal y de las fases de alimentación y despojo a utilizar, para después poder controlar estas propiedades y así optimizar el sistema de extracción. Una de las propiedades más estudiadas dada la implicación que tiene en los sistemas de hidrometalurgia es el Coeficiente de Difusión. A continuación se presentan algunos resúmenes de los estudios que se han encontrado sobre el tema.

En 1997 K. Kondo, Y. Yamamoto y M. Matsumoto [3], estudiaron la cinética de la extracción para In (III) y para Ga (III), determinando que existen dos factores primordiales en la extracción de ambos metales; el primero la formación de compuestos hidroxí en la fase de alimentación y también el coeficiente de difusión de los metales en la misma fase.

En 1998 Conor F. Hogan and Robert J. Forster [4], de la Facultad de Química de Irlanda, obtuvieron mediante las técnicas de Cottrell y Levich los coeficientes de difusión para el Ru (III) ($2 \times 10^{-11} \text{ ms}^{-1}$) con el fin de conocer la cinética del proceso de la obtención de un polímero dopado con este metal.

En 1998 Palomar Pardavé [5] y colaboradores determinaron por la técnica de Cottrell el coeficiente de difusión de la plata en medio amoniacal como parte de la descripción del proceso de nucleación de este metal.

En el 2000 aparece uno de los pocos trabajos realizados para la extracción de tierras raras por membranas líquidas soportadas; C Nakayama, S, Uemiyab y T. Kojimab [6] de Yokohama Japón proponen la extracción de lantano (La) y praseodimio (Pr) por este método; determinado que al agregar la solución con la que está soportada la membrana a la solución de alimentación se incrementa la eficiencia del proceso. Tres años más tarde, Garcia-Valls y M. Muñoz [7] hicieron estudios similares para Yb y Tb, buscando el medio de alimentación óptimo para la extracción de estos metales, concluyendo que era el HCl (0.8M) debido a que en él, los coeficientes de permeabilidad son altos.

En el 2001 Montiel Santillan, Solorza Feria y Sánchez Soriano [8] de la Universidad Autónoma Metropolitana en México, valoraron mediante las técnicas de Cottrell y Levich el coeficiente de difusión de telurio, para caracterizar la electrodeposición del metal que es el proceso precursor en la preparación del semiconductor CdTe.

En el 2001 Juárez Islas J [2], presenta un trabajo donde se analiza la extracción de metales pesados por sistemas de membranas líquidas soportadas, facilitados por la imposición de un potencial eléctrico que sirviera como fuerza impulsora.

En el 2003 Kazuo Kondo, Tetsuya Hashimoto de la Universidad de Kyoto [9], analizaron los mecanismos para la extracción de samario mediante membranas líquidas soportadas, determinando que el coeficiente de difusión, tanto en la fase de alimentación y/o descarga y dentro de la membrana es un factor determinante en el rango de extracción.

En Mayo de 2004, Housmans y Koper [10] de Holanda hicieron un estudio de la influencia del medio en la extracción de Rh (III) utilizando como punto de comparación el coeficiente de difusión obtenido de la ecuación de Cottrell. Los medios utilizados fueron HClO₄ y H₂SO₄ y los coeficientes de difusión obtenidos fueron 2×10^{-11} y $8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ respectivamente.

En noviembre de 2004, Abdolkarim Abbaspour y Mohammad Ali Kamyabi de la Universidad de Irán [11] determinaron el coeficiente de difusión del cobalto en medios orgánicos mediante las técnicas de Cottrell y Levich, y la transferencia de masa de la especie aplicando las ecuaciones de Tafel.

En diciembre del 2004 Markevich y colaboradores [12], basados en el método Cottrell, reportaron los coeficientes de difusión del Litio para sus diferentes formas iónicas con el fin de identificar los procesos determinantes en la nucleación del metal, sobre un sustrato de grafito.

Para el estudio de la reacción de electrocatálisis en un electrodo de carbón vítreo modificado con nafion y toluidina azul, en el 2005, Shen-Ming Chen [13], de Taiwan determinó, mediante la técnica de Levich, el coeficiente de difusión del óxido nítrico ($1.2798 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) y del oxígeno ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$); antes de calcular la constante K de la reacción catalítica para este electrodo en medios nítricos.

En noviembre de 2005 Marcelo Zuleta, Pehr Björnboma y Anders Lundblada del Instituto Tecnológico Royal en Suiza [14], determinaron por diferentes métodos el coeficiente de difusión del BF_4^- como estudio preliminar para la obtención, mediante técnicas de microelectrodos, de tetraetilamoniotetrafluoroborato (TEABF_4). En sus estudios informan un coeficiente de difusión de $1.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, obtenido de un extenso análisis matemático de la segunda ley de Fick, además, presentan un coeficiente de difusión calculado a partir del método de Cottrell de $1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, confirmando la gran validez de dicha técnica.

En el 2005 Ardakania, Akramiab y Kazemianb [15] de la facultad de ciencias de la Universidad de Irán, reportaron el coeficiente de difusión del ácido úrico de $1.54 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ obtenido mediante los métodos de Cottrell y Levich, como antecedente para determinar la constante K de la reacción catalítica de un electrodo de grafito modificado con zeolita para ser utilizado en este medio.

Más recientemente, en noviembre del 2005 Ramírez Ortega [16], en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, reportó la determinación del coeficiente de difusión para la plata en diferentes sustratos como trabajo preliminar para la implementación de un reactor que permita el depósito de plata proveniente de desechos de la industria fotográfica y radiográfica. Esta investigación sirvió como base para plantear la metodología que se presenta en este trabajo.

CAPITULO 1

CONSIDERACIONES

TEÓRICAS

El presente capítulo resume algunas características y usos el gadolinio, los conceptos teóricos sobre coeficientes de difusión, así como una breve reseña de los diferentes métodos que se han utilizado para la determinación de los mismos. También describe las técnicas de voltamperometría, cronoamperometría y las leyes que las rigen; esto con el fin de tener la suficiente información para la comprensión y discusión del trabajo.

1.1 GADOLINIO.

El gadolinio (Gd) es un elemento metálico blanco-plateado de número atómico 64 y masa atómica de $157.25 \text{ g mol}^{-1}$; es uno de los elementos del grupo de los lantánidos del sistema periódico y debe su nombre al químico finlandés John Gadolin [1].

El gadolinio existe junto con otros elementos de los lantánidos en muchos minerales tales como la samarsquita, la gadolinita, la monacita y algunas variedades del iterspar (tierra de Itrio) noruego. Constituye el 0.0006 % en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre [17].

A temperatura ambiente el gadolinio se presenta en la forma α cuya estructura cristalina es hexagonal compacta. A partir de 1235 °C se produce la transición a la forma β , de estructura cúbica centrada en el cuerpo. Estudios recientes indican que con una variación de la presión (0 a 80 GPa) el gadolinio puede presentar estructuras romboédricas y variaciones de sus formas α y β [18].

El gadolinio es dúctil, maleable, conduce bien el calor y la electricidad y se comporta en ciertas condiciones como superconductor. A temperatura ambiente presenta un marcado carácter magnético. Debido a que el gadolinio tiene más poder para detener los neutrones por unidad de sección que cualquier otro elemento, se usa como componente en las varillas de control de los reactores nucleares. Al igual que los otros lantánidos, se usa en mecanismos electrónicos, tales como condensadores y máseres; en aleaciones de metal; en hornos de alta temperatura y en aparatos magnéticos para refrigeración: los granates de gadolinio-itrinio tienen aplicación en microondas. Un 1% de gadolinio en una aleación mejora las características de trabajo, la resistencia a las altas temperaturas y la resistencia a la corrosión [1].

Desde el descubrimiento del elemento se han preparado y separado el óxido y varias sales de gadolinio. El óxido de gadolinio fue separado por vez primera por el químico suizo Jean de Marignac en 1880; en 1986 Lecoq obtuvo el material a partir de "tierra de Itrio" y años después se obtuvo mediante el fluoruro anhídrido del elemento [18], todas estas técnicas utilizaban como base la extracción por precipitación química; principalmente con tricloruro de calcio.

En la actualidad la extracción de gadolinio (III), así como de la mayoría de los elementos de tierras raras, se realiza principalmente mediante técnicas de separación por solventes, pero en los últimos años se ha propuesto la separación de estos elementos por membranas líquidas soportadas; debido a las ventajas que este método de separación presenta. Por otro lado, también se han propuesto métodos de extracción electroquímica que permitan obtener el metal con una pureza alta y en una menor cantidad de etapas.

Ya que en la mayoría de los procesos el **COEFICIENTE DE DIFUSIÓN** influye proporcionalmente en la eficiencia de los mismos [19] es importante realizar un estudio que permita conocerlo de manera que pueda ser aplicado posteriormente para los procesos de separación.

1.2 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.

Una definición sencilla del coeficiente de difusión es la cantidad de tiempo que tarda una especie en recorrer cierta área; físicamente el coeficiente de difusión D contiene la dependencia de la frecuencia de saltos de una especie respecto a la temperatura y también información acerca de las distancias entre planos con diferentes concentraciones de la especie, así en una solución homogénea no habrá flujo neto de átomos en dirección alguna, porque la concentración de la especie es igual en cualquier punto [20].

La forma matemática de expresar el coeficiente de difusión es:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.1)$$

donde D_0 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) es una constante que considera el tamaño y forma de la molécula de especie, la resistencia que pone el medio a ser traspasado y la energía para mover esa molécula en el medio (constante de Boltzman) cuyas unidades son, Q es la energía de activación del proceso de difusión en J mol^{-1} , R es la constante universal de los gases y T la temperatura en $^{\circ}\text{K}$ [20].

Físicamente el fenómeno de difusión está explicado por las leyes de Fick, las que se describen a continuación.

1.3 LEYES DE FICK.

Considerando dos planos atómicos adyacentes de una solución cualquiera de átomos A y B (como se ve en la figura 1.1) se puede modelar la difusión, desde el punto de vista físico, como el salto de átomos A del plano 1 al plano 2; siendo C_1 (átomos cm^{-3}) la concentración de A en el plano 1, C_2 la concentración de A en el plano 2 y Δx la distancia entre planos adyacentes [20].

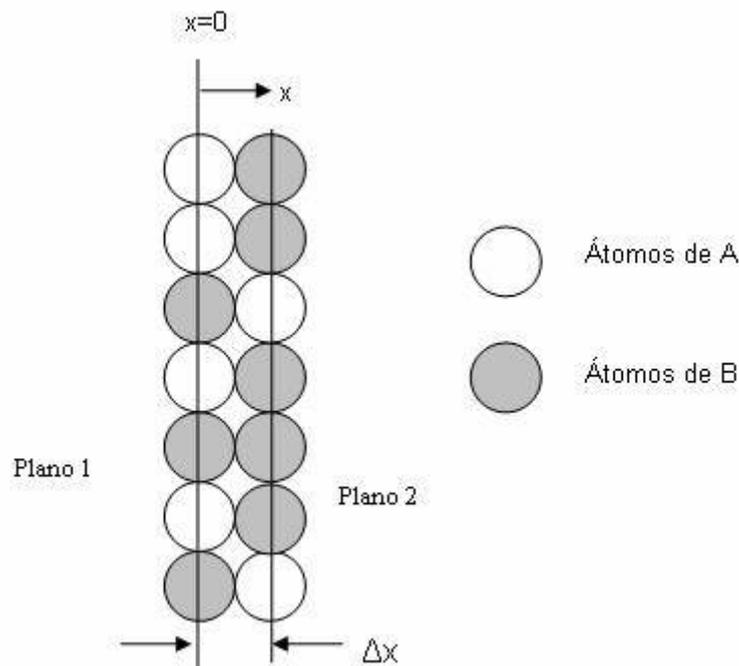


Figura 1. 1 Dos planos adyacentes con distintas concentraciones de átomos A y B

Analizando, algunas de las variables importantes en el sistema son:

- La diferencia de concentraciones $C_1 - C_2$ entre los dos planos. Cuando aumenta la diferencia de concentraciones, es de esperar que crezca el flujo por difusión ya que el fenómeno se da del plano con mayor concentración al de menor concentración.

- La distancia de salto Δx ; esta variable es función de la distancia intermolecular. Cuando disminuye la distancia de salto es de esperar que aumente el flujo por difusión ya que a menor Δx los átomos requieren menos energía para trasladarse de un plano a otro.
- La frecuencia con la que tratan de pasar los átomos de uno a otro plano; esta variable es una función exponencial de la temperatura. Cuando se incrementa la temperatura es de esperar que aumente el flujo por difusión ya que los átomos obtienen mayor energía para realizar el salto del plano A al B.

Al combinar estas observaciones se obtiene la siguiente fórmula del flujo neto de difusión, J , de los átomos de A en dirección $+x$; a temperatura constante:

$$J = D \frac{C_1 - C_2}{\Delta x} = -D \frac{dC}{dx} \quad (1.2)$$

El signo menos indica que la masa fluye con pendiente negativa del gradiente de C , es decir del plano de mayor al de menor concentración. El uso de la primera ley de Fick se limita a problemas en los que el gradiente de concentración no varía con el tiempo, pero en la mayoría de los procesos comercialmente importantes de difusión, la concentración de la especie que se difunde cambia al paso del tiempo [20]. Por consiguiente, se necesita aplicar otro modelo matemático conocido como la segunda ley de Fick:

$$\frac{\delta T}{\delta t} = D_t \left(\frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \right) \quad (1.3)$$

La ecuación anterior es muy general para la difusión que se efectúa en una dirección y se puede modificar mediante un análisis matemático para la difusión en tres dimensiones. Al resolver la segunda ley de Fick se obtienen soluciones en las que la concentración es función de la posición y del tiempo, esto es, $C=C(x,t)$. La forma

de la solución de la ecuación anterior depende de la geometría del sistema, específicamente, de las condiciones iniciales y de frontera para resolver la ecuación diferencial. Para la difusión con un Δx grande, las condiciones de frontera son que la concentración de A en la frontera del plano 1, llámese C_s , y concentración de A dentro del plano 2, sea C_o , sean constantes. Una concentración constante en la frontera se puede mantener con un equilibrio entre la rapidez con la que llega la especie al límite del plano y la rapidez con que la especie se difunde o recorre Δx y llega al límite del otro plano. Si la fuente se renueva constantemente en el plano A, la solución a la segunda ley de Fick queda:

$$\frac{C_{(x,t)} - C_o}{C_s - C_o} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1.4)$$

donde $C_{(x,t)}$ es la concentración en la posición x y en el momento t . El término *erf* es una función matemática llamada función error, cuyos valores se encuentran ya definidos en tablas [20].

Generalmente la determinación de coeficientes de difusión involucra métodos en los que se simulan los valores de J , x y C , para sustituirlos en las ecuaciones anteriores y obtener un valor para D .

Por otro lado, otros autores han desarrollado algunos modelos tomando en cuenta factores como la esfericidad de las moléculas o la fuerza intermolecular para el cálculo del coeficiente de difusión.

1.4 ECUACIÓN DE EINSTEIN-STOKES

Einstein y Stokes [21], desarrollaron una fórmula para el cálculo de la difusividad browniana, donde ésta varía directamente con la temperatura absoluta y varía de forma inversa con la viscosidad y el radio molecular. La ecuación generalmente se encuentra en la forma de:

$$D = \frac{kT}{6\pi r \mu} \quad (1.5)$$

donde D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), k es la constante de Boltzman, r es el radio de la molécula (cm) y μ es la viscosidad del medio (cp).

Esta ecuación asume que la molécula que difunde es esférica con un cierto radio efectivo r y relaciona al coeficiente de difusión con el coeficiente de fricción entre partículas (Ley de Stokes; $f = 6\pi \mu r$). Si la partícula no es esférica el coeficiente de fricción, f , es mayor que el dado por la ley de Stokes. Para casos no esféricos existen otras ecuaciones que dependen de más parámetros [22].

1.5 ECUACIÓN DE CHAPMAN-ENSKOG.

Debido a que el coeficiente de difusión es una propiedad del sistema que depende de la temperatura, presión y de la naturaleza de los componentes. Las expresiones para calcular la difusividad cuando no se cuenta con datos experimentales, están basadas en la teoría cinética de los gases.

Hirschfelder, Bird y Spotz [23], utilizando el potencial de Lennard Jones para evaluar la influencia de las fuerzas intermoleculares, encontraron una ecuación adecuada al coeficiente de difusión correspondiente a pares de moléculas gaseosas no polares, no reactivas a temperaturas y presiones moderadas, conocida como la ecuación de Chapman-Enskog:

$$D_{AB} = \frac{0.0018583T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (1.6)$$

donde D_{AB} es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) de la masa A, que se difunde a través de B; T es la temperatura absoluta ($^\circ\text{K}$); M_A , M_B son los pesos moleculares de A y B (gr mol^{-1}); P es la presión absoluta; σ_{AB} es el "diámetro de colisión" dado en

Angstroms (constante de la función de Lennard- Jones de energía potencial) para el par de moléculas AB; Ω_D es la integral colisión correspondiente a la difusión molecular, que es una función adimensional de la temperatura y el campo potencial intermolecular correspondiente a una molécula A y B.

Este tipo de análisis ha generado que en la práctica se desarrollen técnicas que permitan obtener coeficientes de difusión más reales.

1.6 MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN.

Experimentalmente, existen varios métodos para la determinación de coeficientes de difusión de especies. A continuación se presentan las principales técnicas que se han utilizado para especies como Ag^n , Cd^n , Cu^n , In^n , Pb^n , Ti^n , Zn^n [24].

1.6.1 Métodos Ópticos.

La determinación del coeficiente de difusión a través de la variación del coeficiente de refracción fue introducida por Gouy [24]. Los métodos ópticos para la determinación del coeficiente de difusión están basados en el análisis del gradiente de concentraciones en celdas de difusión: los métodos ópticos son principalmente útiles para la determinación de gradientes de concentración pequeños, siempre y cuando el cambio de concentración sea suficiente para provocar una alteración en el índice de refracción en la celda de difusión. Muchos métodos ópticos utilizan la difusión libre dentro de una frontera formada por dos soluciones de diferente concentración, esto se logra inyectando un soluto de soporte al fluido o juntando dos fases estacionarias: la interdifusión se da a través del límite entre las soluciones y la región donde ocurre el cambio de concentración se extiende conforme pasa el tiempo, es decir, el grosor del límite aumenta.

Otros métodos ópticos son la interferencia de emisión de onda, introducida por Ingelstam y Bryngdahl, y la interferencia holográfica [25]. Los cambios que presentan estos métodos son: las consideraciones iniciales del límite en los modelos matemáticos, que las paredes de la celda deben ser transparentes y libres de distorsiones ópticas. El control de la temperatura es primordial y debe ser de un $\pm 0.01^\circ$, debido a que el proceso de difusión está fuertemente vinculado con la temperatura y las variaciones de ésta pueden inducir un proceso de convección.

Estos métodos pierden precisión si el cambio en el índice de refracción es muy grande.

1.6.2 Métodos de Diafragmas Porosos.

Northrop y Anson [24] introdujeron el método de celda de diafragma, que tras un considerable desarrollo de científicos como Gordon y Stokes [24], se ha convertido en una técnica de gran validez. Dos líquidos con concentraciones diferentes se encuentran en compartimientos distintos y separados por un disco delgado y poroso conocido como diafragma. A través del diafragma se presenta un gradiente de concentraciones lo que causa el movimiento neto de las partículas del soluto, del compartimiento de mayor concentración al de menor concentración. Para eliminar la formación de alteraciones del estado estacionario en la superficie del diagrama, los líquidos deben estar en agitación durante el proceso de difusión. El procedimiento más común en un experimento de celda de diafragma, es permitir al experimento llevarse a cabo por un periodo de tiempo (como mínimo un día), y después analizar el contenido de por lo menos uno de los compartimientos mediante un análisis químico cuantitativo. Las concentraciones iniciales y la diferencia a través del diafragma pueden ser medidas con cualquier técnica analítica. Para celdas de diafragma con compartimientos de volumen igual, McBain y Liu [26] obtuvieron la siguiente relación:

$$KDt = \log C_0 - \log(C_0 - 2C_t) \quad (1.7)$$

donde D es el coeficiente de difusión (cm^2s^{-1}), t es el tiempo (s); C_0 es la concentración inicial, C_t es la concentración al tiempo t y K es una constante que depende del área de contacto y del grosor del diafragma. Características que no pueden ser deducidas a partir de la geometría porque dependen de la estructura interna del poro; es por ello que el coeficiente K tiene que ser determinado por la calibración de una celda con una solución cuyo coeficiente de difusión sea conocido y se acostumbra utilizar soluciones diluidas de cloruro de potasio [24].

Las celdas de diafragma tienen ventajas como: simplicidad, bajos costos y, cuando se usan de manera correcta, precisión. Una de las principales desventajas que presenta este método es que la precisión depende de la calibración de la celda y de considerar fenómenos que pueden modificar el grosor y área de trabajo del diafragma; incluso después de haber sido calibrado, como la formación de una doble capa o la adsorción de la especie. Estos factores afectan principalmente a soluciones diluidas, pero el método llega a ser veraz con altas concentraciones, arriba de 0.05M.

1.6.3 Métodos de Inyección de Flujo.

Cuando un soluto soporte se inyecta a un caudal de solvente lento confinado en un tubo estrecho perforado, el resultado es una dispersión de la especie dictada por la combinación de flujo laminar y difusión perpendicular al eje del tubo. Taylor y otros investigadores [27] han demostrado que teniendo ciertas condiciones los resultados pueden ser satisfactorios, la distribución de la concentración dentro de la columna de soluto y el cómo pasa por el tubo, pueden ser usadas para determinar el coeficiente de difusión, aplicando la siguiente ecuación:

$$\Delta t = \frac{35.4}{D^{0.36}} \left(\frac{L}{q_v} \right)^{0.64} \quad (1.8)$$

donde Δt es la duración de la reacción (s), L es la distancia entre el punto de inyección y el tubo (cm), q_v es la velocidad del flujo (mL s^{-1}) y D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

1.6.4 Método de la pendiente.

Uno de los métodos más usados consiste en la sustitución de valores en una expresión matemática obtenida a partir de la ecuación (1.1); si se obtiene el logaritmo de esta ecuación la expresión resultante es:

$$\ln D = \ln D_0 + \left(-\frac{Q}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1.9)$$

Según esta ecuación $\ln D$ debe variar linealmente en función del recíproco de la temperatura (T) debido a que presenta la forma de una ecuación lineal donde D_0 es la ordenada a la origen y $(-Q R^{-1})$ la pendiente como se muestra en la figura 1.2.

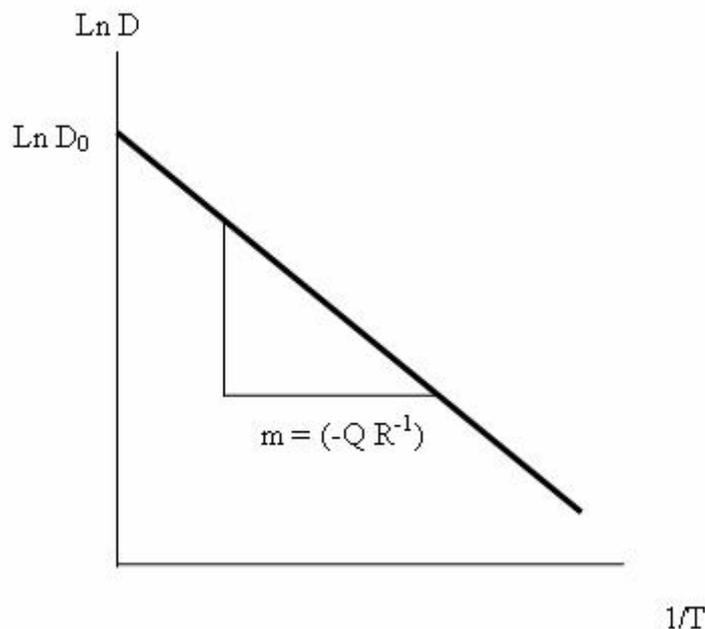


Figura 1.2 Variación del coeficiente de difusión con la temperatura.

Aunque es un método muy simple, se debe contar con los coeficientes de activación de las especies y muchas veces los resultados obtenidos por este medio distan mucho de la realidad [20].

1.7 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN.

La mayoría de los métodos anteriores ya han sido descartados y sustituidos, por métodos más sencillos, menos costosos, más exactos y que permiten conocer más de la cinética del proceso en estudio, específicamente por técnicas electroquímicas.

Las técnicas electroquímicas para la determinación del coeficiente de difusión más utilizadas se describen a continuación.

1.7 .1 Conductividad Iónica.

La difusión y la conductividad están relacionadas debido a que ambas tienen que ver con el movimiento de iones. En una solución diluida, donde las fuerzas interiónicas sean despreciables, se pueden atribuir a los iones propiedades de acarreador que están relacionadas a la resistencia del medio y que son proporcionales a la velocidad de los iones. Finster [28] propuso la siguiente expresión matemática, basada en la Ley de Nernst (ver tema 1.12) para determinar el coeficiente de difusión con relación a la conductividad:

$$D = \frac{\lambda RT}{zF^2} \quad (1.10)$$

donde D el coeficiente de difusión (cm^2s^{-1}), λ es la conductividad molar del ion ($\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$), R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura ($^\circ\text{K}$), z es el número de electrones en el proceso y F es la constante de Faraday ($9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$).

La exactitud en los coeficientes de difusión obtenidos por este método depende de la naturaleza de la especie. Para obtener mejores resultados las soluciones deben ser muy diluidas y el medio para electroanálisis no debe estar estacionario, para eliminar los efectos de la convección.

1.7.2 Métodos Cronoamperométricos.

Las técnicas cronoamperométricas están basadas en la ecuación de Cottrell [24] o de alguna de sus modificaciones donde el potencial de un sistema electrodo-electrolito se mantiene constante y se va registrando la corriente límite de difusión contra el tiempo. La corriente límite de difusión para un electrodo plano se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$I_L = \frac{nFAD^{1/2}C}{(\pi t)^{1/2}} \quad (1.11)$$

y para un electrodo esférico:

$$I_L = nFADC \left[\frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{1}{r} \right] \quad (1.12)$$

donde I_L es la corriente límite de difusión (A, mA), n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A es el área de trabajo (cm^2), C es la concentración (mol cm^{-3}), t es el tiempo (s), r es el radio de la esfera (cm) y D el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

De la ecuación (1.11) Pavlopoulos y Strickland [24], en sus investigaciones de microelectrodos estacionarios dedujeron la siguiente ecuación:

$$I_L = 1.4nFAD^{0.8}C^{1.2} \left[\frac{1}{2r} + \frac{1}{\delta} \right] \quad (1.13)$$

donde δ es el grosor de la capa de difusión (cm). Para el caso de electrodos de disco estacionario Shoup y Szabo [24] obtuvieron la siguiente ecuación:

$$I_L = \frac{8nFAD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} + 4nFADC_0r \quad (1.14)$$

Años más tarde Winlove [24] desarrolla un método de análisis que permite determinar el coeficiente de difusión y la concentración de especies electroactivas.

1.7.3 Métodos Cronopotenciométricos.

En las técnicas de cronopotenciometrías la corriente permanece constante y el potencial se convierte en una variable en función del tiempo. El más común de estos métodos es el propuesto por Sand [24], cuya ecuación es:

$$\frac{I_L r^{1/2}}{C_0} = \frac{nFAD^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \quad (1.15)$$

donde I_L es la corriente límite de difusión (A, mA), n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A es el área de trabajo (cm²), C_0 es la concentración (mol cm⁻³), r es el radio de la molécula (cm) y D el coeficiente de difusión (cm² s⁻¹).

1.7.4 Métodos Polarográficos.

El electrodo de gota de mercurio (DME, por sus siglas en inglés) ha sido muy utilizado en la determinación de coeficientes de difusión en soluciones que contienen un exceso de electrolito soporte. La transferencia de masa hacia el DME no es simple debido a los factores de vacío y la formación de capas, por lo que este

método se ha ido descartando. El máximo del polarograma generalmente es interrumpido y requiere la adición de un surfactante, lo que altera la corriente de difusión en un modo impredecible. Además de estos inconvenientes, la difusión por convección incrementa la transferencia de masa al DME de manera aleatoria por lo que es difícil predecir el proceso de difusión [24].

El límite de la corriente de difusión en un polarograma fue descrito por Ilkovic [24] y su ecuación para un electrodo plano es:

$$I_L = 708nD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/6} \quad (1.16)$$

donde n es el número de electrones transferidos, D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C es la concentración (mol cm^{-3}), m es la velocidad de flujo de masa al EGM (mg s^{-1}) y t es el tiempo (s).

Para este método Koutecky [24], modificando la ecuación (1.16), describió matemáticamente el proceso para un electrodo esférico y la ecuación es la siguiente:

$$I_L = 4\pi Fr nCD \left[1 + \frac{r}{(\pi Dr)^{1/2}} \right] \quad (1.17)$$

donde I_L , es el límite de corriente (mA), F es la constante de Faraday, r el radio del electrodo (cm), n es el número de electrones transferidos, C es la concentración (mol cm^{-3}) y D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

1.7.5 Método de Disco Rotatorio.

Siendo un método hidrodinámico, el electrodo de disco rotatorio (RDE) consiste en un disco que gira y que arrastra la solución desde abajo y la superficie se cubre uniformemente. Levich [24] ha propuesto una expresión por medio de la cual se puede calcular el coeficiente de difusión:

$$I_L = 0.620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}Cw^{1/2} \quad (1.18)$$

donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A es el área de contacto (cm^2), D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C es la concentración (mol cm^{-3}), ν es la viscosidad cinemática de la solución (cp) y w es la velocidad angular de rotación (s^{-1}). Dicha ecuación considera la transferencia de masa de la especie como difusión convectiva.

Esta técnica permite demostrar que el valor de D en una especie electroactiva depende del cambio en la corriente que ocurre como consecuencia de la variación de la velocidad de agitación del disco rotatorio. Esto quiere decir que se puede determinar el coeficiente de difusión de la especie mediante la velocidad del disco, sin necesidad de conocer la concentración o el número de electrones transferidos en la reacción. Hitchman y Albery [29] han reportado un método para determinar D por el decaimiento de corriente conforme se consume la especie y al igual que el método de Levich tampoco requiere el conocer la concentración o el número de electrones que intervienen en la reacción.

1.7.6 Método de solución en flujo.

La variación en la corriente límite de una solución en flujo, muestra una dependencia de $D^{2/3}$ [26]. Para el análisis de soluciones en flujo los dos electrodos más comunes son el de “pared de chorro” y el de “canal”. En un electrodo de “pared de chorro” la solución en flujo es emitida de una boquilla circular colocada perpendicularmente a un electrodo de disco y la solución se expande de manera radial en su superficie. La ecuación para este electrodo es:

$$I_L = 1.6nFC_oD^{2/3}\nu^{-5/12}q_v^{1/2}r^{3/4} \quad (1.19)$$

donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, C_0 es la concentración inicial (mol cm^{-3}), D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), ν es la viscosidad cinemática de la solución (cp), q_v es la velocidad del flujo (mL s^{-1}), a es el diámetro de la boquilla (cm), r es el radio del electrodo (cm).

En el electrodo de canal, el flujo pasa a través del electrodo, que está localizado en el costado de un ducto rectangular. Este electrodo es generalmente utilizado en cromatografía líquida electroquímica (LCEC). Compton [30] ha presentado teorías que permiten el análisis en un sistema de dos electrodos de canal, las cuales demuestran que si las mediciones de las variaciones entre los electrodos son computarizados de manera casi inmediata, el sistema puede servir como un sensor muy preciso para valores de coeficientes de difusión de especies electroquímicas.

Para el desarrollo del presente trabajo se van a utilizar el método de Cottrell (Ec. 1.11) y el método de Levich (Ec. 1.18) debido a que son técnicas ya probadas y reportadas en la literatura, son sencillas, pero pueden proporcionar mucha información del proceso de difusión. Para el desarrollo de estos métodos se utilizan las técnicas de voltamperometría y cronoamperometría mismas que a continuación se describen. [31]

1.8 VOLTAMPEROMETRÍA.

La voltamperometría es una técnica potenciodinámica, en la cual se hace variar el potencial de manera controlada, generalmente de forma lineal con respecto

al tiempo, y como se muestra en la figura 1.3, se registra la corriente en base al tiempo .

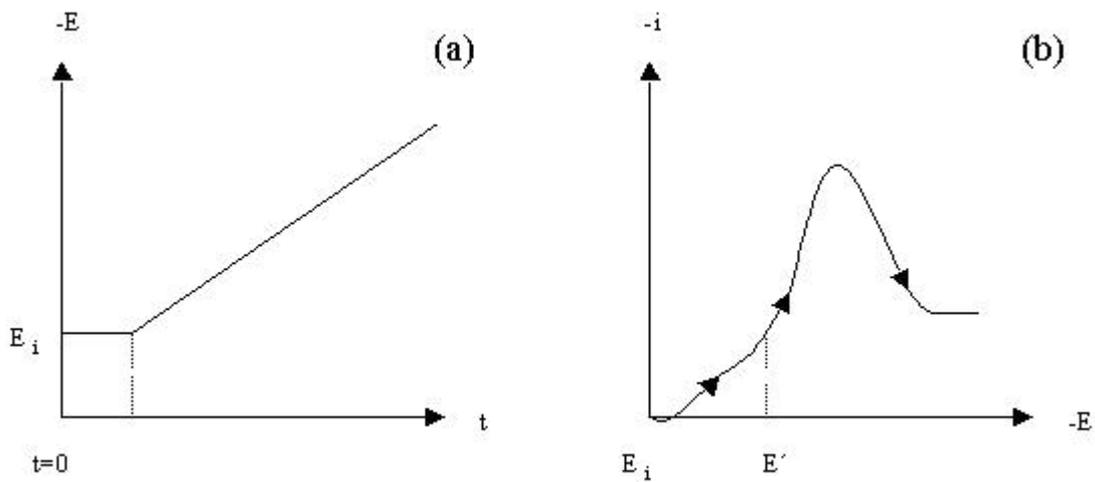


Figura 1.3 (a) Esquema del cambio controlado del potencial con respecto al tiempo. (b) Cambio registrado de la corriente con respecto al tiempo voltamperometría de barrido lineal.

Una variante de esta técnica es el barrido de potencial cíclico, llamado voltamperometría cíclica, y consiste en la imposición al electrodo de una variación lineal cíclica de potencial (E), de modo que este vuelve a su valor original. Esta técnica es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermediarios. En el caso de una reacción de electrodo sencilla, a medida que aumenta el potencial crece la corriente a un potencial característico de la reacción electrónica que tiene lugar. El proceso se describe gráficamente en la figura 1.4.

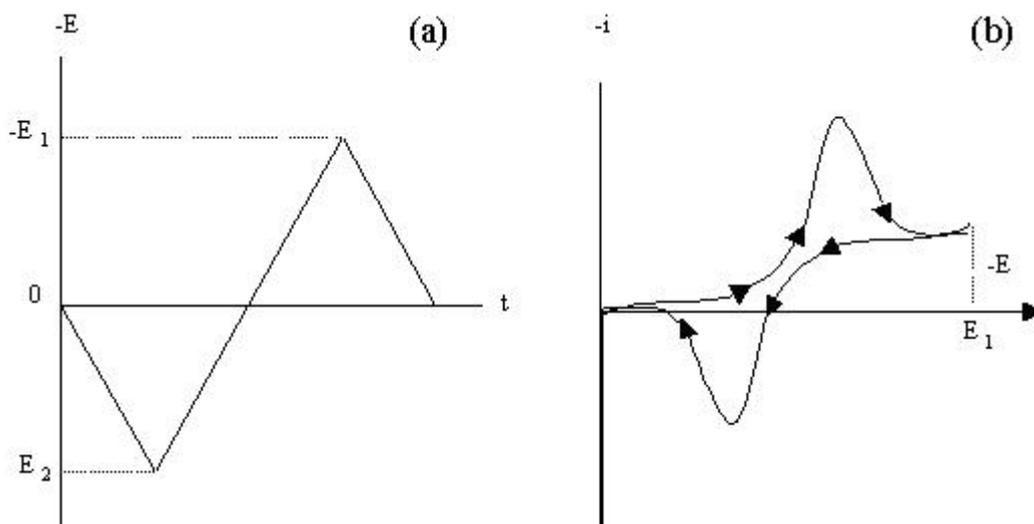


Figura 1.4 (a) Esquema del cambio de potencial con respecto al tiempo en una voltamperometría cíclica. (b) Respuesta típica del cambio de corriente con respecto al potencial en una voltamperometría cíclica.

El uso de esta técnica permite, entre otras cosas, obtener un “espectro electroquímico” de la solución de manera rápida, realizar análisis sobre los mecanismos de reacción y encontrar intervalos de potencial en los que se presentan procesos de óxido reducción en un sistema [16].

1.9 CRONOAMPEROMETRÍA

La cronoamperometría es una técnica potencioestática, en la cual se establece un pulso de potencial constante durante cierto tiempo y se registra el cambio de la corriente con respecto al tiempo, como se muestra en la figura 1.5.

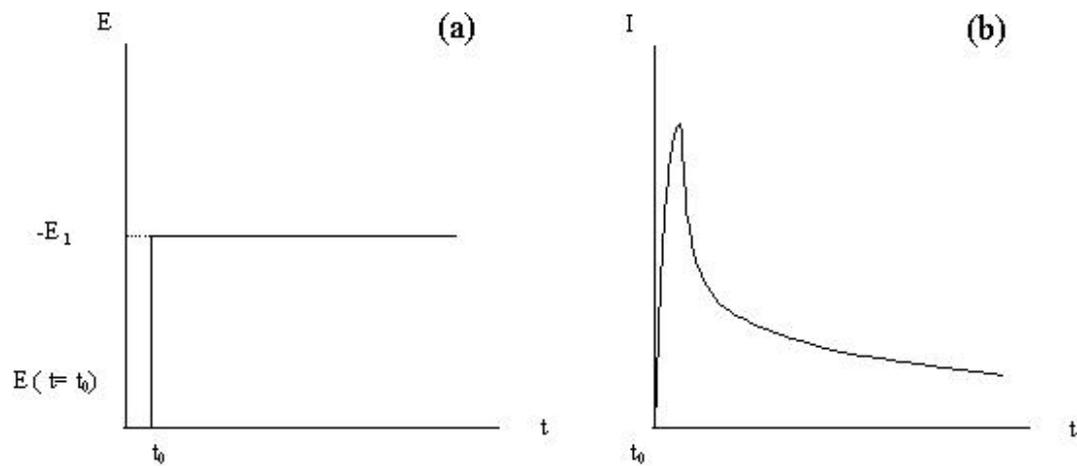


Figura 1.5 (a) Esquema del pulso en potencial aplicado a la interfase de la solución durante un tiempo t. (b) Respuesta obtenida en el cambio de corriente con respecto al tiempo.

Considerando la reacción química:



Al establecerse un potencial constante en la interfase metal – solución, se está estableciendo la relación de concentraciones de las especies O y R en dicha interfase, y el parámetro que cambia con respecto al tiempo es la forma de los perfiles de concentración de la especie O, como se observa en la figura 1.6, donde x

es la distancia medida a partir de la interfase. De esta manera, si se aplica un potencial tal que permita disminuir la concentración de O hasta un valor cercano a cero, entonces, toda la especie O que se reduzca en la interfase tendría que llegar por difusión desde el seno de la solución, con lo que se tendría un proceso limitado por transferencia de masa (corriente límite de difusión). En este punto, la imposición de pulsos de potencial más negativos no tendría efecto sobre las corrientes registradas. Por otro lado, si el potencial aplicado no es lo suficientemente negativo como para disminuir la concentración de O en la interfase, hasta un valor cercano a cero, la diferencia entre las concentraciones de O en la interfase metal solución y el seno de la solución, sería menor que en el caso limitado por transferencia de masa; es decir, que llega menos O a la interfase por unidad de tiempo; por lo que al aplicar un pulso de potencial más negativo, la corriente registrada sería mayor, hasta llegar a que el proceso se encuentre limitado por transferencia de masa [16].

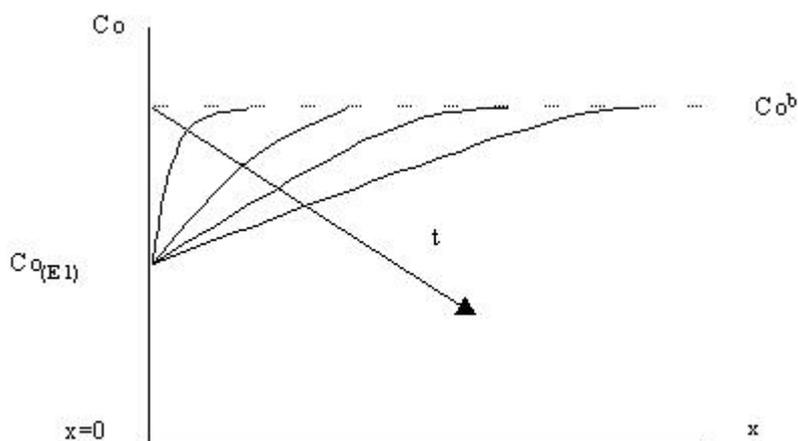


Figura 1.6 Esquema del cambio de los perfiles de concentración de la especie O. Donde $C_{O(E_1)}$ representada la concentración fijada de O mediante el establecimiento del potencial E_1 y C_O^b es la concentración de O en el seno de la solución:

Con esta técnica es posible determinar, entre otras aplicaciones, la naturaleza de los procesos de nucleación, así como el coeficiente de difusión de las especies electroactivas [16].

Para poder determinar el coeficiente de difusión mediante esta técnica es necesario llegar a la corriente límite de difusión y esto dependerá de cómo se lleve a cabo la transferencia o transporte de masa.

1.10 TRANSPORTE DE MASA.

El transporte de masa cambia la composición de las soluciones y mezclas mediante métodos que no implican necesariamente reacciones químicas y se caracteriza por el movimiento de las especies electroactivas hacia y fuera de la superficie del electrodo, lo cual constituye la base de los procesos electroquímicos. Generalmente se escoge que todo proceso esté controlado por la velocidad a la que las especies llegan al electrodo, es decir, por el transporte de masa, ya que de esta manera se alcanza una mayor conversión del reactivo en ciertas condiciones hidrodinámicas. Sin embargo, éste no es siempre el caso ya que algunas veces el control de la reacción es mixto, esto es, parcialmente por la transferencia de electrones y por la transferencia de masa. En la figura 1.7 se muestran los posibles pasos limitantes en un proceso electroquímico [32].

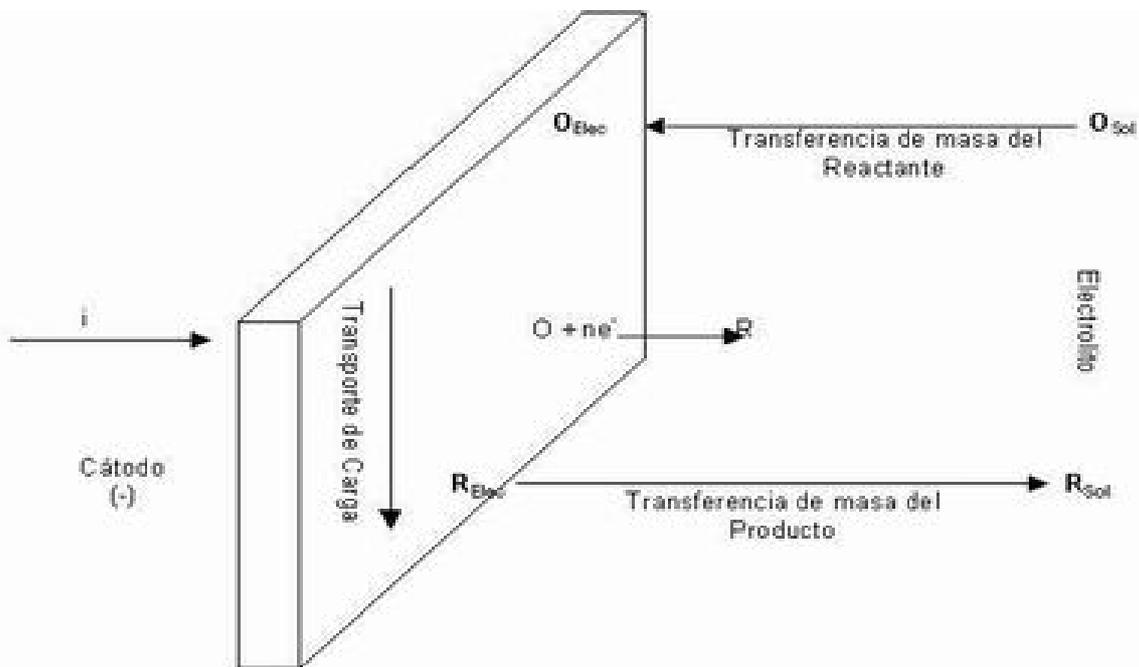


Figura 1.7 Etapas que involucran un proceso catódico $O + ne^- \rightarrow R$, donde O y R son especies en solución

La ecuación del transporte de masa a través de un plano orientado perpendicularmente a la dirección de la especie electroactiva que se está moviendo es:

$$N_j = -Z_j u_j F C_j \Delta \nabla_{\phi} - D_j \Delta C_j + v C_j \quad (1.21)$$

donde N_j es el flujo de la especie en solución ($\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$), Z_j es la carga de la especie F es la constante de Faraday, C es la concentración, $\Delta \nabla$ es el gradiente de potencial, D es el coeficiente de difusión y v la velocidad de la solución.

Esta ecuación tiene tres diferentes contribuciones al transporte de masa como son: la difusión, la convección y la migración, para un proceso electroquímico.

- Difusión: segundo término en la ecuación (1.21), es el movimiento de una especie bajo un gradiente de concentración y tendrá lugar siempre que exista un cambio químico en la superficie del electrodo.
- Convección: tercer término en la ecuación (1.21), es el movimiento de una especie bajo un gradiente de velocidad debido a las fuerzas mecánicas. Hay dos tipos de convección: “convección natural” es donde pequeñas diferencias en la densidad de la solución (causadas por cambios químicos en la superficie del electrodo o por fluctuaciones de temperatura localizadas) son las responsables del gradiente de velocidad; la “convección forzada” es a menudo un modo de transporte de masa dominante y se puede inducir por el movimiento del electrodo o del electrolito.
- Migración: primer término de la ecuación (1.21), es el movimiento de una especie cargada debido a un gradiente de potencial y es la responsable del paso de corriente iónica a través del electrolito.

En los experimentos electroquímicos se utiliza un exceso de electrolito soporte, electroquímicamente inerte para asegurar que la migración no limite el transporte de masa, de modo que este se lleve a cabo por difusión, convección o una mezcla de ambas.

1.10.1 Corriente límite de Difusión – Convección.

En la figura 1.8 se ilustra la curva típica de corriente – potencial en una reducción catódica (necesaria para determinar el coeficiente de difusión) según se hace progresivamente el potencial más negativo desde su valor de circuito abierto. La curva j (densidad de corriente límite) frente η (sobrepotencial) se puede dividir en tres zonas distintas en cuanto al tipo de control del proceso electroquímico.

La zona 1 controlada por la transferencia electrónica (carga) es la que se encuentra inmediatamente en el barrido negativo, después del potencial de equilibrio, la cual es referida a veces como “control de activación” ya que la velocidad de reacción esta gobernada por una energía de activación en la superficie del electrodo.

La zona 2 es la región de control mixto donde conforme la diferencia de potencial se hace mayor, la concentración de la especie en la superficie disminuirá con respecto al seno de la solución y el transporte de masa del reactivo llegará a ser un proceso importante.

La última región es la controlada por el transporte de masa (materia), donde a medida que el potencial se hace más negativo, la velocidad de transferencia de carga se hace más rápida comparado con la velocidad de aporte del reactivo. La concentración superficial de reactivo cae entonces a cero cuando la densidad de corriente está totalmente controlada por el transporte de masa; en consecuencia la densidad de corriente es independiente del potencial en la región de la meseta (j_L) pero fuertemente dependiente de las condiciones de transporte de materia y por lo tanto del flujo [16].

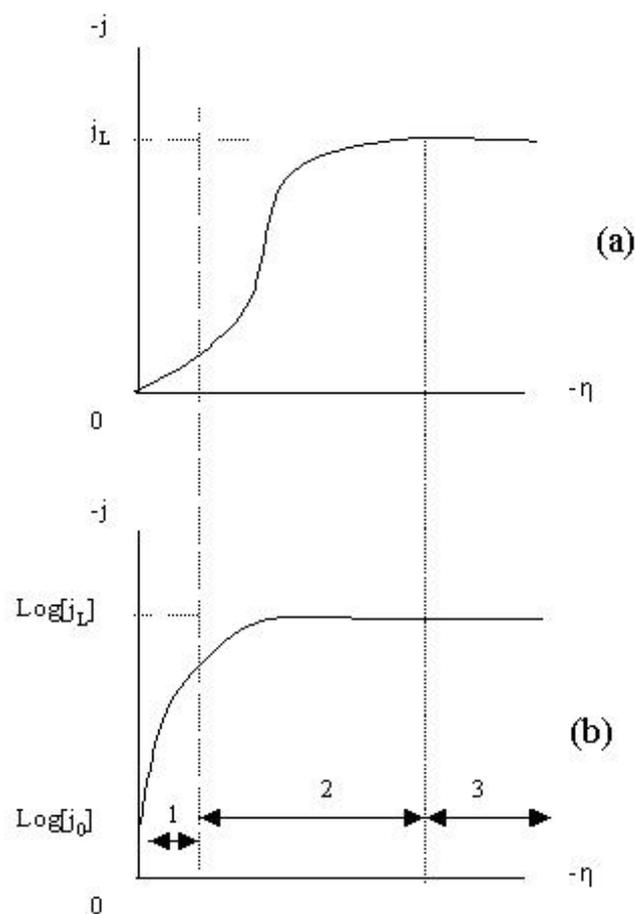


Figura 1. 8 (a) Representación lineal y (b) Logarítmica de la densidad de corriente en función del sobrepotencial, donde 1 es la zona de control por transferencia electrónica pura, 2 es la zona de control mixto y 3 es la zona de control de transferencia de material puro.

1.11 FACTORES QUE AFECTAN LOS ANÁLISIS ELECTROQUÍMICOS.

Dentro de la celda electroquímica se encuentran dos factores que limitan la obtención y/o observación de respuestas y por lo tanto el análisis de las mismas; los cuales son:

- **Reducción del oxígeno:** El oxígeno presente en la solución puede afectar la eficiencia del proceso de reducción, dependiendo de que tan negativo sea el potencial de reducción de las especies iónicas metálicas. En el laboratorio el

-

oxígeno disuelto es eliminado mediante burbujeo de nitrógeno, pero a escala industrial este proceso no es factible. Conforme la concentración del metal en la solución disminuye, la originada de la reducción de oxígeno aumenta y es difícil obtener regiones bien definidas de corriente límite [16].

- **Reducción del agua:** Este proceso catódico es particularmente importante por que forma hidrógeno molecular en la superficie del cátodo, afectando la eficiencia del proceso de reducción. El mecanismo de formación catódica de hidrógeno es función de la naturaleza del electrodo, de la composición de la disolución y de la temperatura. La reacciones para soluciones ácidas (Ec. 1.22) y básicas (Ec. 1.23) son:



- **El pH** también afectará al sistema, pues las variaciones de protones pueden producir un cambio en las especies predominantes de la solución, lo que puede variar el potencial de reducción de las especies metálicas en forma de iones: la evolución de hidrógeno se producirá a pH bajos, y cuando esta incrementa el pH de la solución se va incrementando en la región cercana al electrodo: lo que puede ocasionar la formación de hidróxidos en la superficie y por lo tanto afectar el comportamiento del electrodo [16].

Todo lo anterior es teoría a considerar para la cuantificación de la especie que se transforma en el sistema, dicha cuantificación se estudia mediante las siguientes leyes:

1.12 LEY DE NERNST

Es una relación cuantitativa que permite calcular la fuerza electromotriz de una celda para concentraciones de los iones distintas de la unidad. Esta ecuación, que se deduce por razonamientos termodinámicos, se escribe en la forma:

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{0.059}{n} \right) \log Q \quad (1.24)$$

donde E° es la fuerza electromotriz o potencial normal de la correspondiente celda (que se obtiene a partir de los potenciales normales de los electrodos), n es el número de electrones transferidos (siempre y cuando el número de electrones en el proceso de oxidación sea el mismo que en el proceso de reducción) y Q es el cociente de reacción. Este cociente es el producto de las concentraciones de las especies activas del segundo miembro de la reacción química de oxidación-reducción, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, y su denominador es el producto análogo de las concentraciones de los reactivos.

Cuando la reacción que tiene lugar en una celda alcanza el estado de equilibrio, la fuerza electromotriz de la celda se hace cero, el cociente de reacción coincide con la constante de equilibrio, y la ecuación de Nernst es entonces:

$$\text{Log } k = \frac{nE^{\circ}}{0.059} \quad (1.25)$$

Expresión que permite calcular la constante de equilibrio a partir de la fuerza electromotriz normal [33].

1.13 LEYES DE FARADAY

No importa si la reacción química en los electrodos es una deposición iónica o una reacción óxido –reducción, Michel Faraday [34] encontró que la masa de una sustancia involucrada en la reacción de cualquier electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por la solución; enunciado que constituye la primera ley de Faraday y matemáticamente se expresa:

$$m = \zeta i t \quad (1.26)$$

donde m es la masa (g), i es la corriente (A), t es el tiempo (s) y ζ es la equivalente que se define como la ecuación (1.27).

$$\zeta = \frac{Eq}{F} \quad (1.27)$$

donde Eq es el peso molecular sobre el número de valencia y F la constante de Faraday ($9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$).

A partir de una serie de experimentos Faraday estableció su segunda ley que postula: las masas de diferentes sustancias producidas por el paso de una corriente son directamente proporcionales a sus pesos equivalentes; es decir, que la misma cantidad de electricidad producirá cantidades equivalentes químicamente de todas las sustancias que resultan de este proceso.

Ambas leyes se mantienen muy rígidamente para electrólisis, tanto para sales fundidas como en solución. Su validez es independiente de la temperatura, presión y naturaleza del solvente.

1.14 LEYES DE TAFEL

En 1905 J. Tafel [35] propuso una ecuación que expresa el sobrepotencial de hidrógeno como una función de la densidad de corriente. Posteriormente Stern y Geary [35] llegan a ecuaciones similares a través de un análisis de las curvas de polarización obtenidas para un sistema que contiene un metal a contacto con una solución de sus iones.

La relación exponencial que demuestra que pequeños cambios en el sobrepotencial (η), producen cambios considerables en la densidad de corriente (i); matemáticamente se expresa como:

$$\eta = a \pm b \log|i| \quad (1.28)$$

donde η , i son variables ya mencionadas, el signo \pm se refiere a si es un proceso catódico o anódico respectivamente, a y b son constantes definidas de la siguiente manera:

$$a = \frac{2.303RT}{\alpha zF} \log i_0 \quad (1.29)$$

$$b = \frac{2.303RT}{\alpha zF} \quad (1.30)$$

donde α es una constante de proporcionalidad (generalmente cercana a 0.5), i_0 es la corriente de intercambio de la celda, z el número de electrones que intervienen en el proceso y R es la constante universal de los gases, T es la temperatura ($^{\circ}\text{K}$) y F es la constante de Faraday.

Esta ley permite calcular la corriente en función de sobrepotenciales y número de electrones que intervienen en el proceso de activación de la reacción (antes de que se esté limitado por difusión); entre otras aplicaciones.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen el equipo y los reactivos utilizados para el análisis electroquímico del gadolinio y se plantea una estrategia para cumplir los objetivos anteriormente trazados.

2.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Basándose en la reactividad del gadolinio [1, 19] reportada en la literatura y considerando su conductividad se propusieron como medios para el estudio: ácido clorhídrico, ácido clorhídrico con cloruro de sodio como electrolito soporte y ácido nítrico; por lo que se prepararon las siguientes soluciones:

- HCl (0.5%_v)
- HCl (0.5%_v) – Gd (III) (1571 ppm)
- HCl (0.5%_v) – NaCl (0.01M)
- HCl (0.5%_v) – NaCl (0.01M) – Gd (III) (1571 ppm)
- HNO₃ (20%_v)
- HNO₃ (20%_v) – Gd (III) (1571 ppm)

Para la preparación de soluciones se utilizaron los reactivos descritos en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Reactivos Utilizados en la preparación de las soluciones

Reactivo	Fórmula	Pureza	Proveedor
Óxido de Gadolinio	Gd ₂ O ₃	99%	Aldrich
Ácido Clorhídrico	HCl	36%	J. T. Baker
Ácido Nítrico	HNO ₃	67%	Reasol
Cloruro de Sodio	NaCl	99%	J.T Baker

Debido a la inestabilidad de la especie, observada a través de los diferentes experimentos, se realizó un breve estudio de envejecimiento; para ello se preparó solución de Gd (III) y se realizaron cronoamperometrías diariamente, durante una semana, en un intervalo de 1 a -1.4V, valorando los cambios que había en las curvas i Vs E derivadas de los cronoamperogramas. Al final se consideró que la soluciones tenían una vida media no mayor de 3 días, que era el tiempo en el cual se podían observar los cambios de manera reproducible. Es por ello que para cada sesión de experimentos se preparaba la solución 24 horas antes, tiempo que se le daba de reposo para tener resultados confiables.

2.2 Equipo

En la realización de los estudios electroquímicos se utilizó un potencióstato galvanostato de la marca AUTOLAB, modelo W/PGSTAT30 y las técnicas utilizadas se manejan a través del software de la misma compañía.

Para dichos estudios se utiliza una celda típica de tres electrodos (trabajo auxiliar y referencia), figura 2.1. Como electrodo auxiliar se utiliza grafito y se emplea un electrodo de referencia de Calomel saturado (ECS), los potenciales que se presentan en este trabajo están referidos a dicho electrodo.

Como electrodos de trabajo se utilizaron carbón vítreo y platino en un sistema de disco rotatorio. Los materiales se eligieron con el fin de tener un electrodo inerte que pudiera ser polarizado de tal manera que la respuesta que se observara se debiera únicamente a las reacciones de oxidación y reducción provenientes del medio electrolítico y las especies electroactivas..

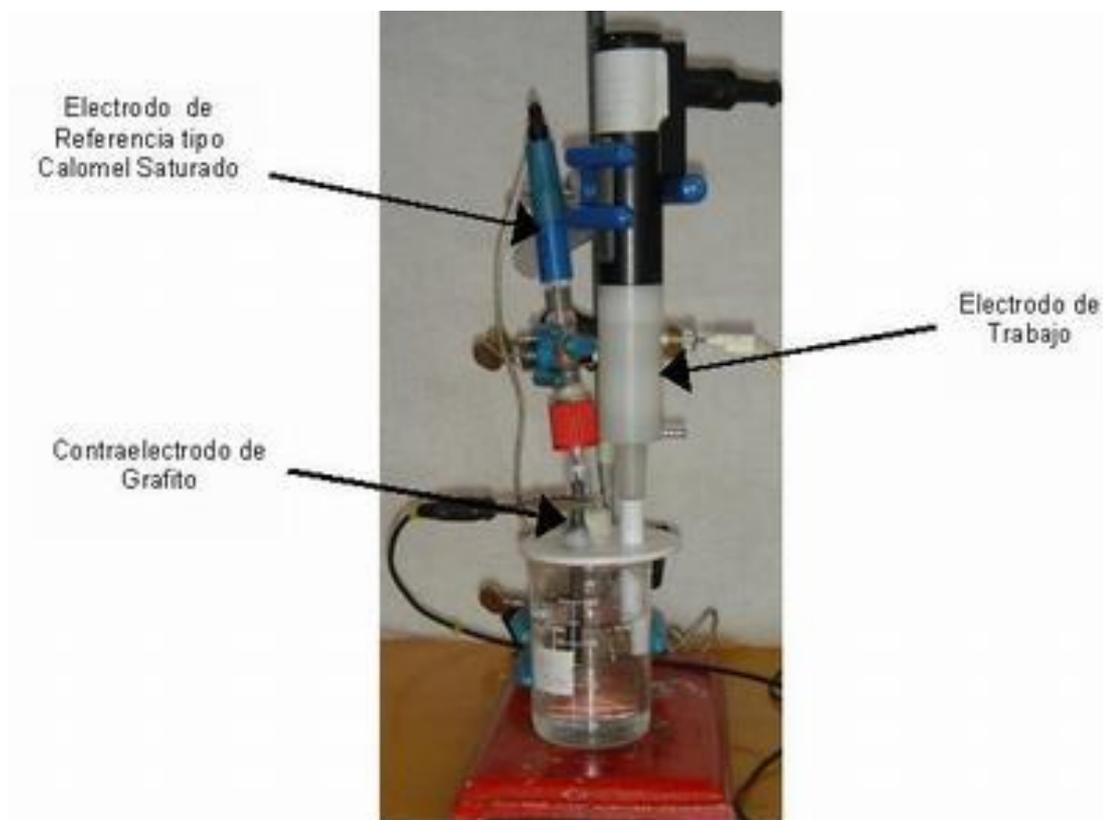


Figura 2.1 Arreglo experimental utilizado en este trabajo.

La superficie de los electrodos de trabajo fue pulida con polvo de alúmina, enjuagada con agua desionizada y sometida a una vibración ultrasónica de 5 minutos, con el fin de remover las impurezas en la superficie. El electrodo de trabajo se pulió antes de cada experimento para asegurar una superficie nueva cada vez y de esta manera obtener reproducibilidad en los resultados. Antes de cada experimento se le daba al sistema 5 minutos de estabilización y cada experimento se realizó por duplicado.

2.3 Estrategia.

La figura 2.2 describe la estrategia a utilizar para alcanzar los objetivos planteados.

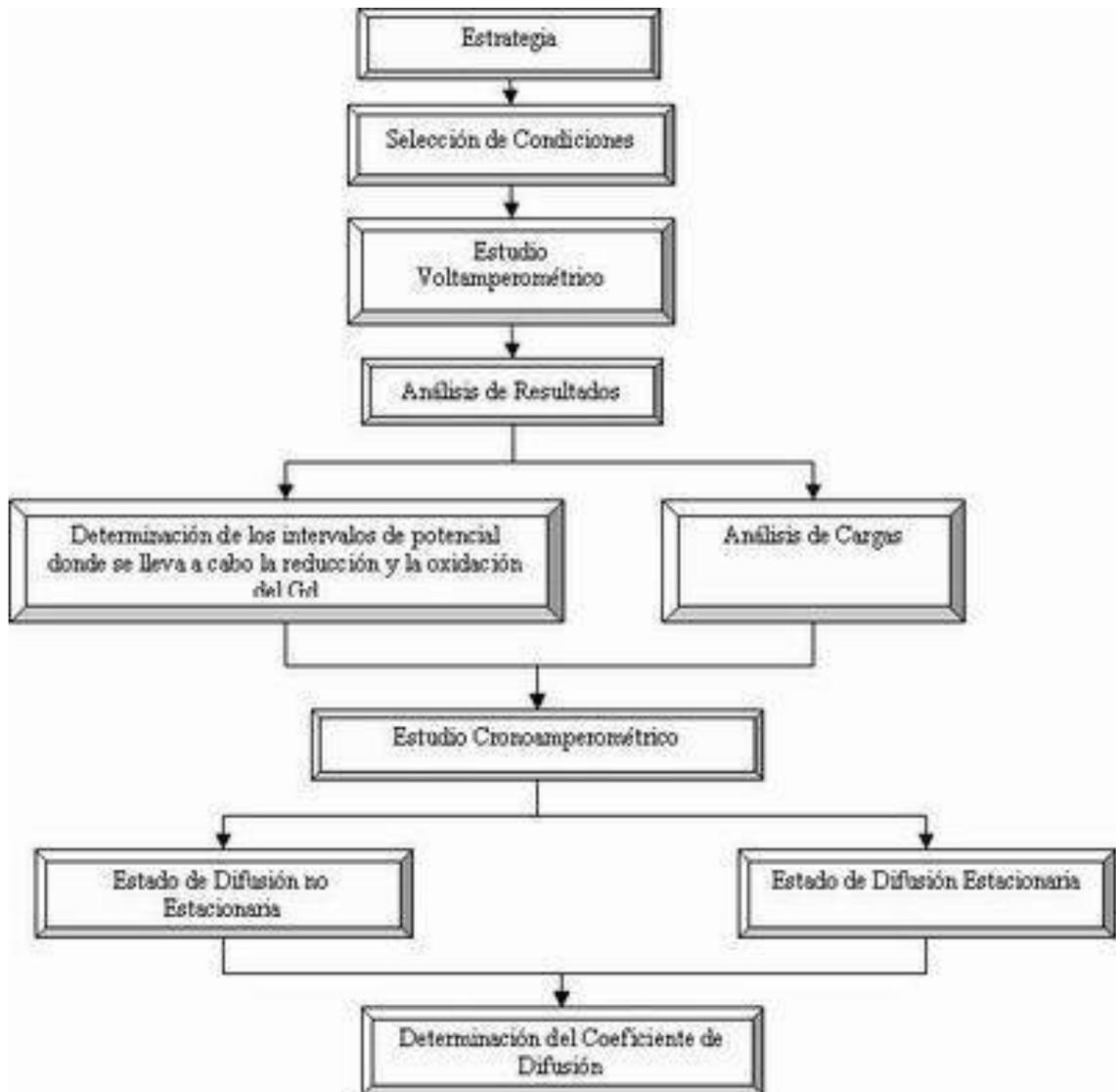


Figura 2.2 Estructura del desarrollo experimental

1. Selección de condiciones mediante análisis voltamperométricos en diferentes sustratos: carbón vítreo y platino; con diferentes medios de disolución: HCl, HCl-NaCl, y HNO₃ y a diferentes velocidades de barrido y de rotación del electrodo, para seleccionar las condiciones óptimas para el estudio electroquímico de la especie.

-
2. Estudio de voltamperometría cíclica, con las condiciones ya establecidas para las soluciones con diferentes concentraciones Gd (III).
 3. Análisis de las respuestas voltamperométricas, dicho estudio tendrá como principal objetivo proporcionar la siguiente información:
 - a. Los valores de potencial a los que se lleva a cabo la oxidación y la reducción de la especie.
 - b. Mediante un análisis de cargas, establecer el número de posibles pasos en los que se lleva a cabo la oxidación y/o la reducción de la especie.
 4. Estudios cronoamperométricos en estado de difusión no estacionaria; se realiza con la finalidad de corroborar el intervalo de potencial en el que se lleva a cabo la reducción del Gd (III) y determinar el coeficiente de difusión libre de convección.
 5. Estudios cronoamperométricos en estado de difusión estacionaria; se realiza con la finalidad de determinar el coeficiente de difusión en condiciones hidrodinámicas.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los experimentos realizados para poder establecer las condiciones de trabajo, los resultados obtenidos utilizando dichas condiciones para los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos, así como la discusión de los mismos y el cálculo del coeficiente de difusión para el gadolinio. Cabe hacer mención que todos los valores de potencial que se presentan en este capítulo están referidos al electrodo de calomel saturado (SCE, por sus siglas en inglés).

3.1 DETERMINACIÓN DE CONDICIONES EXPERIMENTALES.

Como se mencionó en el capítulo anterior, se utilizó el electrodo de carbón vítreo con el fin de tener un material inerte al medio; es decir, que no reaccionara químicamente con él. Las voltamperometrías cíclicas de las diferentes soluciones utilizando dicho electrodo; así como los resultados obtenidos se muestran en las siguientes secciones.

3.1.1 Voltamperogramas para CV en HCl.

La figura 3.1 muestra la comparación voltamperométrica, en un electrodo de carbón vítreo de las soluciones HCl (0.5%_v) curva (a) y HCl (0.5%_v) – Gd (III) (1571 ppm), curva (b).

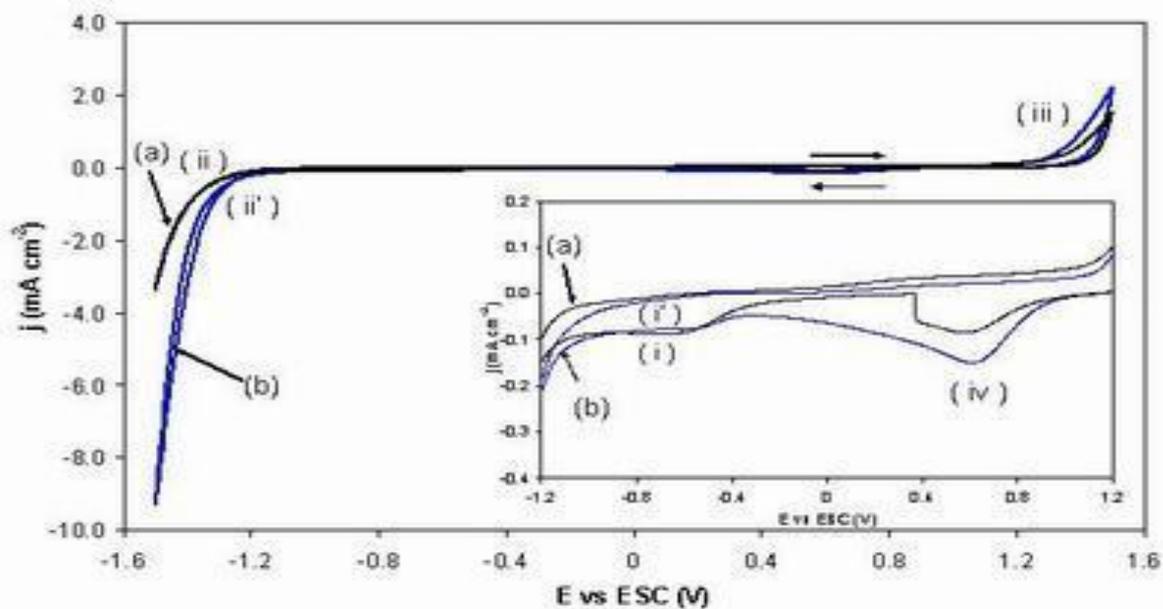


Figura 3.1 Voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de carbón vítreo en una solución HCl 0.05%_v (a) libre e iones Gd (III) y (b) con 157 ppm Gd (III).

En la curva (a) de la figura 3.1 se aprecia que la solución de cloruros libre de iones de Gd (III) presenta un proceso de reducción (i) (ver ampliación en la figura) en el intervalo de potenciales de -0.5 a -1 V; hacia potenciales más negativos se presenta un incremento en la densidad de corriente (ii). En el barrido hacia potenciales anódicos se observa un proceso de oxidación (iii) en el intervalo de 1.1 a 1.5 V y después de la inversión se presenta un proceso de reducción (iv) en el intervalo de 0.8 a 0.4V. Dadas las corrientes que se presentan en los procesos ii y iii, éstos pueden asociarse con la oxidación y la reducción del medio, respectivamente.

En la curva (b) de la figura 3.1 el proceso de reducción de gadolinio en el barrido directo se ve enmascarado con la respuesta proporcionada por el sistema (i'); sin embargo, en el intervalo de -1 a -1.5 V (proceso ii') se observa que la densidad de corriente es mayor, este comportamiento es atribuido a que el gadolinio modificó la interfase, teniendo como consecuencia una mayor transformación en la reducción de

H⁺. Lo anterior afirma que la presencia de los iones de Gd (III) en el electrolito afectan de manera considerable la reducción del medio y debido a que este proceso se presenta como un incremento continuo de la corriente, no es posible establecer potenciales de pico asociados a la reducción de gadolinio.

3.1.2 Voltamperogramas para CV en medio HCl + NaCl

Sabiendo que la respuesta obtenida en el sistema anterior, solo y en presencia de gadolinio, puede verse afectada por la conductividad del electrolito (o la fuerza iónica del mismo), se realizaron experimentos haciendo que la solución tuviera una mayor conductividad mediante la adición de 0.01M de NaCl a la solución de HCl 0.5%_v.

La figura 3.2 muestra la comparación voltamperométrica, en un electrodo de carbón vítreo, de las soluciones: HCl (0.5%_v) + NaCl (a) libre de iones metálicos y (b) con 1571 ppm de Gd (III).

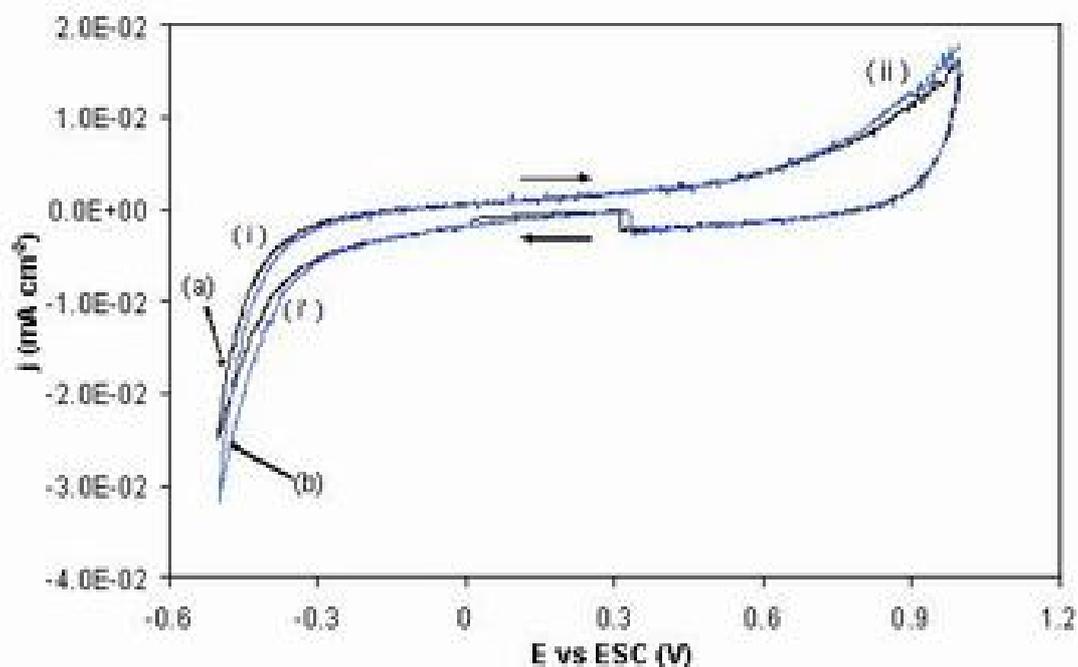


Figura 3.2 Voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de carbón vítreo en una solución HCl 0.05%_v+NaCl 0.01M (a) libre e iones Gd(III) y (b) con 1571ppm Gd (III).

La curva (a) de la figura 3.2 muestra que a partir de -0.3V se presenta un incremento en la densidad de corriente (i) que puede ser atribuido a la reducción del medio debido a que no presenta corrientes límite características del depósito de especies. En el barrido inverso se observa un proceso de oxidación (ii) que inicia en 0.3 V y que después de la inversión del barrido presenta menores valores de corriente.

La curva (b) de la figura 3.2 muestra los mismos procesos en los mismos intervalos con una ligera diferencia en el proceso de reducción (i) que fue atribuido al medio, ya que en esta curva (b) el incremento de densidades de corriente negativas (proceso i') se inicia antes que en la solución que no contiene gadolinio. Aunque no es posible determinar picos de reducción u oxidación atribuidos a la especie, el desplazamiento de los potenciales a los cuales se lleva a cabo el proceso de reducción (i), podría ser el resultado de la presencia de gadolinio que favorece ligeramente la reducción del medio.

Los resultados obtenidos con la modificación del electrolito soporte no mostraron cambios significativos en el sistema, como se observa en las figuras 3.1 y 3.2; por lo que, con el fin de encontrar mejores resultados, se decidió experimentar cambiando el medio de disolución del gadolinio, utilizando para ello ácido nítrico (HNO_3) que es un reactivo muy accesible en el área de investigación.

3.1.3 Voltamperogramas para CV en HNO_3 .

La figura 3.3 muestra la comparación de la respuesta voltamperométrica, en un electrodo de carbón vítreo, de las soluciones: HNO_3 20% (a) libres de iones y (b) con 1571 ppm Gd (III).

La curva (a) de la figura 3.3 muestra un proceso de reducción (i) de -0.2 a -0.5 V y partir de -0.5 V se presenta un incremento en la densidad de corriente (ii). En el barrido hacia potenciales anódicos se observa un incipiente proceso de oxidación (iii) a partir de 0.8 V .

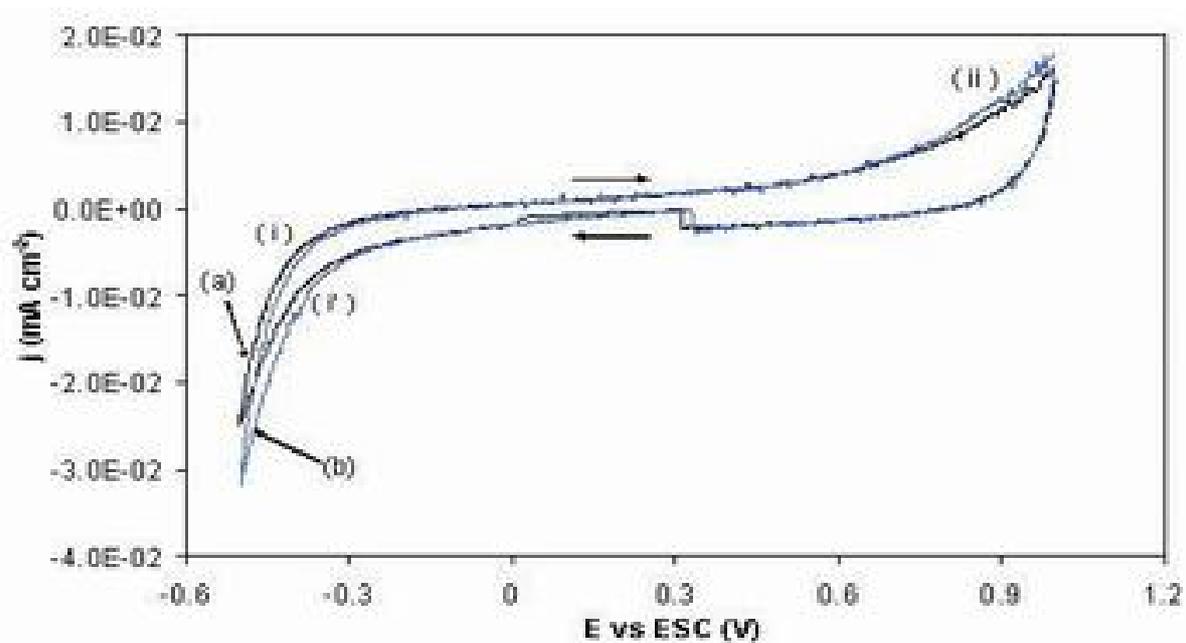


Figura 3.3 Voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de carbón vítreo en una solución HNO₃ 20% (a) libre e iones Gd (III) y (b) con 1571 ppm Gd (III).

En la figura 3.3 la curva (b) muestra los mismos procesos en los mismos intervalos. Sin embargo, en el proceso de reducción (i') se observa un incremento en la anchura del pico y una disminución en la densidad de corriente, lo cual se atribuye a que la presencia del gadolinio modifica la interfase disminuyendo la reducción del medio (proceso i) pero no desplaza la reducción de H⁺ (proceso ii).

Los estudios voltamperométricos anteriores mostraron que, a pesar de que el carbón vítreo es un electrodo inerte que últimamente ha sido utilizado para el análisis de óxido-reducción de muchas especies; para el caso del gadolinio este material no presenta resultados significativos en el estudio de los procesos de reducción y oxidación del gadolinio, lo cual es muy importante para la determinación de los coeficientes de difusión.

Por otro lado, los resultados obtenidos con el cambio del electrolito permiten observar que el medio que presenta mayor densidad de corriente y las respuestas con menos interferencias y con mayores diferencias en los procesos de óxido - reducción causados por la presencia del gadolinio es el HCl 0.05%_v. Además, mediante un análisis de teórico de especiación química (ver anexo A) para este medio se puede comprobar que sólo hay presencia de iones Gd(III) en la solución a las condiciones de trabajo, lo cual facilitaría la interpretación de los resultados.

Tomando en cuenta lo anterior y el hecho de que el platino ha sido utilizado para una gran cantidad de estudios fundamentales debido a su alta conductividad y a que es inerte en la mayoría de los electrolitos de estudio; se decide utilizar este material como electrodo de trabajo y la solución de HCl como electrolito.

3.1.4 Voltamperogramas para Pt en HCl.

La figura 3.4 muestra la comparación voltamperométrica, en un electrodo de platino, de las soluciones: HCl 0.5%_v (a) libres de iones metálicos y (b) con 1571ppm Gd (III).

La curva (a) en la figura 3.4 muestra que a partir de -0.25V se presenta un incremento en la densidad de corriente (i) que puede ser atribuido a la reducción del medio por el rápido incremento en las corrientes conforme se cambia el potencial. En el barrido inverso se observan dos procesos de oxidación uno en el intervalo 1.1 a 1.3 V (ii) y el otro en el intervalo de 1.3 a 1.5 V (iii).

La curva (b) de la figura 3.4 muestra que en el intervalo de potenciales de 0.2 a -0.4 V (ver ampliación en la figura) existe una disminución en la densidad de corriente de reducción en ambas direcciones del barrido; por otro lado también se observa que hay un desplazamiento en el potencial en el que empieza el incremento de corrientes de reducción (proceso i'). Lo anterior podría ser atribuido a que la presencia del gadolinio en la interfase Pt-medio retarda la evolución de este último.

En el barrido hacia potenciales anódicos se observan los mismos procesos de oxidación (ii y iii) en los mismos intervalos, pero con mayores densidades de corriente. Lo cual podría ser atribuido a que el Gd (III) reducido en el barrido directo (i') favorece ambos procesos de oxidación.

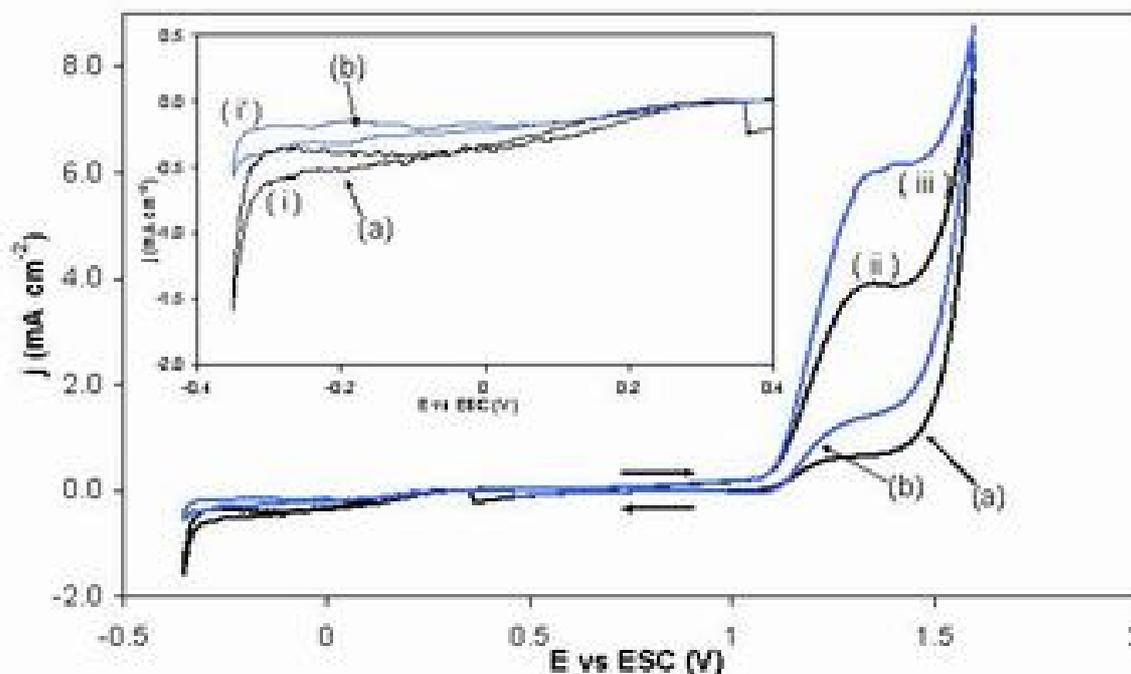


Figura 3.4 Voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de platino en una solución HCl 0.05%_v (a) libre e iones Gd(III) y (b) con 1571 ppm Gd (III) .

El análisis anterior muestra que el platino puede ser utilizado como sustrato para el estudio electroquímico del gadolinio, ya que se muestra diferencias importantes en los procesos de óxido-reducción entre las curvas obtenidas sin la presencia de Gd(III) y con la especie. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que las respuestas voltamperométricas están afectadas mayoritariamente por los procesos de oxido-reducción del medio.

De acuerdo con la literatura la respuesta de los procesos puede verse modificada en función de la velocidad de barrido, ya que esta permite que los procesos más lentos se manifiesten en la respuesta voltamperométrica. Por ello se realizó un comparativo de cómo afecta la velocidad de barrido a la respuesta.

3.1.5 Voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido.

La figura 3.5 muestra la comparación voltamperométrica, en un electrodo de platino, HCl 0.5%_v – Gd (1571ppm) a velocidades de barrido de (a) 0.030 V s⁻¹ (b) 0.005V s⁻¹ y (c) 0.001 V s⁻¹.

La curva (a) de la figura 3.5 muestra un proceso de reducción (i) de 0.3 a -0.3 V y un aumento de densidad de corriente a partir de -0.35 V (ii). En la parte anódica se observan dos procesos de oxidación continuos: el primero en el intervalo de 1.1 a 1.3V (iii) y el siguiente a partir de 1.3 V (iv).

La curva (b) de la figura 3.5 muestra los mismos procesos, sin embargo, el proceso de reducción (i') se presenta a potenciales más negativos y con mayor densidad de corriente negativa y su forma es más suavizada, es decir, con menos interferencias. En el barrido hacia potenciales anódicos se observan los picos de oxidación en los mismos intervalos que los de la curva (a) pero con menor densidad de corriente para ambos procesos. Por lo que se puede decir que los procesos de reducción y oxidación que se presentan en ambas curvas tienen implícita la contribución mayoritaria del medio electrolítico, como se mencionó en el tema 3.1.4.

Por otro lado, en la curva (c) de la figura 3.5, se observan los mismos procesos que en las curvas anteriores; sin embargo, en el proceso de reducción (i''), la respuesta voltamperométrica a 0.001 V s⁻¹, tiene una forma similar a la del proceso (i') en la curva (b) pero se presenta a menor densidad de corriente. En la parte anódica se observan los dos procesos de oxidación y en ambos hay una disminución de la densidad de corriente; pero la baja velocidad permite que el intervalo de potenciales en el que se llevan ambos procesos sea más distinguible. Lo anterior muestra que el gadolinio podría ser una especie lenta que requiere de velocidades de barrido muy bajas para poder mostrar una respuesta más clara a los cambios de potencial, disminuyendo en gran parte la influencia del medio.

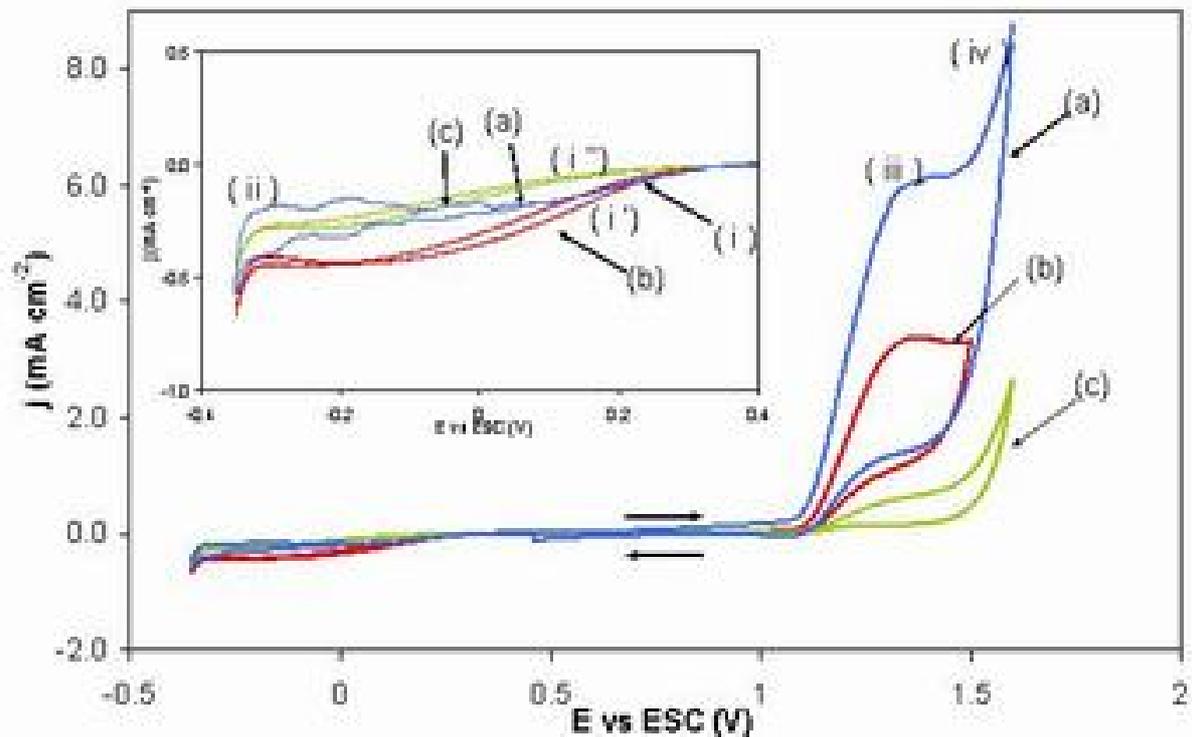


Figura 3.5 Voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de platino de solución HCl 0.05%v – Gd (1571ppm) a velocidades de barrido (a) 0.030 V s⁻¹ (b) 0.005V s⁻¹ y (c) 0.001 V s⁻¹.

Tomando en consideración los resultados anteriores se determina que las condiciones de trabajo serán: HCl (0.5%v) como medio de estudio, platino como sustrato de trabajo y velocidades de barrido de 0.001 V s⁻¹, lo que permitirá tener respuestas más atribuibles al gadolinio y por lo tanto condiciones más favorables para la determinación del coeficiente de difusión del mismo.

3.2 ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO.

Las curvas voltamperométricas aportan una primera información acerca del proceso de óxido reducción, los cuales tienen lugar en la interfase electrodo–solución y éstas permiten conocer tanto la reversibilidad, como los intervalos donde se llevan a cabo dichos procesos.

Siguiendo la metodología propuesta en el capítulo 2, se realizó el estudio voltamperométrico de soluciones con diferentes concentraciones de Gd (III); con el fin de observar cómo la presencia de la especie modifica la respuesta, además de tratar de establecer los límites dentro de los cuales se presentan procesos de óxido-reducción de la especie.

La figura 3.6 muestra la comparación voltamperométrica, de la respuesta de un electrodo de platino en soluciones de HCl (0.5%_v) con diferentes concentraciones de Gd (III).

La figura muestra que para la solución libre de iones Gd(III) se presenta un aumento de la corriente (i) en el intervalo de 0.18 a -0.26 V (ver ampliación A en la figura 3.6), el cual se atribuye a la reducción del medio. A potenciales más negativos (a partir de -0.27 V) se presenta un decaimiento brusco en la densidad de corriente característico de la evolución de H₂ (ii). En el barrido inverso se observan los dos procesos de oxidación ya mencionados en la sección anterior en los intervalos de 1.1 a 1.45 V y de 1.45 a 1.6 V (procesos iii y iv, respectivamente) (ver ampliación B de la figura 3.6).

La figura 3.6 muestra que el aumento en la concentración de 100 a 400 ppm presenta un comportamiento diferente al sistema libre de gadolinio observándose una disminución de la densidad de corriente de reducción; además, la evolución de hidrógeno se presenta a potenciales más negativos que para la solución libre de gadolinio, lo que confirma lo dicho en la sección 3.1.4, que la presencia de éste retarda la evolución de H₂. En el barrido inverso se observan picos de oxidación (v) amplios pero más definidos que el proceso (iii) de la solución libre de gadolinio y que inician a potenciales más negativos (de 1.1V). Tales picos pueden ser atribuidos a la oxidación de Gd (III), ya que se observa un aumento en la densidad de corriente conforme aumenta la concentración del ión, además, el inicio del proceso (iv) no cambia para ninguna curva.

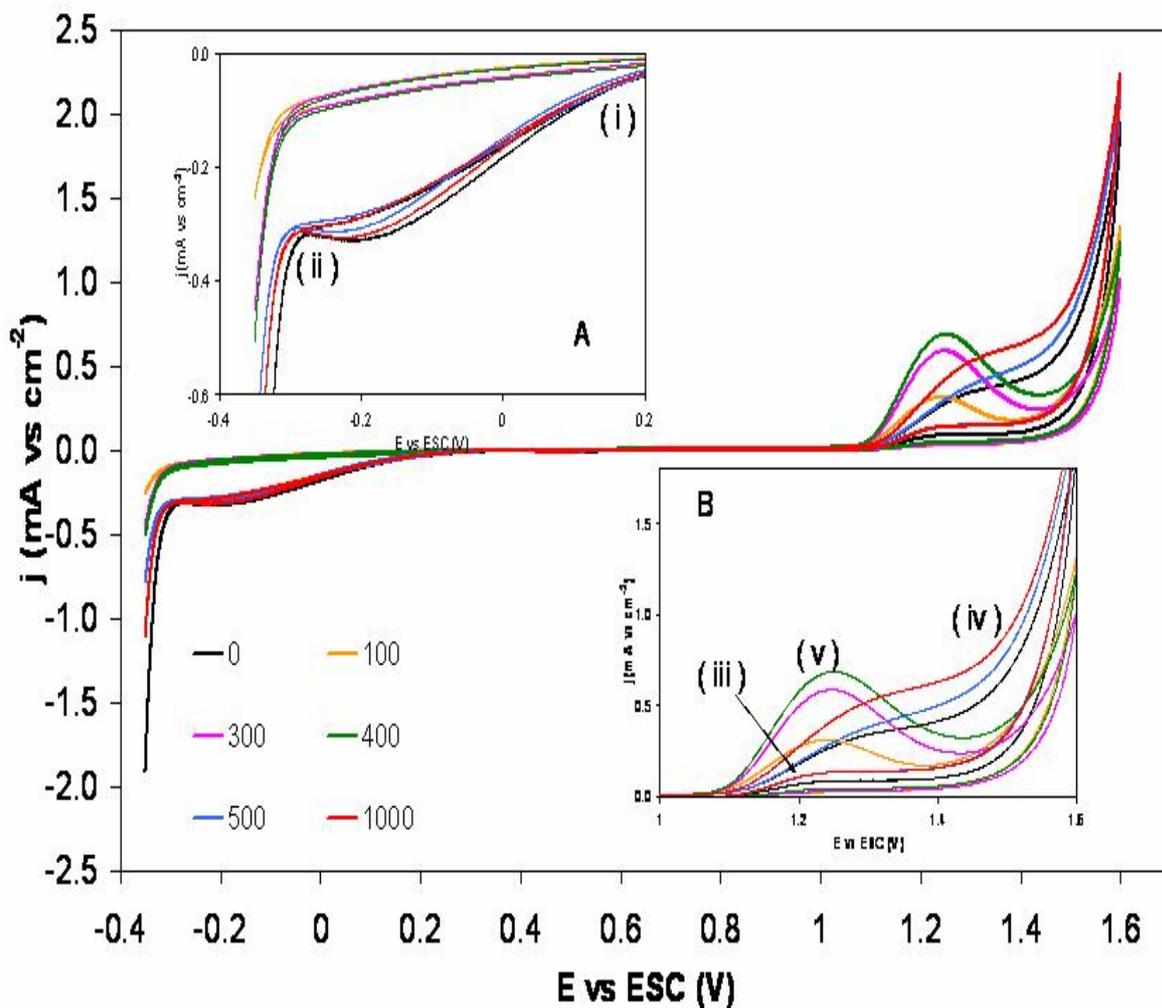


Figura 3.6 Voltamperograma obtenido sobre un electrodo de platino de solución HCl 0.5%_v con diferentes concentraciones de Gd(III).

Para soluciones con concentraciones de 500 y 1000ppm de Gd (III) se observa que en el barrido directo se tienen densidades de corriente similares a la solución libre de gadolinio en el intervalo de 0.18 a -0.26 V; también, se aprecia que la reducción de hidrógeno se da a potenciales más negativos que en la solución libre de Gd, pero antes que en las soluciones con menor concentración de la especie. Este comportamiento puede deberse a que en cierto modo el gadolinio actúa como un inhibidor de la evolución del medio a bajas concentraciones pero un promotor de ésta a concentraciones mayores; lo cual ha sido observado en el caso de inhibidores de corrosión [36], debido a que las diferencias de potencial interfacial disminuyen con el aumento de la concentración.

En la parte anódica de la figura 3.6, se observa que para las concentraciones mayores (500 y 1000 ppm) los picos de oxidación presentan la misma forma que los observados en la solución libre de Gd (III); sin embargo, se tiene un incremento en la magnitud de la densidad de corriente, lo que indica la oxidación de gadolinio junto con el medio.

A pesar de estas manifestaciones producidas por la especie no es posible observar un pico de reducción, debido a que la reducción del medio enmascara la respuesta obtenida para la reducción de la especie. Sin embargo, el comportamiento de las magnitudes de la densidad de corriente en los procesos de oxidación, permiten ver de forma más clara que se está llevando a cabo la oxidación del Gd (III) entre un intervalo de 0.94 a 1.45V; prueba de ello es que al tener menos concentración de la especie los procesos de oxidación se presentan a valores menos positivos, cumpliendo con la ley de Nernst. Lo anterior puede constatarse mediante un análisis de las cargas que se tienen en los intervalos de potencial donde ocurren los procesos de oxidación y con ello también predecir el número de pasos en los que se lleva a cabo el proceso global.

3.3 ANÁLISIS DE CARGAS.

La figura 3.7 muestra la curva de las cargas obtenidas (Q) contra la concentración de gadolinio; obtenida a partir de la integración de las áreas bajo las curvas de la figura 3.6 (ver anexo B), en un intervalo de 0.94 a 1.4 V donde se lleva a cabo el proceso de oxidación.

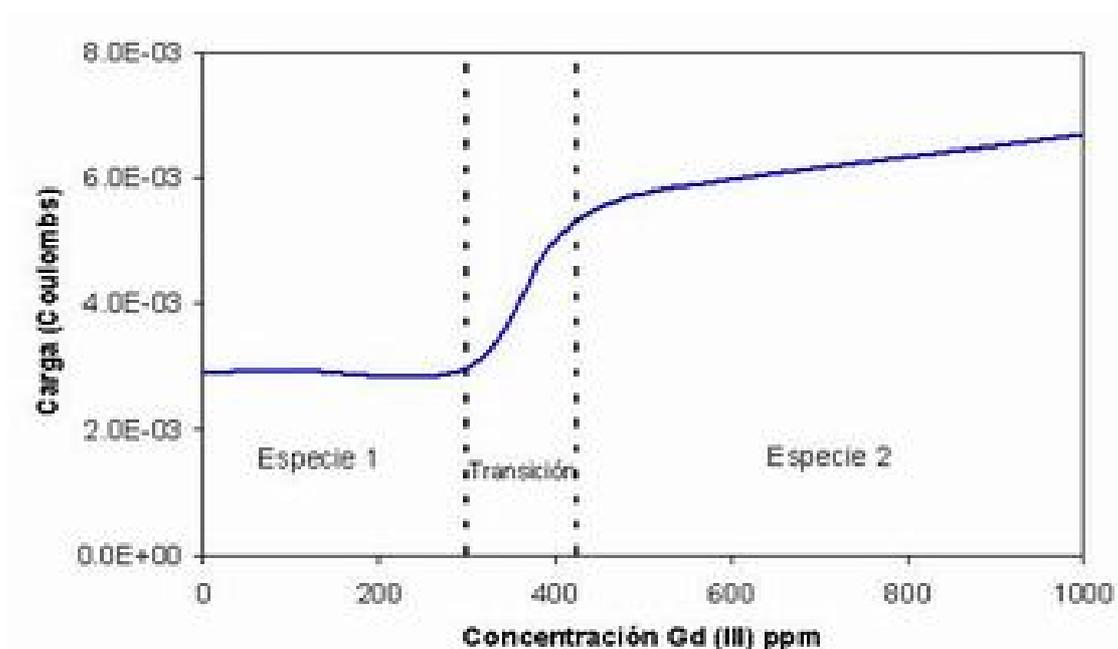


Figura 3.7 Relación carga concentración para el sistema HCl-Gd

En la figura se aprecia que en el intervalo de 0 a 400ppm la carga transformada aumenta proporcionalmente, y a partir de 400 ppm la carga se mantiene casi estable. Los dos escalones predicen que el proceso de oxidación se lleva a cabo en dos pasos.

3.4 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICOS.

Continuando con la metodología propuesta, la siguiente etapa del estudio de investigación de los coeficientes de difusión de gadolinio es el estudio cronoamperométrico para conocer las etapas que lo controlan. De los resultados obtenidos de la sección 3.2 se selecciona un intervalo de potencial, el cual, será

aplicado al electrodo de trabajo, con el único objetivo de conocer donde se genera la difusión de la especie; comprobando de esta forma que la velocidad del proceso electroquímico que se está efectuando es sólo debido a una diferencia de concentración de la especie electroactiva que se está transformando.

En esta parte del estudio se realizarán las cronoamperometrías en estado de difusión estacionaria para identificar los intervalos de potencial de las etapas que lo controlan y determinar el coeficiente de difusión no estacionaria; por lo que no es necesario profundizar en los procesos de nucleación que se presenta en el sustrato. También se realizarán cronoamperometrías en estado de difusión estacionaria para conocer el coeficiente de difusión del ion Gd (III) en medio de cloruros, el cual será comparado con los coeficientes de difusión de los transitorios que se obtengan en estado de difusión no estacionario.

3.4.1 Estudio Cronoamperométrico en estado de difusión no estacionario.

La técnica cronoamperométrica en estado de difusión no estacionaria se basa en la aplicación de un potencial constante al electrodo. Cuando se aplica al electrodo un potencial constante suficiente para que se lleve a cabo la transferencia de carga, rápidamente, la concentración de la especie electroactiva junto al electrodo disminuye de igual forma a causa de la reacción electroquímica, dando lugar a la difusión de la especie electroactiva desde el seno de la solución para remplazar las especies consumidas. En el caso de un electrodo plano, el transporte de las especies se produce por difusión lineal y en una sola dimensión, a tiempos mayores que los requeridos para cargar la doble capa (>20ms) se cumple la ecuación de Cottrell (Ecuación 1.11).

Conforme el potencial sea más catódico en el proceso de reducción la densidad de corriente tenderá a aumentar de manera exponencial, estando bajo el control por la cinética (control por la transferencia de carga y la transferencia de masa) de la reacción; conforme el potencial impuesto sea más negativo, el transporte de masa por difusión de la especie electroactiva se hace más importante, hasta que

la densidad de corriente ya no cambia el potencial indicando que el transporte de masa está limitado por difusión.

En esta parte de la investigación se realizará el estudio cronoamperométrico en estado de difusión no estacionaria (ver anexo C.1) de las soluciones de cloruros con Gd (III). En este estudio se tomaron como punto de partida el medio, el sustrato, y los intervalos de potencial obtenidos mediante la técnica votamperométrica. Los resultados obtenidos para el depósito de Gd (III) sobre Pt se presentan a continuación:

3.4.1.1 Cronoamperogramas en estado de difusión no estacionario para Gd(III)/Pt

El intervalo de potencial aplicado en el electrodo de Pt fue de -0.30 a -1.40 V: en la figura 3.8 se muestran los transitorios potencioestáticos en el intervalo de potencial señalado.

En la figura 3.8 se observa que a tiempos muy pequeños (cerca de cero) los transitorios toman valores de densidad de corriente más negativos conforme el potencial se hace más negativo; el comportamiento en el cambio de la densidad de corriente puede ser atribuido a la carga de la doble capa. Además, se tiene que a tiempos menores de 1s se observan procesos de nucleación que se llevan a cabo en la superficie de platino, lo cual comprobaría la presencia de la especie.

En la figura 3.8 también se observa (ver ampliación de la figura) que en el intervalo de -0.30 a -0.48 V el proceso de reducción de la especie está controlado por la transferencia de carga; ya que al ir cambiando el potencial a valores más negativos la densidad de corriente toma valores más negativos. Mientras que en los intervalos de -0.50 a -0.82V y -0.88 a -1.08V se observan dos procesos donde la reducción de la especie está limitada por la difusión ya que conforme el potencial se hace más catódico, no se tiene un incremento en la densidad de corriente, es decir, se presenta una densidad de corriente límite.

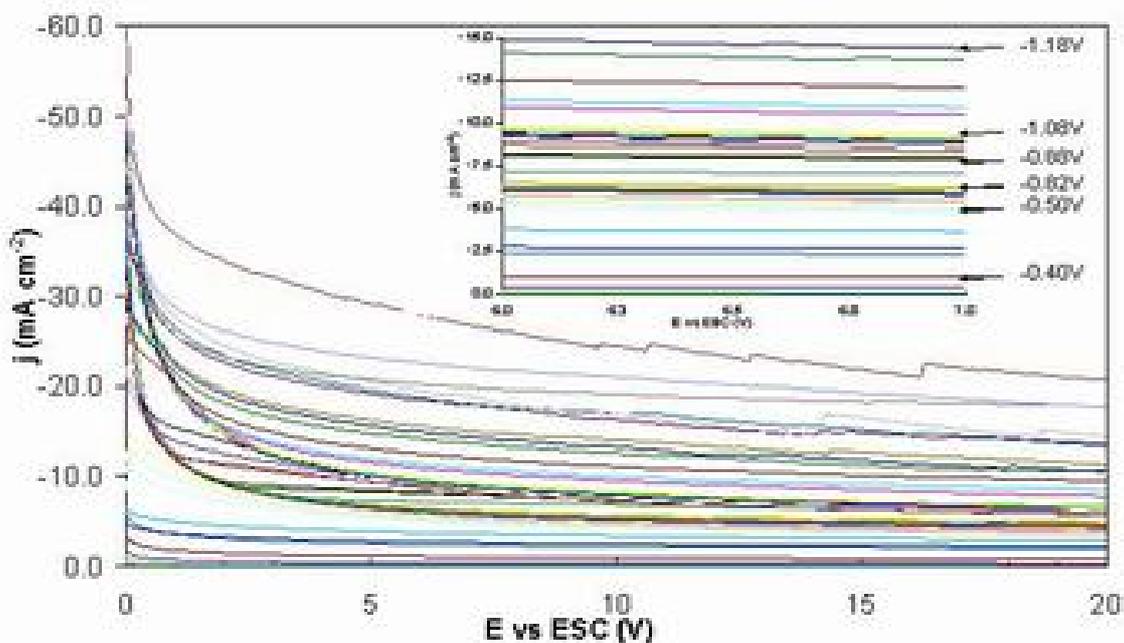


Figura 3.8 Cronoamperogramas obtenidos sobre un electrodo de platino, en un intervalo de potencial de -0.3 a-1.4 V de una solución de HCl 0.5%- Gd (III) 1571ppm.

Por otra parte, se tiene que conforme el potencial se hace menos positivo a partir de -1.10V la densidad de corriente de reducción toma valores más negativos en todo el intervalo de tiempo; este comportamiento se atribuye a que en este potencial se tiene la reducción del medio sobre la superficie modificada de Pt.

A partir de los transitorios presentados en la figura 3.8, se obtuvieron curvas j contra E para el electrodo de platino, con la finalidad de identificar y corroborar el intervalo de potenciales donde se lleva a cabo la reducción del gadolinio.

3.4.1.2 Curvas j contra E para electrodo de Pt.

En la figura 3.9 se presenta la comparación de las curvas j contra E obtenidas para una solución libre de iones metálicos (curva a) en un intervalo de -0.30 a -0.9 V y de una solución con gadolinio (curva b).

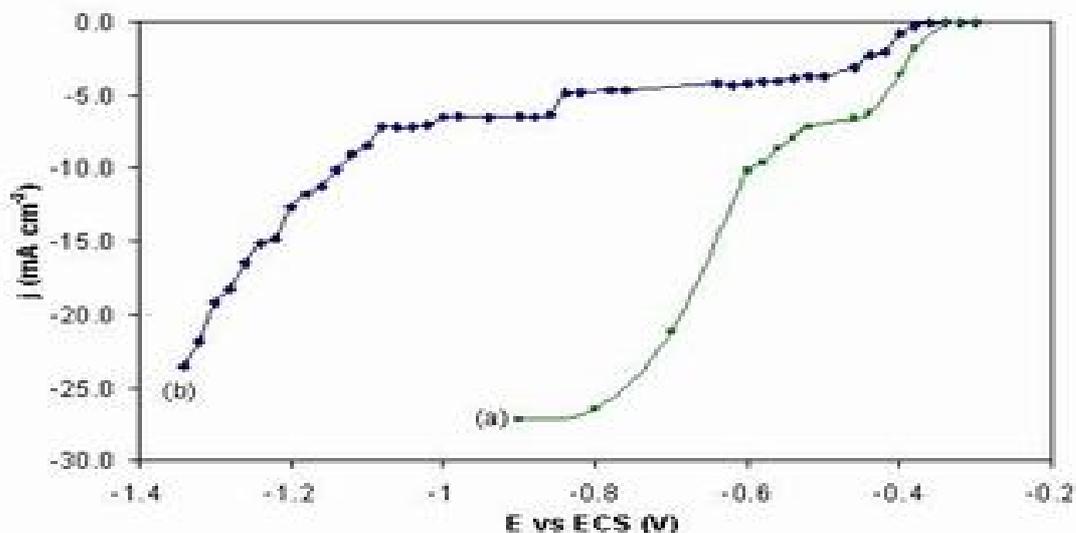


Figura 3.9 Curvas j contra E obtenidas a partir de Cronoamperogramas sobre un electrodo de platino en un intervalo de potencial de la solución de HCl 0.5%_v (a) libre de iones metálicos y (b) con 1571 ppm de Gd (III).

La curva (a) de la figura 3.9 muestra que a partir de -0.34 V conforme el potencial se hace más negativo hay un aumento en la densidad de corriente el cual es asociado con la evolución de hidrógeno. La figura muestra que la presencia de gadolinio (curva b) retarda la evolución de hidrógeno y permite observar procesos que son atribuibles a la reducción de la especie en estudio, dichos procesos se describen más adelante.

La figura 3.10 muestra el comportamiento j contra E del sistema en presencia de gadolinio (0.01M, 1571 ppm) hacia potenciales catódicos sobre el electrodo de platino.

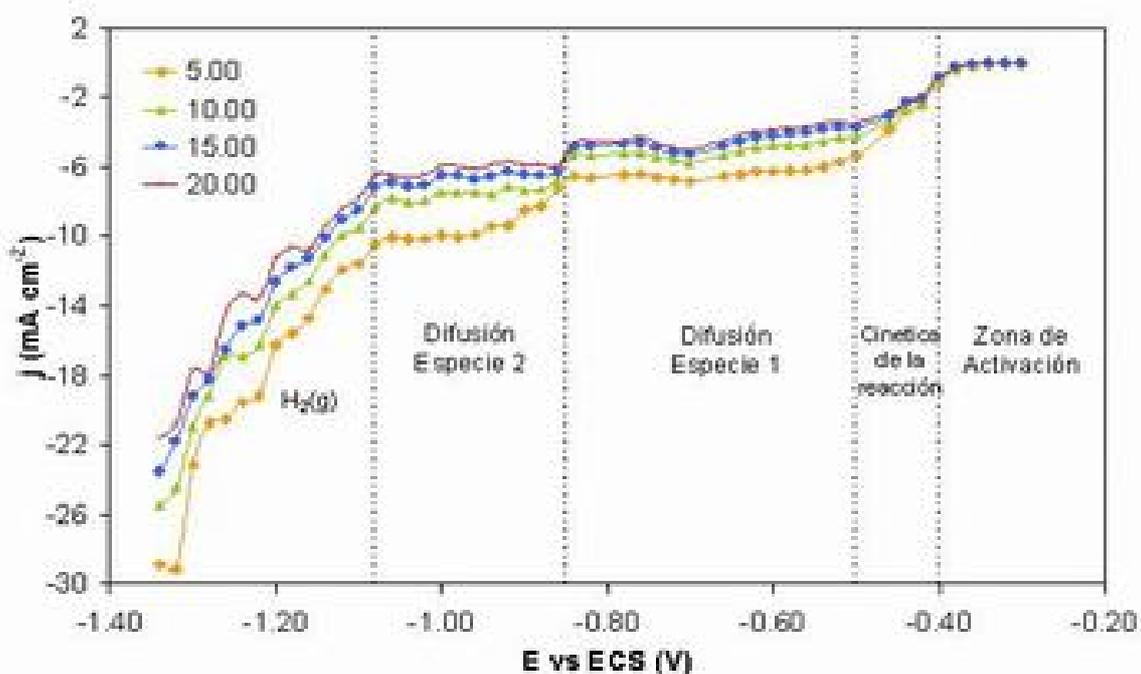


Figura 3.10 Curvas j contra E obtenidas a partir de Cronoamperogramas sobre un electrodo de platino a diferentes tiempos.

En la figura 3.10 se observa que sobre el electrodo de platino se tienen cinco diferentes zonas de potencial, basándose en los cambios de pendientes de las curvas j Contra E para todos los tiempos graficados. Las zonas son: a) una en el intervalo de -0.30 a -0.36 V donde la densidad de corriente es similar para todos los potenciales, lo que se podría nombrar como una zona de activación para la especie de gadolinio (III); b) en el intervalo de -0.36 a -0.48 V, donde la densidad de corriente va cambiando conforme cambia el potencial, lo que indica una zona controlada por la cinética de la reacción, lo cual se observó en los transitorios de la figura 3.8; c) en el intervalo de -0.48 a -0.82 V, donde se llega al transporte limitado por difusión que se observa cuando la densidad de corriente prácticamente no cambia al irse incrementando el potencial catódico; d) en el intervalo de -0.82 a -1.10 V se observa otra zona limitada por difusión probablemente de una segunda especie que se comprobará más adelante; finalmente, e) a partir del potencial de -1.10 V se tiene la reducción del medio, lo cual puede atribuirse a que la densidad de corriente catódica presenta un gran incremento hacia potenciales más negativos.

Con los transitorios de la técnica potencioestática en estado de difusión no estacionaria se puede calcular el coeficiente de difusión de la especie electroactiva Gd(III), única especie presente en las condiciones iniciales de los experimentos (ver anexo A). Ahora bien, se mencionó que la curva j contra E muestra la reducción de una segunda especie que podría ser atribuida al gadolinio, por lo que se estaría proponiendo que la reducción de éste se presenta en dos etapas.

Para este trabajo se obtendrán dos coeficientes de difusión uno para la primera especie que sería el Gd(III) y otra para el Gd(I). Lo anterior se propone de acuerdo con el análisis de la teoría de Tafel donde se obtiene el número de electrones transferidos para el proceso controlado por la transferencia de carga (ver anexo D). De esta manera, se propone que el Gd(III) pasa a Gd(I) y este último como segunda especie pasa a Gd(0).

El coeficiente de difusión se calcula a partir de los datos de densidad de corriente obtenidos en el intervalo de tiempo $5s < t < 20s$, en un potencial donde se esté limitado por el transporte de masa. Para el caso de la primera especie $E_1 = -0.62V$ (ESC) y para la segunda especie $E_2 = -0.98V$ (ESC). Este cálculo se efectuará utilizando la ecuación de Cottrell.

La figura 3.11 muestra la correlación i contra $t^{-1/2}$. Aplicando la ecuación de Cottrell (Ec. C.4); los valores que se ocuparon en dicha ecuación para ambas especies son: $F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$, $A = 0.0314 \text{ cm}^2$ y $C = 1 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^3$.

Para la primera especie, Gd (III), $m = -0.0003$ el coeficiente de difusión obtenido es $D = 7.69 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ con una correlación de 0.99. Para la segunda especie, Gd (I), $m = -0.0005$ el coeficiente de difusión es de $D = 8.55 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ con un coeficiente de correlación de 0.99.

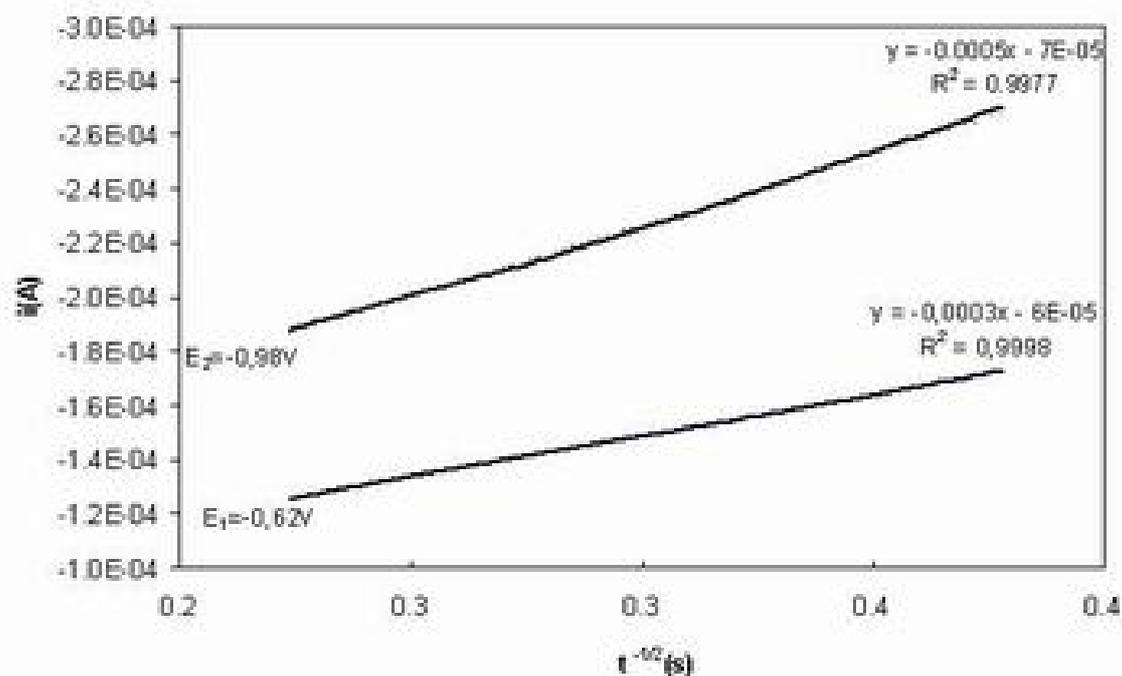


Figura 3.11 Relación i contra $t^{-1/2}$ para la ecuación de Cottrell.

Una de las innovaciones que permiten tener una mayor eficiencia en la recuperación de metales, por el método electroquímico, es el control de las condiciones hidrodinámicas (turbulencia); por ello se realizará el estudio en estado de difusión estacionaria de la reducción de Gd(III) mediante el control del mecanismo de transporte de masa convectivo, permitiendo de esta forma conocer el comportamiento de la reducción de la especie en el sustrato de Pt. Además, mediante esta técnica se puede determinar el coeficiente de difusión en estado estacionario, y así poder tener un parámetro de comparación con los resultados anteriormente presentados.

3.4.2 Estudio Cronoamperométrico en estado de difusión estacionario

El electrodo de disco rotatorio es uno de los dispositivos electroquímicos más útiles especialmente para el estudio de la cinética y mecanismos de reacción. La corriente en el electrodo de disco rotatorio se puede establecer a partir del gradiente

de concentración en la interfase. Cuando la concentración de especie sobre el electrodo es igual a cero, la corriente toma su valor máximo y corresponde a la corriente límite, que viene dada por la ecuación de Levich (Ecuación 1.17) (ver anexo C.2).

Esta técnica permite entre otras cosas:

1. Controlar las condiciones hidrodinámicas de la interfase (modificando el transporte de masa convectivo), a través de la manipulación de la velocidad de rotación del electrodo.
2. Calcular el coeficiente de difusión de la especie de forma más precisa, lo cual se logra al controlar el transporte de masa por convección y al disminuir las contribuciones de especies absorbidas a la densidad de corriente total (j_T).
3. Observar la formación y el crecimiento de núcleos a través de las respuestas de j contra t , lo cual no se realizará en este trabajo ya que no es uno de los objetivos.

Hasta el momento las técnicas de voltamperometría y cronoamperometría en estado de difusión no estacionaria han aportado información sobre la reducción de Gd(III). Esta información permite seleccionar un potencial para cada especie donde se está limitado por la difusión de la misma, con la finalidad de realizar la técnica de cronoamperometría en estado de difusión estacionaria y así poder calcular el coeficiente de difusión. Los potenciales seleccionados son: para la primer especie, Gd(III), $E_1 = -0.62V$ y para la segunda especie Gd(I), $E_2 = -0.98$.

3.4.2.1 Cronoamperometría en estado de difusión estacionaria para Gd(III).

En la figura 3.12 se muestra el comportamiento típico de la densidad de corriente al irse aumentando la velocidad de rotación del electrodo de Pt, en el intervalo de 400 a 1000 rpm para un potencial de $-0.62V$.

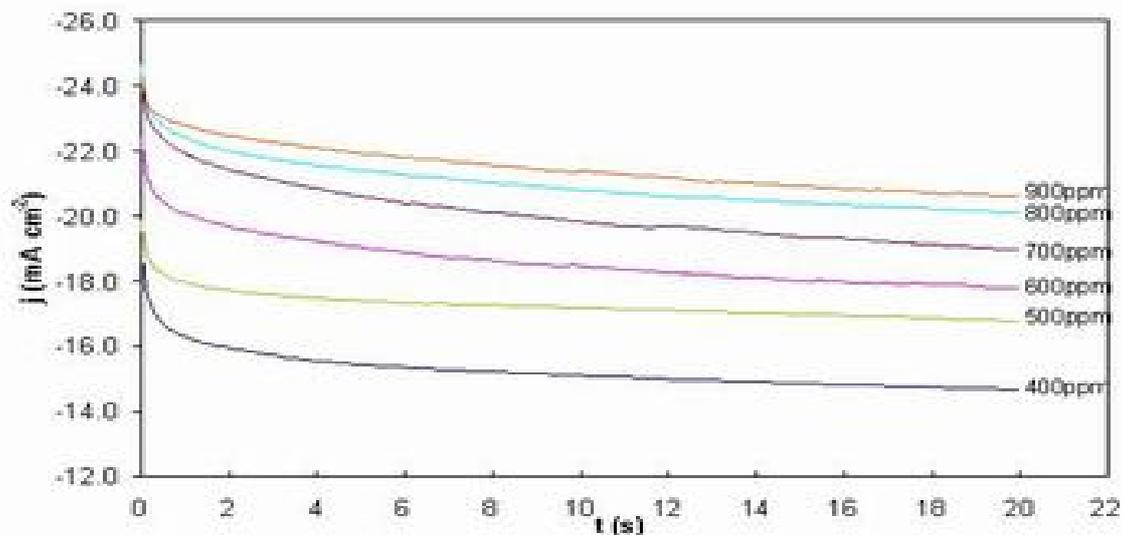


Figura 3.12 Cronoamperogramas obtenidos para la reducción de la primera especie sobre un electrodo, sometido a diferentes velocidades de rotación, con un potencial impuesto de -0.62V

En la figura 3.12 se observa que la densidad de corriente catódica toma valores menos negativos a tiempo cero (-24 mA cm^{-2}) con respecto a lo que se observó en estado no estacionario (-50 mA cm^{-2}); lo cual podría indicar que en el electrodo de platino hay una modificación importante en la interfase al cambiar las condiciones hidrodinámicas de la solución, haciendo que haya menor transformación. En la figura también se observa que a tiempo cero la densidad de corriente toma un valor negativo y después va decreciendo gradualmente en todos los transitorios graficados. Además, después de 8s en todos los transitorios la densidad de corriente llega a un valor constante para cada velocidad de rotación del electrodo, la cual toma valores más negativos conforme se aumenta la velocidad de rotación.

Utilizando los datos obtenidos de las diferentes velocidades de rotación de los transitorios mostrados en la figura 3.12, se calcula el coeficiente de difusión por medio de la ecuación de Levich (Ec. C.7). La pendiente obtenida de la relación I_L contra $w^{1/2}$ a un tiempo de 15s es de $1 \times 10^{-4} \text{ (A s}^{-1/2})$ por lo que el coeficiente de

difusión para el potencial de -0.62V es de $D=5.02 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; con un coeficiente de correlación de 0.90.

3.4.2.2 Cronoamperometría en estado de difusión estacionaria para la segunda especie.

En la figura 3.13 se muestra el comportamiento típico de la densidad de corriente al irse aumentando la velocidad de rotación del electrodo de Pt, en el intervalo de 200 a 1000 rpm para un potencial de -0.98V .

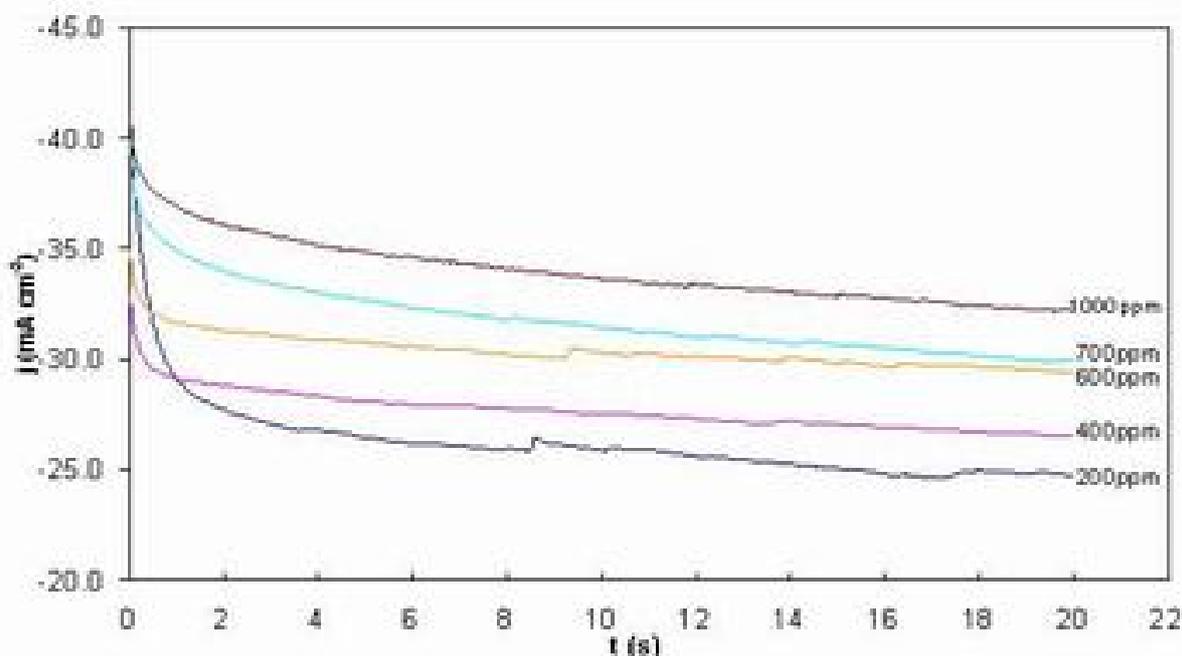


Figura 3.13 Cronoamperogramas obtenidos para la reducción de la primera especie sobre un electrodo, sometido a diferentes velocidades de rotación, con un potencial impuesto de -0.98V .

En la figura 3.13 muestra una tendencia muy similar a la de la figura 3.12, en donde se observa que para un potencial de -0.98V existe una menor densidad de corriente catódica (de -40 mA cm^{-2}) a tiempo cero con respecto a lo que se observó en estado no estacionario (de -50 mA cm^{-2}), pero mayor al obtenido a potenciales de -0.62V (de -24 mA cm^{-2}) lo cual confirma la existencia de una segunda especie.

En la figura también se observa que a tiempo cero la densidad de corriente toma un valor negativo y después va decreciendo gradualmente en todos los transitorios graficados hasta llegar a un tiempo de 10s, donde la densidad de corriente se vuelve constante para cada velocidad de rotación del electrodo; la cual toma valores más negativos conforme se aumenta la velocidad de rotación.

Utilizando los datos mostrados en la figura 3.13, se tiene una relación I_L contra $w^{1/2}$ con pendiente de 2×10^{-4} ($A s^{-1/2}$) para un tiempo de 15s, obteniendo mediante la ecuación de Levich un coeficiente de difusión de $D= 4.01 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; con un coeficiente de correlación de 0.95 a un potencial de -0.98.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Coeficientes de Difusión del Gadolinio.

Especie	D en estado no estacionario $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	D en estado estacionario $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Gd(III)	7.69×10^{-5}	5.02×10^{-5}
Gd(I)	8.55×10^{-4}	4.01×10^{-4}

La tabla muestra que los coeficientes de difusión obtenidos, tanto en estado estacionario como en estado no estacionario, se encuentran en el mismo orden de magnitud para cada especie; lo que valida la exactitud de los datos obtenidos y a la vez, la variación de la magnitud de los valores para D entre una especie y otra confirma la existencia de ambas especies en el proceso de reducción.

CONCLUSIONES

En este trabajo se utilizó una metodología previamente establecida para determinar las condiciones óptimas de estudio que permitieran valorar el coeficiente de difusión de Gd(III) por técnicas electroquímicas; utilizando para ello los métodos de Cottrell y Levich, además de conocer algunas condiciones energéticas de la oxidación y reducción del metal.

Los estudios voltamperométricos en soluciones de HCl, HCl-NaCl y HNO₃ sobre un sustrato de carbón vítreo muestran respuestas que enmascaran los resultados atribuibles a la reducción u oxidación del Gd(III); sin embargo, el análisis de las curvas obtenidas indica que el HCl es el mejor medio de disolución debido a que presenta mayores diferencias entre las curvas obtenidas de solución sin y con Gd (III). Por otro lado, en este medio, también se obtuvieron densidades de corriente más altas que favorecen el análisis electroquímico de la especie. Cabe mencionar que la revisión bibliográfica indica este medio como uno de los mejores para estudios de este tipo. Al cambiar el electrodo a un sustrato de platino, se observan respuestas en la parte anódica que son atribuibles al Gd(III), las cuales se hacen más notorias al disminuir la velocidad de barrido. Los voltamperogramas obtenidos muestran un solo proceso de oxidación de la especie Gd(III) (única especie existente en las condiciones de trabajo), en un intervalo de 1.1 a 1.45 V. Cuando se realiza un análisis de cargas de las curvas a diferentes concentraciones de Gd(III), se plantea que el proceso de oxidación se lleva a cabo en dos pasos; lo cual también puede ser válido para la reducción.

El estudio cronoamperométrico en estado de difusión no estacionaria permitió identificar en donde se lleva cabo la reducción del Gd(III) mediante las curvas j Vs E . La reducción de la especie se da en dos etapas, la primera en un intervalo de - de -0.48 a -0.82 V y la segunda de -.82 a -1.10V. Cuando se hace un análisis basándose en la ley de Tafel, se propone la reducción de la especie de Gd (III) a Gd (I) y de Gd(I) a Gd°, lo cual se ratifica en la diferencia de las pendientes obtenidas para los intervalos de potencial mencionados y los coeficientes de difusión determinados en ellos.

Por otra parte el estudio cronoamperométrico en estado de difusión no estacionaria y estacionaria permitió calcular los coeficientes de difusión de los iones Gd(III) y Gd(I) que están en el orden de 10^{-5} y 10^{-4} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; lo cual concuerda con los que se encuentran en la literatura para especies metálicas y muestran la gran validez de las técnicas utilizadas para su determinación. Los valores encontrados para el Gd (III) son 7.69×10^{-5} y 5.02×10^{-5} , en estado de difusión no estacionaria y estacionaria, respectivamente. Por otro lado, para el ion Gd (I) los coeficientes de difusión obtenidos son de 8.55×10^{-4} y de 4.01×10^{-4} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, no estacionaria y estacionaria, respectivamente.

PERSPECTIVAS

Es importante enfatizar que este trabajo permitió conocer parámetros que serán útiles para implementar el sistema HCl-Gd(III) en la separación de membranas líquidas soportadas; además, se hace aportación a la casi nula información de estudios electroquímicos que existen sobre el gadolinio, permitiendo que el desarrollo del área de caracterización, recuperación y aplicación de metales de tierras raras se vea favorecida con ello.

Por tal motivo se propone que en la continuación de este trabajo se realice un estudio electroquímico similar, con las condiciones aquí establecidas, pero ahora aplicado sobre el reactor prototipo para el sistema de membranas líquidas soportadas; donde los coeficientes de difusión obtenidos, serán de gran ayuda para la descripción de la ciencia y el análisis del sistema.

REFERENCIAS

(ISO 609)

1. SAES Regino, Caro Paul, *Rare Earths*, Editorial Complutense, 1998, Madrid España, 332 pp.
2. Juárez F. C; *Tesis: Extracción de Metales por Transporte Facilitado empleando el potencial eléctrico como fuerza impulsora*, Instituto Politécnico Nacional, Septiembre 2000, México D.F; 109 pp.
3. KONDO K., YAMAMOTO Y, MATSUMOTO M. *Separation of indium(III) and gallium(III) by a supported liquid membrane containing diisostearylphosphoric acid as a carrier*. Journal of Membrane Science, Volume 137, Issues 1-2, [en línea], Diciembre 1997 [citado mayo 2006]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science>.
4. HOGAN Conor , FORSTER Robert. *Mediated electron transfer for electroanalysis: transport and kinetics in tin films of [Ru (bpy)2PVP10] (ClO₄)₂*. Analytica Chimica Acta, Volume 396, Issue 1[en línea]. Septiembre 1999 [citado mayo 2006], Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science>.
5. PALOMAR PARDAVÉ M; *Tesis: Determinación de los Parámetros críticos en el proceso de electrocristalización de la plata sobre carbón vítreo, a partir de disoluciones amoniacaes*, Universidad Autónoma Metropolitana (Unidad Iztapalapa), México D.F. 1999.

-
6. CAMPDERRÓS Mercedes, MARCHESE J. *Facilitated transport of niobium (V) and tantalum (V) with supported liquid membrane using TBP as carrier*. Journal of Membrane Science, Volume 164, Issues 1-2 [en línea], Enero 2000 [citado mayo 2006], Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science>.
 7. FONTÀS Claudia., PALET Cristina. *Hollow fiber supported liquid membrane based on Aliquat 336 as a carrier for rhodium(III) transport and preconcentration*. Journal of Membrane Science, Volume 178, Issues 1-2 [en línea], Septiembre 2000 [citado mayo 2006], Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science>.
 8. Montiel Santillán T, Solorza-Feria, Sánchez-Soriano H. *Tellurium electrodeposition like a precursor to prepare the p-CdTe semiconductor. Internacional*. Journal of Hydrogen Energy, Volume 27, Issue 4 [en línea]. Abril 2002 [citado mayo 2006], Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science>.
 9. NAKAYAMA Chikako, UEMIYAB Shigeyuki, KOJIMAB Toshinori. *Separation of rare earth metals using a supported liquid membrane with DTPA*. Journal of Alloys and Compounds, Volume 225, Issues 1-2. [en línea], Agosto 2000 [citado mayo 2006], Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science>.
 10. HOUSMANS T.H.M, KOPER M.T.M, *CO oxidation on stepped Rh [n(1 1 1) × (1 1 1)] single crystal electrodes: Anion effects on CO surface mobility*. Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 575, Issue 1[en línea]. Enero 2005 [citado mayo 2006], Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science>.
 11. ABBASPOUR Abdolkarim, KAMYABI Mohammad Ali, *Electrocatalytic oxidation of hydrazine on a carbon paste electrode modified by hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt films*. Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 576, Issue 1[en línea]. Febrero 2005 [citado mayo 2006], Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science>.

-
12. MARKEVICH E, *Comparison between Cottrell diffusion and moving boundary models for determination of the chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes*. *Electrochimica Acta*, Volume 51, Issue 1 [en línea]. Octubre 2005 [citado mayo 2006], Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science>.
13. CHEN S, CHUANG G, *Preparation and electrocatalytic properties of the TBO/nafton chemically-modified electrodes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 588, Issue 2 [en línea]. Marzo 2006 [citado mayo 2006], Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science>.
14. ZULETAA MARCELO, BJÖRNBOMA PEHR, *Determination of diffusion coefficients of inside carbon nanopores using the single particle microelectrode technique*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* Volume 586, Issue 2 [en línea]. Enero 2006 [citado mayo 2006], Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science>.
15. ARDAKANIA M, AKRAMIA Z, KAZEMIANB H, *Electrocatalytic characteristics of uric acid oxidation at graphite–zeolite-modified electrode doped with iron (III)*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 586, Issue 1 [en línea]. Enero 2006 [citado mayo 2006], Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science>.
16. RAMIREZ Pedro, *Tesis: Estudio Electroquímico preeliminar para depositar Ag proveniente de los desechos sólidos de la industria fotográfica y radiográfica*, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca Hgo, Noviembre 2005, 106 pp.
17. BAUTISTA Renato, JACKSON Norton, *Rare Earths, Resources, Science, Technology and Applications*, Editorial TMS, Madrid España, 255 pp.
18. *Tabla Periódica*. [citado Enero 2005]. Disponible: <http://herramientas.educa.madrid.org/tabla/properiodicas.html>

-
19. *Introduction to Liquid Membranes*. [citado Enero 2005]. Disponible: <http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/patillo/membrane.biochem/mem.html>
20. SCHAFFER James, *Ciencia y Diseño de Ingeniería de los Materiales*, Editorial Continental, Primera Edición, Octubre 2000, México D.F, 796 pp.
21. *Mobilidad Molecular a baja temperatura* [citado Julio 2005]. Disponible: <http://www.benbest.com/cryonics/mobility.htm>
22. CASTELLAN Gilbert, *Fisicoquímica*, Sistemas Técnicos de Edición, Segunda , Edición, 1987, México D.F, 853pp.
23. *Difusión Ley de Fick*, [citado Febrero 2006]. Disponible: <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/transporte/difusion/difusion.htm>
24. KARINKI Stephan, DEWALD Howard, *Review: Evaluation of Diffusión Coefficients of Metallic Ions in Aqueous Solutions*, Ohio University, Ohio EU, Agosto 1995, 7p.
25. SMITH Howard, *Principles of Holography*, Editorial ESO, New York, 1969, 218pp.
26. Fisher D.J., *Defects and diffusion in metals*. Series en Defect and diffusion forum. Inglaterra, 2002. 550 pp.
27. NEWMAN J, *Electrochemical Systems*, Prentice Hall, New Jersey, 1991, 254 pp.
28. ADAMS R. N., *Electrochemistry at solid electrodes*, New York 1969, 185 pp.
29. ALBERY, W. J., *Annual Review Physics and Chemistry*, Volumen 31, Inglaterra, 1982, 263 pp.

-
- 30.COMPTON R, *Journal of Applied Electrochemistry*, Volume 26, Publisher Springer; Netherlands, 1996, 784pp.
- 31.BARD A, FAULKNER R, *Electrochemical Methods, Fundamental Applications*, New York, 1980, pp [146-150].
- 32.MACLNES Duncan, *THE PRINCIPLES OF ELECTROCHEMISTRY*, Reimpresión. Dover Publications Inc, New York, 1961. 478 pp
- 33.EVANS James, *Potenciometry and ion selective electrode*; John Wiles & son, New York, 1987, 301pp.
- 34.ACOSTA Jose, *Fundamentos de electroquímica*, Universidad Alambrea, Primera Edición, 1981, 376pp.
- 35.SCHLESINGER M, PAUNIVIC M, *Modern Electroplating*, The Electrochemical Society, New York USA, 790 pp.
- 36.SASTRI V.S., *Corrosion Inhibitors*; John Wiles & son, Inglaterra, 1998, 903pp.

Tabla A.2 Datos para la elaboración del diagrama de zonas de predominio (DZP).

Equilibrio Generalizado: $\text{Gd(III)} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{GdCl}^+$		
Intervalo de pH	Equilibrio Representativo	pCl^-
$0 \leq \text{pH} \leq 7.93$	$\text{Gd}^{3+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{GdCl}^{2+}$	$=0.28$
$7.93 \leq \text{pH} \leq 8.45$	$\text{Gd(OH)}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{GdCl}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$= 8.21 - \text{pH}$
$8.45 \leq \text{pH} \leq 8.87$	$\text{Gd(OH)}_2^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{GdCl}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$=16.66 - 2\text{pH}$
$8.87 \leq \text{pH} \leq 9.15$	$\text{Gd(OH)}_3 + \text{Cl}^- + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{GdCl}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$=25.53 - 3\text{pH}$
$9.15 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Gd(OH)}_4 + \text{Cl}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{GdCl}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$=34.68 - 4\text{pH}$
Equilibrio Generalizado: $\text{GdCl}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{GdCl}_2^+$		
$0 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{GdCl}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{GdCl}_2^+$	$= -0.33$
Equilibrio de Dismutación: $\text{Gd(III)}^+ + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{GdCl}_2^+$ ($8.495 \leq \text{pH} \leq 14$)		
$8.4495 \leq \text{pH} \leq 8.87$	$\text{Gd(OH)}_2^+ + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{GdCl}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$=8.165 - \text{pH}$
$8.87 \leq \text{pH} \leq 9.15$	$\text{Gd(OH)}_3 + 2\text{Cl}^- + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{GdCl}_2^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$=12.6 - 1.5\text{pH}$
$9.15 \leq \text{pH} \leq 14$	$\text{Gd(OH)}_4 + \text{Cl}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{GdCl}_2^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	$=17.175 - 2\text{pH}$

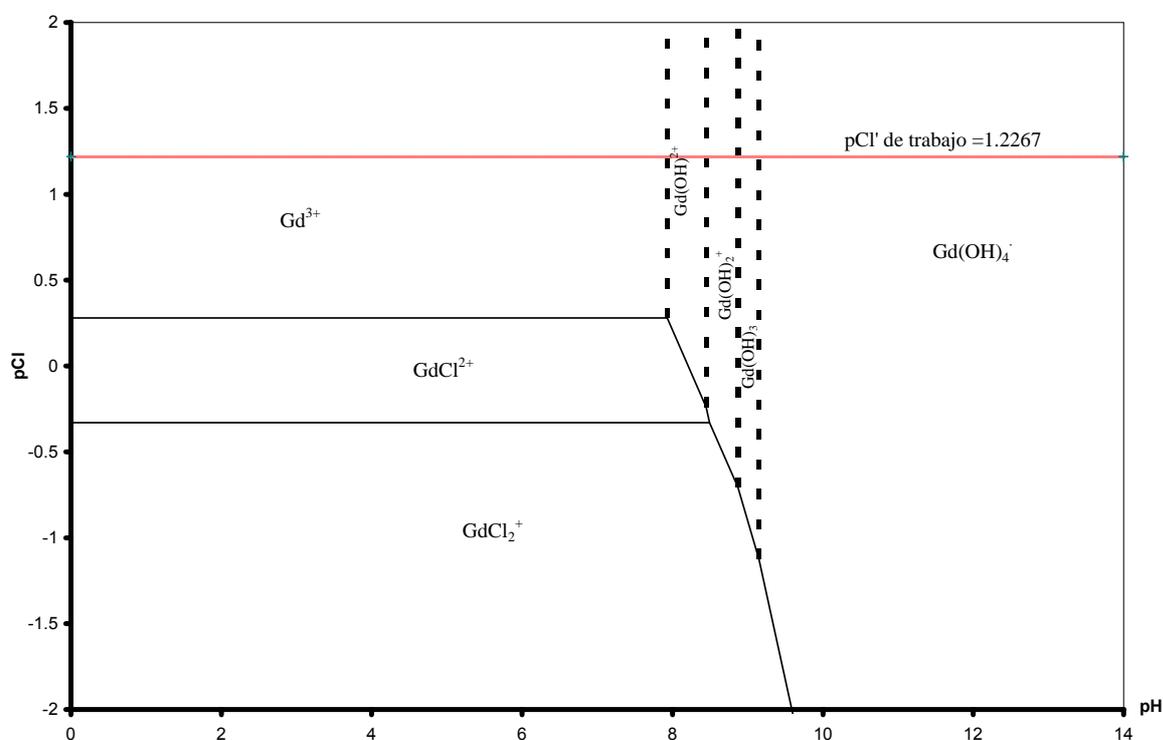


Figura A.1 Diagrama de zonas de Predominio para Gd (III)

Datos para realizar el diagrama de existencia predominio (DEP) considerando un corte a un $pCl' = 1.2267$ (pCl' de trabajo)

Tabla A.3 Datos para la elaboración del diagrama de existencia predominio.

Equilibrio Generalizado: $Gd(III)'' \leftrightarrow Gd(III)'' \downarrow$		
Intervalo de pH	Equilibrio Representativo	pGd''
$0 \leq pH \leq 7.93$	$Gd^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Gd(OH)_3 \downarrow + 3H^+$	$= -26.4 + 3pH$
$7.93 \leq pH \leq 8.45$	$Gd(OH)^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Gd(OH)_3 \downarrow + 2H^+$	$= -18.47 + 2pH$
$8.45 \leq pH \leq 8.87$	$Gd(OH)_2^+ + H_2O \leftrightarrow Gd(OH)_3 \downarrow + H^+$	$= -10.02 + pH$
$8.87 \leq pH \leq 9.15$	$Gd(OH)_3 \leftrightarrow Gd(OH)_3 \downarrow$	$= -1.15$
$9.15 \leq pH \leq 14$	$Gd(OH)_4^- + H^+ \leftrightarrow Gd(OH)_3 \downarrow + H_2O$	$= 8 - pH$

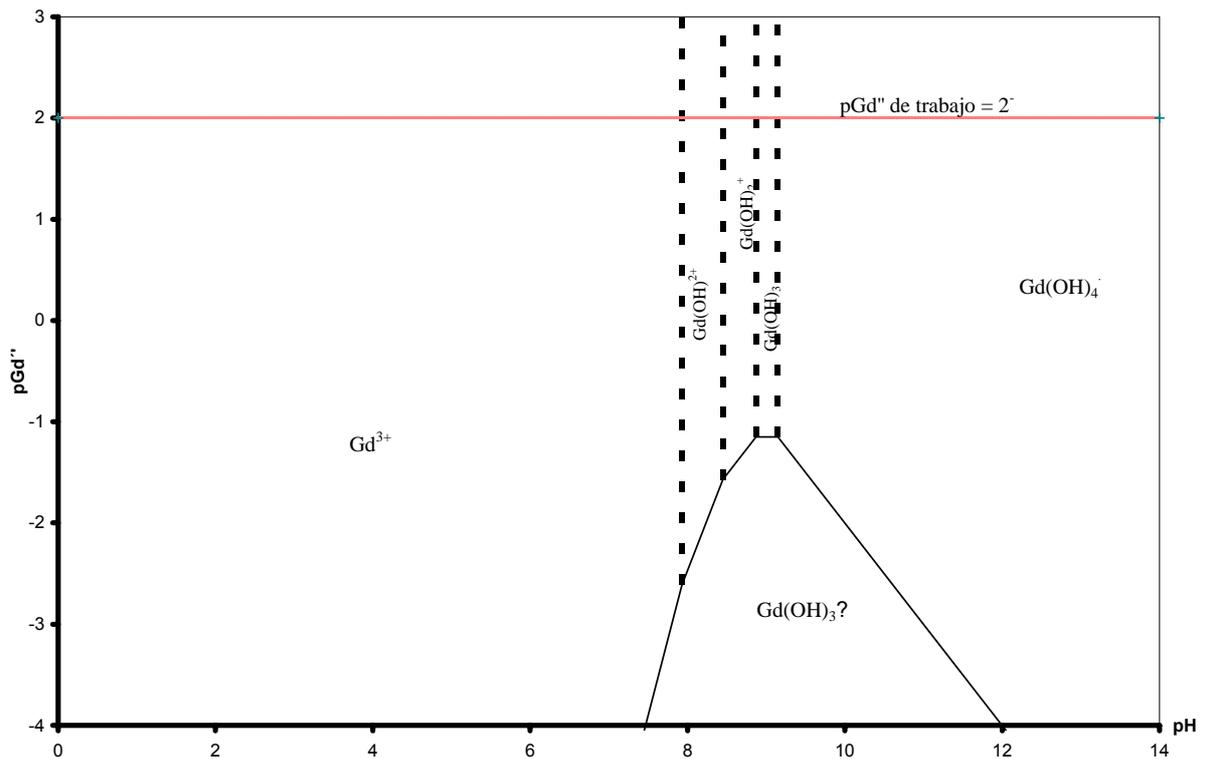


Figura A.2 Diagrama de existencia Predominio para Gd (III) a pCl' de 1.2267

Datos para realizar el diagrama tipo Pourbaix considerando un corte a un $pGd' = 2$ (pGd' de trabajo).

Tabla A.4 Datos para la elaboración del diagrama tipo Pourbaix.

Equilibrio Generalizado $Gd(III)^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Gd^0$		
Intervalo de pH	Equilibrio Representativo	E°
$0 \leq pH \leq 7.93$	$Gd^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Gd^0$	$E^\circ = -2.26$
$7.93 \leq pH \leq 8.45$	$Gd(OH)^{2+} + H^+ + 3e^- \leftrightarrow Gd^0 + H_2O$	$E^\circ = -2.1014 - 0.02pH$
$8.45 \leq pH \leq 8.87$	$Gd(OH)_2^+ + 2H^+ + 3e^- \leftrightarrow Gd^0 + 2H_2O$	$E^\circ = -1.9324 - 0.04pH$
$8.87 \leq pH \leq 9.15$	$Gd(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \leftrightarrow Gd^0 + 3H_2O$	$E^\circ = -1.755 - 0.06pH$
$9.15 \leq pH \leq 14$	$Gd(OH)_4^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow Gd^0 + 4H_2O$	$E^\circ = -1.572 - 0.08pH$

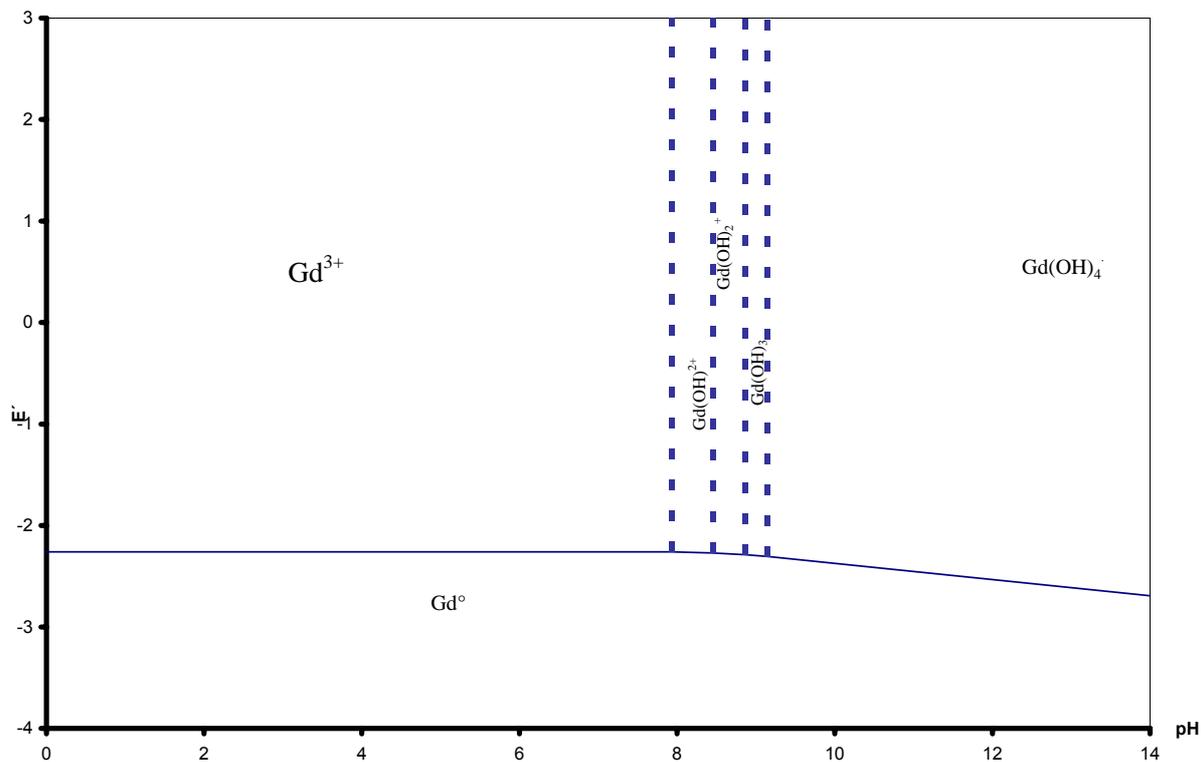


Figura A.3 Diagrama tipo Pourbaix

Todos los experimentos se realizaron entre potenciales de 2 a -1.5V contra SCE (1.75 a -1.75V contra SHE) y trabajando a pH's ácidos ($2.5 \leq pH \leq 5$), por lo que teóricamente sólo había presencia de Gd (III).

ANEXO B

ANÁLISIS DE CARGAS

Los métodos coulombimétricos de análisis consisten en la determinación de la cantidad de electricidad necesaria para realizar cuantitativamente un proceso de electrodo. La carga se puede expresar en función del número de moles transformado por unidad de tiempo, dN/dt , y como $N = cV$ donde c es la concentración y V en volumen de la solución se tiene:

$$I_t = nF \frac{dN}{dt} \quad (\text{B.1})$$

$$I_t = nFV \frac{dc}{dt} \quad (\text{B.2})$$

Si se supone que el proceso está controlado por la difusión de la sustancia hacia el electrodo y considerando que:

$$j_L = nF \frac{D_0}{\delta} c \quad (\text{B.3})$$

donde D_0 es el coeficiente de difusión y δ capa límite de difusión; la ecuación anterior permite escribir:

$$I_t = nFA \frac{D}{\delta} c \quad (\text{B.4})$$

donde A es el área del electrodo. Al igualar esta expresión con la ecuación (B.2) se obtiene:

$$\frac{dc}{c} = -\frac{AD}{V\delta} dt \quad (\text{B.5})$$

donde el signo menos es debido a que la concentración disminuye con el tiempo. Por integración de esta ecuación entre los tiempos cero y t resulta:

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{AD}{V\delta} t\right) \quad (\text{B.6})$$

donde c_0 es la concentración inicial. Como la corriente es proporcional a la concentración, según la ecuación (B.4) se puede escribir:

$$I_t = I_0 \exp\left(-\frac{AD}{V\delta} t\right) \quad (\text{B.7})$$

Como la carga Q a tiempos grandes puede tomar el valor de $I_0 V \delta / AD$. La carga transferida desde el comienzo del proceso hasta un tiempo determinado viene dado por la siguiente ecuación:

$$Q = \int_0^t I_t dt \quad (\text{B.8})$$

Considerando que para métodos potenciodinámicos, como la voltamperometría cíclica existe una relación dE/dt la ecuación anterior queda:

$$Q = \int_{E_1}^{E_2} IdE \quad (\text{B.9})$$

misma que se utilizó para el análisis de cargas mostrado en el tema 3.3.

ANEXO C

CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

B.1 Estado de Difusión no estacionaria.

El coeficiente de difusión es calculado a partir de los transitorios obtenidos de la técnica cronoamperométrica en estado de difusión no estacionaria (datos de densidad de corriente tiempo) obtenidos a partir del potencial donde se lleva a cabo el transporte de masa limitado por difusión, es decir donde la densidad de corriente ya no cambia conforme el potencial sea más negativo. Para un electrodo plano, el transporte de especies se produce por difusión lineal y en una sola dimensión, por lo que el coeficiente de difusión se calcula a partir de la ecuación de Cottrell (ecuación 1.11)

$$I_L = \frac{nFAD^{1/2}C}{(\pi t)^{1/2}} \quad (C.1)$$

donde I_L es la corriente límite de difusión (A, mA), n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A es el área de trabajo (cm^2), C es la concentración (mol/cm^3), t es el tiempo (s), y D el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$).

El cálculo del coeficiente de difusión se realiza considerando que la ecuación tiende a comportarse como la ecuación de una línea recta de la forma:

$$y = mx + b \quad (C.2)$$

donde:

$$y = I$$
$$x = t^{-1/2}$$

y por lo tanto:

$$m = nFAD^{1/2}C\pi^{-1/2} \quad (C.3)$$

Despejando el coeficiente de difusión D se obtiene:

$$D = \left(\frac{m\pi^{1/2}}{nFAC} \right)^2 \quad (C.4)$$

Por lo que al graficar los datos de la densidad contra el recíproco de la raíz cuadrada del tiempo de los transitorios obtenidos mediante la técnica potencioestática (en estado de difusión no estacionaria) a un potencial donde el transporte de masa se encuentra limitado por difusión, se obtiene el valor de la pendiente m , mismo que se sustituye en la ecuación anterior.

B.2 Estado de Difusión estacionaria.

El coeficiente de difusión es calculado a partir de los transitorios obtenidos de la técnica cronoamperométrica en estado de difusión estacionaria donde se selecciona el potencial en el cual se está limitado por la difusión de la especie; este potencial se mantiene constante durante un cierto intervalo de tiempo variando únicamente la velocidad de rotación.

La corriente en el electrodo de disco rotatorio se puede establecer a partir del gradiente de concentración en la interfase. Cuando la concentración de la especie

sobre el electrodo es igual a cero, la corriente toma su valor máximo y corresponde a la corriente límite que viene dada por la ecuación de Levich (ecuación 1.18):

$$I_L = 0.620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}Cw^{1/2} \quad (C.5)$$

donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A es el área de contacto (cm^2), D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C es la concentración (mol cm^{-3}), ν es la viscosidad cinemática de la solución (para el caso en particular el valor es de 0.017 cp ya que la solución es muy diluida y la se manejó a temperatura ambiente) y w es la velocidad angular de rotación (s^{-1}). Dicha ecuación considera la transferencia de masa de la especie como difusión convectiva.

El cálculo del coeficiente de difusión se realiza considerando que la ecuación también tiende a comportarse como la ecuación de una línea recta, pero en este caso:

$$y = I_L$$

$$x = w^{1/2}$$

y por lo tanto:

$$m = 0.620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C \quad (C.6)$$

Despejando el coeficiente de difusión D se obtiene:

$$D = \left(\frac{m \nu^{1/6}}{0.620 nFA C} \right)^{3/2} \quad (C.7)$$

Por lo que al graficar los datos de la densidad de corriente contra la raíz cuadrada de las velocidades de rotación para un potencial dado, donde la reacción se encuentra limitada por la difusión de la especie, se obtiene el valor de la pendiente m , mismo que se sustituye en la ecuación anterior.

ANEXO D

DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE ELECTRONES QUE INTERVIENEN EN UN PROCESO DE REDUCCIÓN

El número de electrones que intervienen en el proceso de reducción de la especie puede ser calculado a partir de los transitorios obtenidos de la técnica cronoamperométrica en estado de difusión no estacionaria, los cuales se toman a partir de potenciales donde el transporte de masa no esté limitado por difusión, debido a que las leyes de Tafel (ecuaciones 1.26, 1.27 y 1.28) no contemplan el proceso de difusión en sus modelos matemáticos.

Considerando la ecuación principal:

$$\eta = a \pm b \log|i| \quad (D.1)$$

y graficando el sobrepotencial η vs el logaritmo de la corriente de los resultados obtenidos en la sección 3.4.1.1 se obtiene la siguiente gráfica:

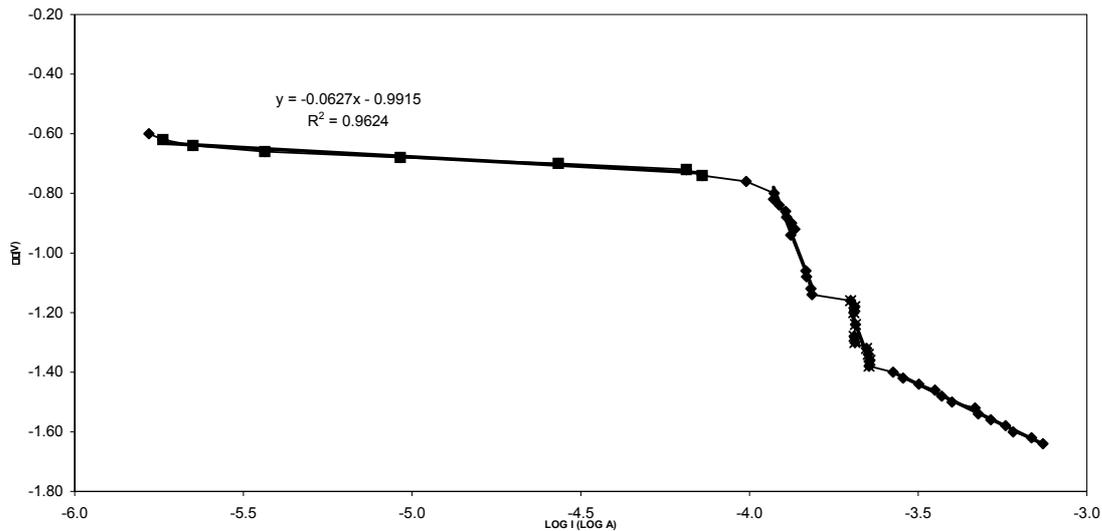


Figura D.1 Relación Log i Vs η

En la figura se puede observar que a sobrepotenciales, más negativos que -0.76 V, el proceso ya no es controlado por la difusión, ya que a partir de este punto la curva no presenta la forma lineal de la ecuación D.1, por lo que el cálculo se realiza en el intervalo de -0.60 a -0.76. Obteniendo una línea descrita por la siguiente expresión:

$$y = -0.0627x - 0.9915 \quad (D.2)$$

al compararla con la ecuación D.1. se observa que:

$$a = -0.9915$$

$$b = -0.0627$$

sustituyendo el último valor en la ecuación 1.30 se obtiene:

$$b = \frac{2.303RT}{\alpha z F} = -0.0627 \quad (D.3)$$

donde α es una constante (generalmente cercana a 0.5), z el número de electrones que intervienen en el proceso y R es la constante universal de los gases, T es la temperatura ($^{\circ}\text{K}$) y F es la constante de Faraday.

y despejando el número de electrones z , la expresión resultante es:

$$z = \left| -\frac{2.303RT}{-0.627\alpha F} \right| \quad (\text{D.4})$$

Se utiliza el valor absoluto de la expresión, debido a que el signo de z dependerá si es un proceso de reducción o de oxidación.

Al sustituir los valores correspondientes se obtiene:

$$z = 1.92$$

y por convención se utiliza un valor entero, para este caso $z=2$.

*There was a young lady named Bright,
who traveled much faster than light.
She departed one day in an Einstein way,
and returned on the previous night.*