

REPORTE PARCIAL S.I.P. 2008.

Propuesta: Estudio de membranas tipo espinela con aplicación al tratamiento de efluentes metalúrgicos con iones metálicos.

I. Descripción General de la propuesta.

Cuatro sistemas óxido tipo espinela son propuestos y se presentan como candidatos muchos trabajos principalmente motivados por su importancia tecnológica. En efecto, las ferritas de cobre consistentes de manganeso, níquel o cinc y algunos otros aditivos, pueden ser usados como electrodos conductores, tales como membranas porosas para la regeneración de baños de cromado agotados [1], y también como componentes electrotécnicos cuyas aplicaciones son transformadores e inductores, antenas que requieren alta magnetización de saturación, y resistividad eléctrica [2]. Estos trabajos han estado enfocados sobre la preparación de ferritas por el método convencional del procesamiento de cerámicos en atmósferas controladas, y en donde la presión de oxígeno es inferior a 1 atm.

El propósito de este trabajo es definir correctamente vía la termodinámica de base las condiciones de tratamiento térmico para la elaboración de cerámicos densos hechos de pura y estequiométrica fase de ferrita de cobre.

El proyecto tiene dos objetivos generales: 1) Definir vía la termodinámica de la elaboración, las condiciones para la síntesis de óxidos dobles tipo espinela por medio de procesos de sinterización, esto incluye una revisión crítica de los datos termodinámicos disponibles con el objeto de definir la estabilidad de los óxidos CuFe_2O_4 , CaAl_2O_4 , ZnFe_2O_4 , MnAl_2O_4 bajo diversas atmósferas consistentes de aire y a temperatura elevada, por medio del conocimiento de diagramas de fase para el sistema Cu-Fe-O, Ca-Al-O, Zn-Fe-O, Mn-Al-O y sus correspondientes entalpías libres de formación de los óxidos involucrados en función de la temperatura.

Por otro lado y enseguida la aplicación de los cuatro diferentes sistemas como membranas. Esta parte concierne a la aplicación de los cuatro sistemas como electrodos membrana de separación lo cual viene de la necesidad de separar unas especies químicas de otras con el objetivo final de recuperarlas, analizarlas o seleccionarlas para que participen en una reacción química.

Algunos ejemplos clásicos son: la purificación de los productos fabricados en un proceso productivo que deben separarse de otros subproductos de reacción y de los reactivos iniciales; la recuperación de agentes catalizadores de alto valor añadido o bien la eliminación selectiva de contaminantes tóxicos i.e. ion cromo VI.

Los procesos que utilizan membranas son teóricamente simples ya que idealmente solo incluyen dos fluidos (fase de alimentación y fase de recuperación o permeato) y un elemento separador (membrana).

Objetivos

Las investigaciones a recoger en este proyecto tienen como finalidad última el desarrollo de nuevas membranas con propiedades mejoradas que permitan llevar a cabo aplicaciones de interés

como el transporte selectivo de iones metálicos, purificación de soluciones o el soporte de catalizadores.

De manera más concreta, los objetivos pueden resumirse de la manera siguiente:

1. Desarrollo de membranas consistentes de óxidos metálicos, que sean reactivas, porosos del orden de 0.1-1 micrómetros.
2. Caracterización morfológica de las membranas utilizando técnicas microscópicas complementarias y estudio de su influencia de dicha morfología y porosidad en el transporte facilitado.
3. Caracterización físico química, morfológica y electroquímica de los materiales oxido tipo espinela.
4. Descripción del transporte de iones y procesos de oxido reducción, en función de parámetros cinéticos y termodinámicos para conseguir una cierta capacidad de predicción a través de un modelo empírico.
5. Implementar el dispositivo experimental para efectuar pruebas de oxidación de ion Cromo III a ion cromo VI utilizando los sistemas CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 como electrodos membranas.
6. Implementar el dispositivo experimental para la reducción de ion cromo VI a ion cromo III como electrodos membranas.

II. Metodología I. Análisis Termodinámico

El método de trabajo consiste en inicio de realizar una revisión de los datos disponibles con el fin de efectuar cálculos termodinámicos que conduzcan a establecer la estabilidad de la fase espinela bajo condiciones de presión (1 atm aire o bien Argón) y Temperatura elevada. La forma de realizar el análisis es a continuación presentado a manera de ejemplo.

Termodinámica de la elaboración del oxido tipo espinela CuFe_2O_4 .

La variancia o los grados de libertad (v) devienen un factor interesante a fin de poder definir las condiciones de elaboración, en un sistema ternario Cu – Fe –O, el equilibrio cuasi-binario CuO- Fe_2O_3 donde se produce la espinela CuFe_2O_4 tiene un valor de v estimado a partir de la relación emblemática de la regla de las fases de Gibbs:

$$v = c - \varphi + 2 = 3 \quad (1)$$

Donde v ; es la varianza o los grados de libertad el número 2 asocia normalmente a la presión y la temperatura. φ ; numero de fases presentes al equilibrio.

Y el experimentador puede fijar aun 3 condiciones: una condición es la temperatura. la segunda. la composición del sólido y la tercera es presión parcial de oxígeno. Esta última no es directamente conocida dentro del dominio estequiométrico restringido para la formación de CuFe_2O_4 .

La aproximación del comportamiento hacia el equilibrio termodinámico de un metal o un oxido sometido a una atmósfera gas reactiva como el aire y a temperatura elevada, con la formación de un sólido puede ser tratada completamente de forma analítica. Sin embargo el uso

de diagramas confiere para este caso un carácter a la vez sintético y concreto y que presenta bastante utilidad. Los diagramas comúnmente utilizados para la elaboración de materiales pueden estar clasificados en dos categorías:

- Diagramas de dominios de existencia. temperatura-composición (Diagramas binarios y ternarios clásicos) o presión-temperatura (diagramas de existencia de fases condensadas).
- Los diagramas de entalpía libre. relacionados a un mol de oxígeno (Diagramas de Ellingham).

Diagrama de dominio de existencia – Diagrama Ternario Fe-Cu-O.

Se dispone de numerosas secciones isotérmicas en las cuales los óxidos binarios-oxígeno. La figura 1 representa el diagrama para el sistema Cu-Fe-O a 800°C [3]. Siete óxidos estables pueden ser identificados: CuO (Teorite). Fe₂O₃ (hematita). Fe₃O₄ (Magnetita). Cu₂O (Cuprita). Fe_{0.95}O (Wustita) formando una solución sólida. Dos óxidos dobles. uno CuFeO₂ (Delafossita). y un segundo de estructura espinela CuFe₂O₄.

La utilización del diagrama es en general insuficiente. Sin embargo las informaciones que han sido obtenidas, asociadas a la identificación de las diferentes fases en particular el óxido doble CuFe₂O₄, efectivamente presente y en forma estable, permite obtener a partir del diagrama ternario las composiciones consistentes en CuO y Fe₃O₄ necesarias para la formación del óxido con estructura espinela.

Se propone elaborar el óxido doble tipo espinela CuFe₂O₄. Las condiciones para el tratamiento térmico de sinterizado deben ser estimadas a partir de diagramas de fases como el que es presentado en la figura 1, por otro lado, la referencia [3], proporciona un segundo diagrama de estabilidad log P_{O_2} en función de la temperatura, figura 2, este diagrama presenta seis diferentes óxidos dobles tipo espinela presentes bajo condiciones específicas de presión de oxígeno (P_{O_2}) y temperatura, teniendo particular interés en CuFe₂O₄. A partir del diagrama Log P_{O_2} en función de la temperatura, se puede deducir que este óxido doble es estable dentro de los intervalos de presión de oxígeno y temperatura: 800°C-1200°C y 0.01 atm - 1 atm, respectivamente.

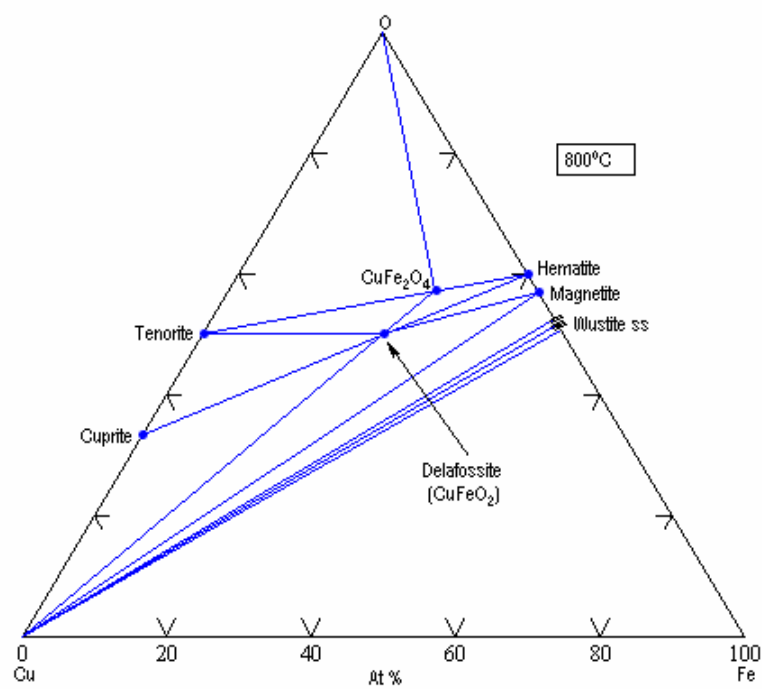


Figura 1. Diagrama Binario-Oxigeno Cu-Fe-O a 800°C.

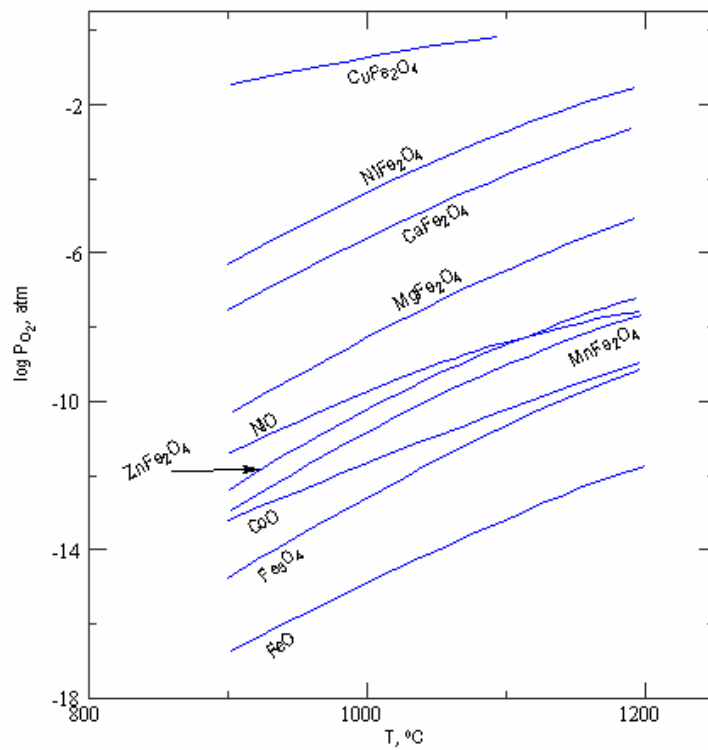


Figura 2. Dominios de existencia de óxidos dobles tipo espinela. Particular interés en el óxido CuFe_2O_4 .

Análisis de Diagramas Entalpía libre en función de la Temperatura. (Diagrama de Ellingham).

Cuando se realizan cálculos termodinámicos. Uno de los principales problemas es de disponer rápidamente de la información pertinente para realizarlos además debe ser una información segura y fácil de obtener.

El interés de establecer vía la termodinámica de equilibrio las fases estables conociendo el valor de la entalpía libre estándar (ΔG°) de los compuestos involucrados en la formación de la espinela.

Revisando las ecuaciones termodinámicas, estas se pueden agrupar en forma grafica, con la condición de que sean reacciones del mismo tipo. Específicamente, se analizan las reacciones de oxidación (2 a 4) y con ello es posible generar un diagrama ΔG^0 en función de la temperatura.

Para la metodología de construcción del diagrama de Ellingham se usarán datos termodinámicos presentados en la tabla 1.

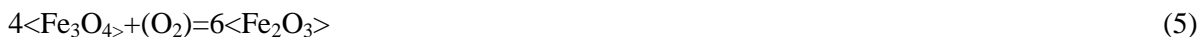


TABLA 1. ENTALPÍAS LIBRES ESTÁNDAR DE REACCIÓN ΔG_T° .

Formación	Intervalo de Temperatura (K)	$\Delta G_T^\circ = A + B \ln T + CT$ (kJ mol ⁻¹)			Ref.
		A	B	C	
$\langle\text{Cu}\rangle + 1/2(\text{O}_2) \rightarrow \langle\text{CuO}\rangle$	298-1470	-157.67	0.0017	0.104	4
$2\langle\text{Cu}\rangle + 1/2(\text{O}_2) \rightarrow \langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$	298-1356	-171.46	0.0020	0.092	4
$2\langle\text{Fe}_3\text{O}_4\rangle + 1/2(\text{O}_2) \rightarrow 3\langle\text{Fe}_2\text{O}_3\rangle$	298-1642	-249.95	-----	0.140	5
$\langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2\langle\text{CuO}\rangle$	298-1300	-146.23	-0.025	0.214	5

Para que todos los datos relativos a un grupo de reacciones sean graficados en conjunto, deben caracterizarse por un aspecto en común, en el caso, ese aspecto es que todas las reacciones deben estar en base a una mol de oxígeno.

La explicación es la siguiente, sea una reacción de oxidación de un metal o un óxido:



Tanto M como MO_2 deben ser sólidos o líquidos y en ese caso:

$$\Delta G_T^0 = -T \ln k = -RT \ln \frac{a_{MO_2}}{a_M P_{O_2}} = -RT \ln \frac{1}{P_{O_2}} = RT \ln P_{O_2} \quad (9)$$

Es decir el cambio de energía libre de Gibbs estándar es sólo una función de la cantidad de oxígeno que interviene en la reacción.

Por otro lado la ecuación de ΔG° es una línea, puesto que:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (10)$$

en donde:

ΔH° es la intersección con el eje de las abscisas.

ΔS° es la pendiente.

Los óxidos de las reacciones (2) a (4) están en su estado estándar su actividad será igual a la unidad por lo que la constante de equilibrio contendrá:

$$K = \frac{a_{CuO}}{a_{Cu}^2 (P_{O_2})} = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (11)$$

$$K = \frac{a_{Fe_2O_3}^6}{a_{Fe_3O_4}^4 (P_{O_2})} = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (12)$$

El valor de ΔG_T° para la formación de la espinela $CuFe_2O_4$ de la reacción (5) a partir de las composiciones de partida consistentes en CuO y Fe_2O_3 en su estado estándar es obtenido directamente de la tabla de datos termodinámicos de Barin [6] para una temperatura determinada. O bien deducido indirectamente a partir del conocimiento de las propiedades termodinámicas de la entalpía de formación estándar, entropía de formación estándar y capacidad calorífica de los compuestos involucrados. mediante el uso de la expresión:

$$\Delta G_T^\circ = [|\Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ|]_{\text{productos}} - [|\Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ|]_{\text{reactivos}} \quad (14)$$

Donde ΔH_T° es el cambio de entalpía de los productos o reactivos. ΔS_T° es el cambio de entropía de los productos o reactivos ambas a una temperatura determinada T.

El uso de la expresión (9) involucra integrar los valores de Cp por medio de:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (15)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} \quad (16)$$

Resultados y discusión.

Los valores de la entalpía libre estándar a una temperatura determinada (ΔG_T°) para las reacciones (2), (3), (4) y (5) son deducidos directamente de sus correspondientes ecuaciones de recta, figura 3, cuya forma obedece a $y=mx+b$. Siendo: $y= \Delta G_T^\circ$. $m=\Delta S_T^\circ$. $x=T$. $b=\Delta H_T^\circ$.

Dos equilibrios son interesantes para el interés de elaborar la espinela son observados desde la figura 3, aquellos que conciernen a:



Considerando que la composición de partida o inicial será consistente de una mezcla estequiométrica y equimolar $\text{CuO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$, el caso 1 puede ser revisado así:



La temperatura de disociación de este óxido férrico bajo 1 atm de oxígeno se determina directamente sobre el diagrama, en la intersección de la recta correspondiente y el eje de las abscisas. Esta tiene un valor de 1500°C . Arriba de este valor de Temperatura, Fe_2O_3 no es estable bajo una presión parcial de oxígeno igual a 1 atm. Un efecto similar puede estimarse, en una atmósfera de oxígeno más débil, la temperatura de disociación deberá ser inferior. Por ejemplo, bajo un gas inerte muy puro que ayude a fijar la presión de oxígeno en un orden de 10^{-6} atm, la temperatura de descomposición es vecina a 1000°C .

El caso 2, el CuO también incluido como uno de los compuestos de partida, su presión de disociación a 1300K, puede ser obtenida a partir del valor ΔG_T° , sea $-280.95 \text{ kJ mol}^{-1}$, se obtiene así, utilizando la ecuación (9), una presión de disociación $p=5.16 \times 10^{-12}$ atm, esto significa que un valor de presión inferior al valor anterior, el CuO será reducido a Cu_2O .

El análisis anterior indica los límites para la elaboración de CuFe_2O_4 , a priori la atmósfera netamente aire es favorable, sin algún requerimiento suplementario en cuanto al uso de gases inertes, segundo la temperatura es fija en un valor no mayor a 1300K, límite de reducción de CuO .

Por último, la gráfica ΔG_T° de formación para los óxidos individuales y para la espinela señala que la espinela será el producto más estable, ΔG_f° , más negativo. Se considera que los límites de temperatura se encuentran en el intervalo de 1000 y 1400K.

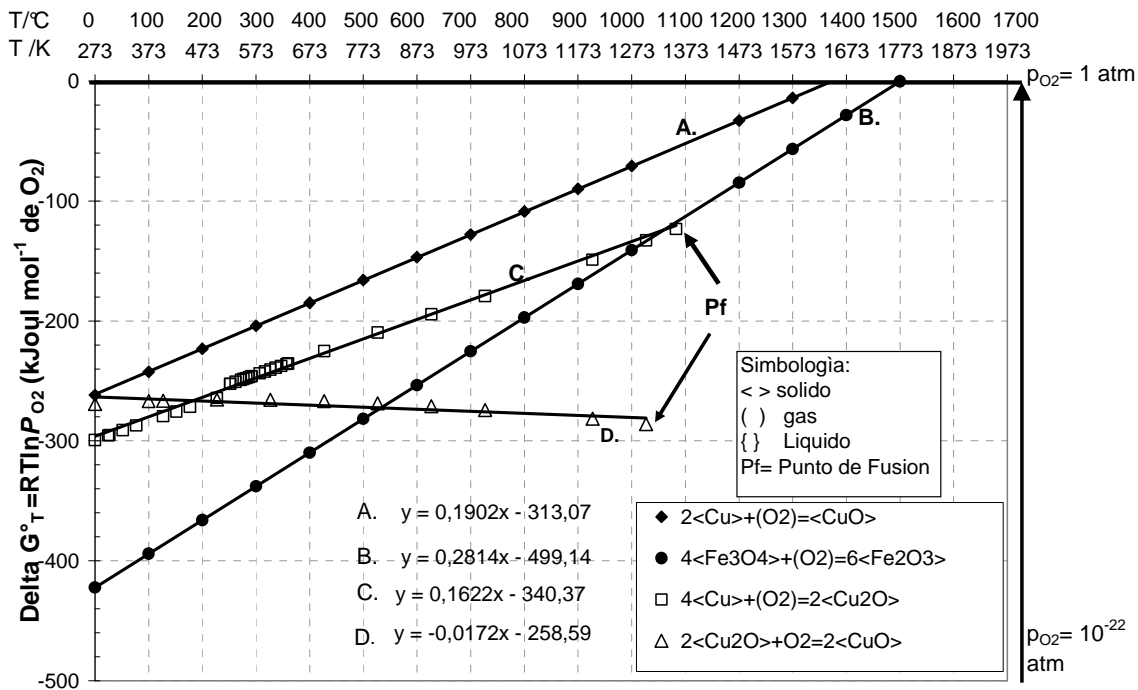


Figura 3. Diagrama de Ellingham calculado para los óxidos metálicos CuO, Cu₂O, Fe₂O₃.

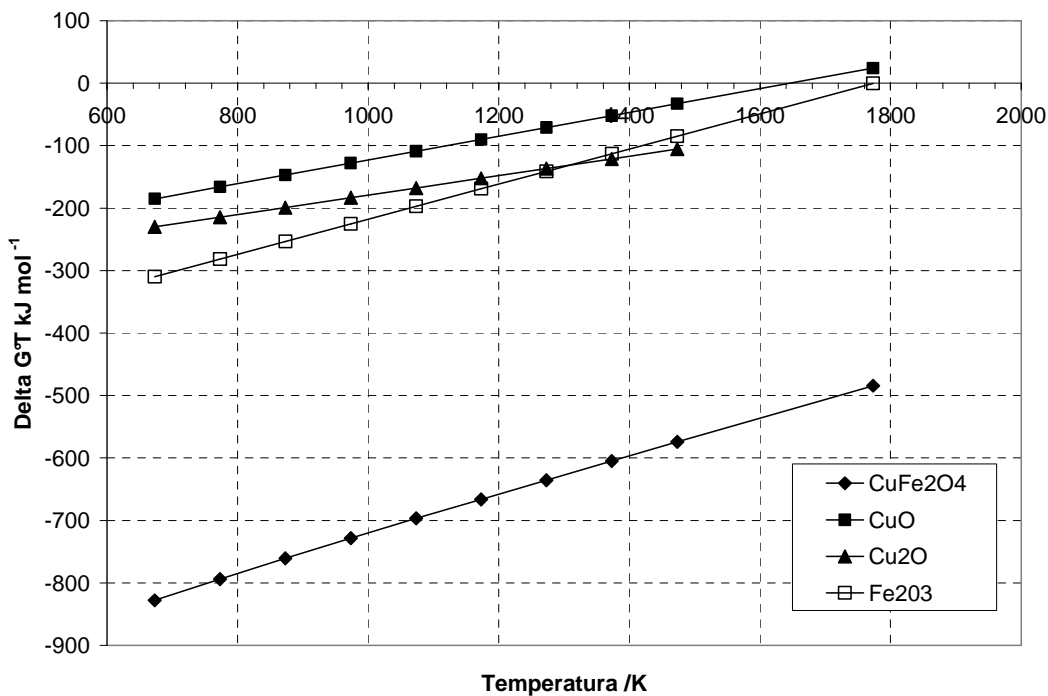


Figura 4. Gráfica ΔG_r° en función de la temperatura para la formación de la espinela.

Resumen.

En este trabajo se estudió desde un enfoque electroquímico y termodinámico la reducción de Cr VI a Cr III por medio de electrolisis y se presenta como otra alternativa de las ya existentes, para ayudar a resolver los problemas de salud y obtención del cromo con el fin de proponer un método sencillo en operación que aporte grandes resultados para el tratamiento de Cr VI en aguas residuales. Utilizando una celda electrolítica con la cual se logra la reducción y está constituida por electrodos de Hierro (Fe), que actúan como agentes reductores para una solución con Cr VI.

Palabras Clave: Electrolisis, electroquímico, termodinámico, reducción y agente reductor.

Reduction of Chromium VI to Cr III makes use of oxide spinel and Fe electrodes.**Abstract.**

In this work has been studied since a electrochemical and thermodynamic focus the Cr VI to Cr III reduction by means of electrolysis and it is show up like another alternative of them right now existent, to help to solve the problems of health and obtaining of the chrome with the aim of proposing a simple method in operation that contribute big results for Cr VI treatment in residual waters. Utilizing an electrolytic cell which it turns out well with the reduction and it is constitute from Iron electrodes (Fe), that they perform like reducing agents for a solution with Cr

Keywords: Electrolysis, electrochemical, thermodynamic, reduction and reducing agents.

1. Introducción.

México como un país que cuenta con una alta actividad industrial ha generado múltiples problemas al ambiente, resultado de la emisión de desechos industriales. Uno de los elementos que genera más problemas a la salud debido al frecuente uso por parte de la industria y que se ha vuelto indispensable debido a sus propiedades es el Cromo.

El cromo entra al aire, al agua y al suelo principalmente en las formas de cromo (III) y cromo (VI) como resultado de procesos industriales. Las medidas que se toman no son suficientes, en algunos casos solo se les aplica un tratamiento de neutralización y solamente en algunas industrias se tratan mediante métodos convencionales, los cuales se basan en la adición de productos químicos y agentes floculantes como por ejemplo el bisulfito de sodio y el sulfato ferroso (1)

2. Metodología Experimental.

2.1 Preparación de la solución.

Para preparar la solución problema, se utilizó un reactivo que tuviera Cromo VI en mayor proporción, en este trabajo se utilizó Dicromato de Potasio $K_2Cr_2O_7$ grado reactivo. Se fijó una concentración inicial de 100 ppm de Cr VI. La concentración se estableció de acuerdo a las posibilidades de lectura en el equipo de ultravioleta utilizado en el análisis químico.

2.2. Preparación de electrodos.

Los electrodos se obtuvieron a partir de un tramo de solera con una espesor de 0.3 cm y 2.54 cm de ancho, de la cual se requirieron 3 tramos de aproximadamente 20 cm de largo. Los electrodos fueron desbastados hasta lija de 600 de SIC. Fueron perforados en la parte superior, para el soporte en la celda y la conexión a la fuente de poder.

2.3. Montaje de celda.

Los electrodos son colocados sobre el reactor utilizando como soporte varillas de vidrio. Se conectan con alambre de cobre a la fuente de poder de tal forma que existan dos cátodos y un ánodo. El alambre que conecta al ánodo debe conectarse del lado positivo (rojo) de la fuente y se conectará al electrodo que se encuentra en medio de las láminas laterales. Para el caso del cátodo se conectará del lado negativo (negro) de la fuente y de ahí se divide en dos partes para conectar cada uno de los electrodos laterales.

La polaridad de los electrodos viene dada por el movimiento de los electrones a través de la celda electrolítica. En nuestra celda tenemos dos electrodos que cumplen la función de cátodo y solo uno de ellos la de ánodo. Este sistema está diseñado de esta forma para facilitar la entrada de los electrones a la solución por medio de los dos cátodos, de esta forma los cátodos tienen una mayor área de contacto con la solución, provocando con ello un mayor intercambio de electrones hacia la solución problema. En el ánodo la fuente de poder actúa como una bomba que toma los electrones para empujarlos hacia el cátodo. Fig. 1

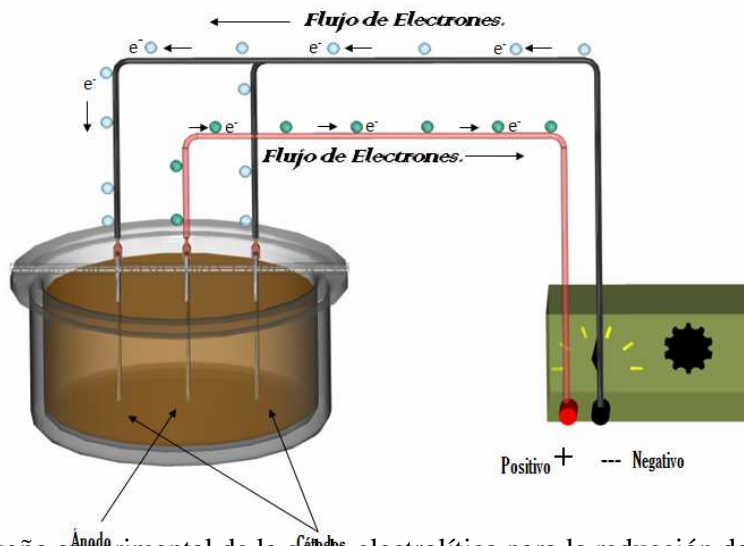


Fig. 1 Diseño experimental de la celda electrolítica para la reducción de Cromo VI donde se muestra el movimiento de los electrones a través de la celda.

2.4 Suministro de Voltaje.

El rango de voltaje aplicado fue de 5, 10 y 15 Volts y estuvo determinado de acuerdo a los intervalos de trabajo de la fuente de poder, mientras que el tiempo se determino a 8 horas (4).

3. Resultados.

Para la determinación del cromo valencia VI se utilizo un espectrofotómetro UV-Visible, utilizando el método de 1.5difenilcarbazida. Este método consiste en la reacción que se produce entre esta y los metales pesados dando colores azul-violeta-rojo, esta da una gran ventaja ya que puede obtener colores que no pueden confundirse con otros. Se tomaron muestras en intervalos de 30 min durante toda la prueba.

Durante el experimento puede verse desde el aspecto físico como el Cromo VI comienza a reducirse a Cromo III por medio de los colores presentes, en una primera instancia comienza la solución a contaminarse por el Fe liberado en el ánodo, sin embargo el color más importante que toma es el negro, un color correspondiente al cromo III.

De acuerdo a cálculos teóricos y resultados experimentales vemos que en la zona cercana al cátodo existe una reducción del ion cromato debido a que los dos cátodos liberan electrones a la solución.



El ánodo será la parte que nos proporcionara los electrones que llegaran al seno de la solución a través de un circuito externo arribando hasta los cátodos que la introducirán a la solución



También existe reducción en el seno de la solución, donde van a reaccionar el ion cromato, iones hidrogeno, iones hierro, de acuerdo con la siguiente ecuación



Las reacciones anteriores fueron establecidas tomando en cuenta el potencial tomado de literatura.

En cada una de los experimentos se obtuvo la reducción de cromo VI, sin embargo el porcentaje de remoción cambia en cada uno de ellos y varia directamente con el aumento del voltaje, Fig. 2.

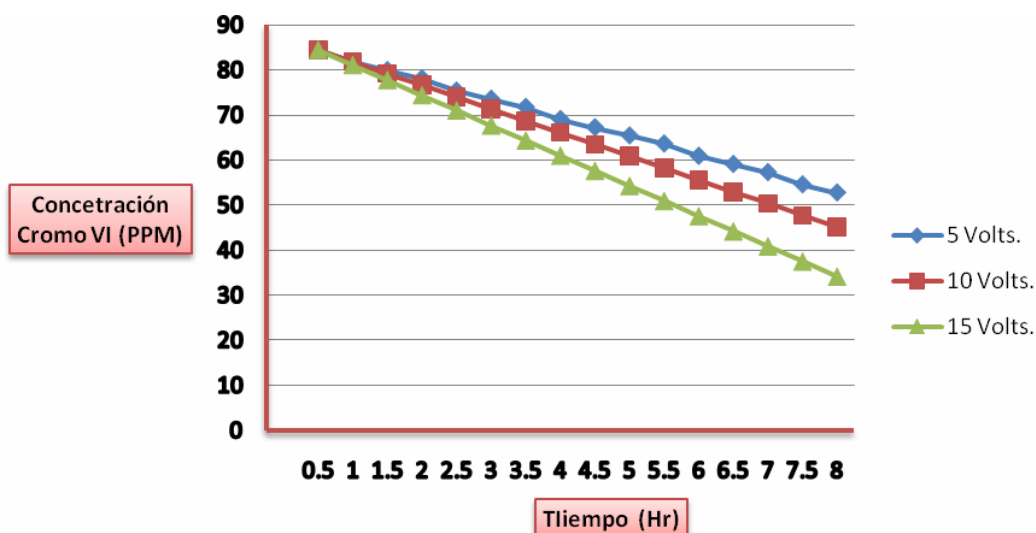


Fig.2. Variación de la concentración en función del tiempo.

4. Conclusiones.

El proceso electrolítico para la reducción de cromo utilizando electrodos de Fe, es un método relativamente económico que puede alcanzar una eficiencia buena con excelentes resultados. Sin embargo debe tomarse aun otros factores para poder llevarlo a una escala mayor. La parte primordial de este trabajo es sentar bases para un posterior desarrollo en investigación.

5. Bibliografía.

1. *Environmental exposure to Chromium compounds in the valley of León México.* Armienta-Hernández, M. y R. Rodríguez Castillo. 1995, Environmental Health Perspectives, Vol. 103, págs. 47- 51.
2. *Environmental exposure to Chromium compounds in the valley of León México.* Armienta-Hernández, M. y R. Rodríguez Castillo. 1995, Environmental Health Perspectives, Vol. 103, págs. 47- 51.
3. *Removal of hexavalent Chromium anions from solutions by pyrite fines.* Zouboulis, A.I., K.A. Kydros y K.A. Matis. 1995, Water Research, págs. 1755-1750.
4. **Chromium, World Health Organization.** Environmental Health Criteria No. 61. 1986.
5. **Cueronet.com.** Técnica del cuero. [En línea] [Citado el: 24 de Julio de 2008.] <http://www.cueronet.com/tecnica/balancecromo.htm>.
6. *Tecnología para la remoción de Cr (VI) de aguas y aguas residuales por medio de un proceso electroquímico.* Martínez Delgadillo Sergio, Miriam Rodríguez Rosales.

7. **SEMARNAP.** Nom-001-Ecol-1996. *Diario Oficial de la Federación.* 1997.
8. **Eckelfelder, W.** *Industrial Water pollution control. Environmental.* Tercera Edición. s.l. : McGraw Hill, 2000.
9. *Modeling an electrochemical process to remove (VI) from rinse water in a stirred reactor.* **Miriam Rodríguez, Ricardo Aguilar, Gabriel Soto y Sergio A. Martínez.** 2003, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* , págs. 371-376.
10. *Estandarización condiciones preliminares para la determinación.* **Romero, Cesar H., Pellerano, Roberto G., Acevedo, Hugo A., Vázquez, Francisco A.**
11. **Hugo L. Andrada, Benjamin E Bianchi.** *Cromado Electrolítico.* Cordoba : s.n., 2006.
12. **Rebollas.** *Manualillos para Moteros.* [En línea]
http://www.rebollas.es/ficheros/elcromadoelectrolitico_rebollas.pdf.
13. **Allen J. Bord, Larry R. Faulkner.** *Electrochemical Methods Fundamental and applications,* 1944. Edit. Wiley. 718 pags.

Conclusiones.

Un análisis similar con ayuda de programas de equilibrio químico complejo como la base de datos Fact-Sage puede ser utilizado a fin de evaluar los sistemas Cu-Fe-O, Ca-Al-O, Zn-Fe-O, Mn-Al-O.

Desde el punto de vista termodinámico, la elaboración de óxidos dobles tipo espinela requiere un profundo análisis acerca de cómo los óxidos simples que los constituyen se comportan a presión fija de O₂ y temperatura, el conocimiento de la presión de oxígeno, tomada como parámetro, sirve para establecer la atmósfera bajo la cual se realizara el tratamiento térmico de sinterizado.

SEGUNDA PARTE DEL PROYECTO (AÑO 2009)

III. Metodología II. Concepción y caracterización de los electrodos membrana.

Los sistemas, CuFe₂O₄, CaAl₂O₄, ZnFe₂O₄, MnAl₂O₄ requieren de condiciones de tratamiento térmico y elaboración bien definidas (lo que se busca en las primeras etapas de desarrollo de este proyecto), el conocimiento de la termodinámica de base tal como diagramas de fase, cálculos de equilibrio termodinámico aportan un conocimiento cercano para definir las composiciones en Cu, Mn (caso manganitas), Mn, Fe (caso ferritas) en las cuales estos sistemas son conductores iónicos.

Los materiales manganitas y ferritas serán preparados a partir de polvos CuO Fe_2O_3 (caso ferritas y MnO_2 Al_2O_3 (caso aluminatos). En el modo operatorio, técnicas comunes de preparación de cerámicos serán utilizadas: molienda alta energía (molino planetario) para las mezclas siguiendo condiciones de tiempo de molienda, relación de carga de bolas.

Pruebas de conducción eléctrica.

Los electrolitos sólidos basados en los sistemas manganitas y ferritas tendrán las dimensiones de 0.025 a 2 cm^2 y un espesor de 0.1 a 0.2 cm . La configuración propuesta es presentada en la figura 5 para las determinaciones por fuerza electromotriz (emf).

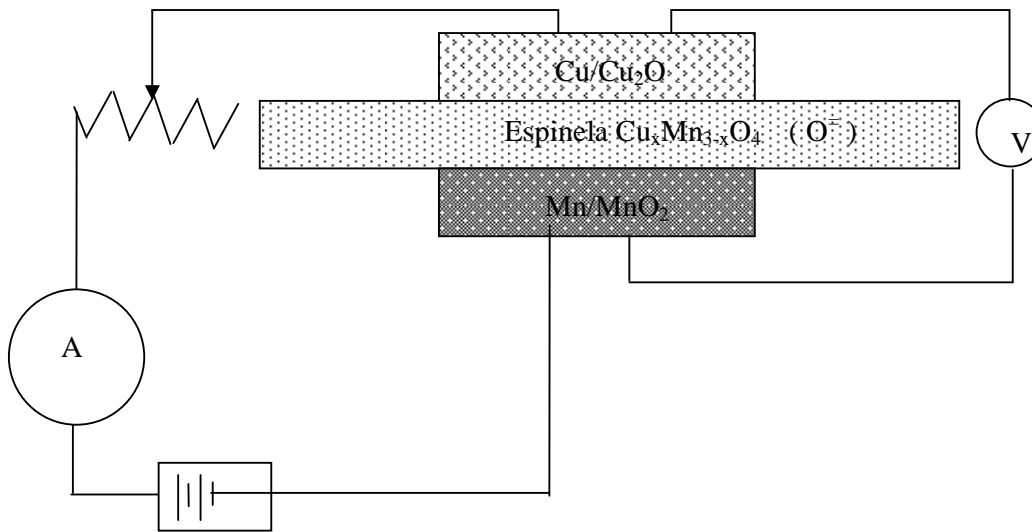


Fig 5. Esquema del dispositivo para determinaciones (emf).

El dispositivo experimental es introducido en un horno horizontal (1200°C max) y las pruebas de conducción serán realizadas bajo atmósferas aire e inerte (argon). Variando los niveles de fugacidad de oxígeno, el intervalo de corriente será de 50 a 10^{-3} mA . Proporcionada por una fuente de poder.

Las celdas galvanicas con electrolitos sólidos (en forma de óxidos) se han utilizado con éxito como sensores de oxígeno, los cuales son dispositivos capaces de determinar in situ la cantidad de oxígeno disuelto en metales líquidos y aleaciones. Los sensores consisten de un electrolito sólido un electrodo de referencia, y el electrodo en el cual se va a determinar el potencial de oxígeno. El electrodo de referencia puede ser aire, una mezcla de gases, o una mezcla bifásica M/MO. Uno de los objetivos de este proyecto está centrado en determinar el potencial de oxígeno en el electrolito sólido (ES) que son: $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Cu Fe}_2 \text{O}_4$, $\text{Mn}_x \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ la diferencia de potencial medida a diferentes temperaturas es un hecho inicial de la conducción iónica, para ello las determinaciones de potencial (emf) son esenciales para determinar la proporción de canales de carga iónica y electrónica en los electrolitos sólidos a elaborar,

esquemático en la figura 1. la cual presenta los electrodos M/MO/Electrolito sólido/M/MO. Los candidatos que proponemos como electrodos de referencia tendrán la configuración:

Mn, MnO₂ /ES/ Cu, Cu₂O (caso manganita de cobre)

Fe,Fe₂O₃/ ES/Cu, Cu₂O (caso ferrita de hierro)

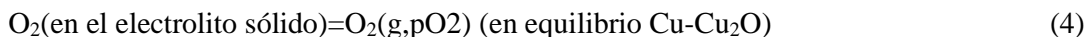
Mn, MnO₂/ ES/ Fe, Fe₂O₃. (caso ferrita de manganeso)

En el caso de manganita de cobre se utiliza un electrodo Mn, MnO₂ por su baja actividad de oxígeno que en comparación con Cu, Cu₂O. Fe,Fe₂O₃ se encuentra intermedio.

La figura 1 presenta el esquema del dispositivo que se va emplear para determinar el potencial de oxígeno en el electrolito sólido Cu_xMn_{3-x}O₄. La configuración de la celda electroquímica es señalada a continuación:

Mn, MnO₂ / Cu_xMn_{3-x}O₄ / Cu, Cu₂O

Las reacciones de celda son:



Aplicando la expresión [1] a la reacción 4 se obtiene:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{pO_2(\text{ref})}{pO_2(\text{en ES})} \quad (5)$$

El valor de z es igual a 4 ya que en la reacción participan dos átomos de oxígeno con 2 cargas negativas c/u. El potencial estándar E° será igual a cero ya que en ambos electrodos se tendría la misma especie química (O₂) en estado estándar. La ecuación 5 se convierte en:

$$E = - \frac{RT}{4F} \ln \frac{pO_2(\text{ref})}{pO_2(\text{en ES})} \quad (6)$$

Donde:

E es el voltaje medido entre los electrodos de referencia

R es la constante de los gases ideales (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T es la temperatura absoluta

F es la constante de Faraday (96487 J mol⁻¹ volt⁻¹).

$p_{O_2(\text{ref})}$ es el potencial oxígeno en el electrodo de referencia (cátodo).

p_{O_2} es el potencial de oxígeno en el electrolito sólido (ES).

Z es igual a 4 ya que en la reacción participan dos átomos de oxígeno con dos cargas c/u.

Para poder establecer la actividad del oxígeno dentro del electrolito sólido se emplea la siguiente reacción de disolución de oxígeno y su respectiva constante de equilibrio/

$\frac{1}{2} O_2 (g, 1atm) = O_{(ES)}$

$$K_O = \frac{a_o}{p_{O_2}^{1/2}} \quad (7)$$

Combinando las ecuaciones [6] y [7] se obtiene:

$$E = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}(ref) * (K_O)^2}{(a_o)^2} \quad (8)$$

Despejando la actividad de oxígeno resulta:

$$a_o = \exp \left(\frac{2EF}{RT} [p_{O_2}(ref)]^{1/2} (K_O) \right) \quad (9)$$

El valor K_O puede ser calculado a partir del cambio de energía libre $\Delta g^\circ = -117,110 - 3.39T J^7, 8$ Que se relaciona a K_O mediante:

$$\Delta g^\circ = -RT \ln K \quad (10)$$

El valor de $p_{O_2}(ref)$ se determina mediante la reacción de equilibrio entre Cu y Cu₂O:



En el equilibrio se tendrá:

$$\Delta g^\circ_{fCu_2O} = -RT \ln \left(\frac{a_{Cu_2O}}{a_{Cu}^2 * p_{O_2}(ref)^{1/2}} \right) \quad (12)$$

Como el Cu y el Cu₂O son puros tendrán actividades iguales a 1. Despejando finalmente la $p_{O_2}(ref)$ se obtiene:

$$p_{O_2}(ref) = \exp \left(\frac{2\Delta g^\circ_{fCu_2O}}{RT} \right) \quad (13)$$

El valor de la energía libre de formación de Cu₂O se puede conocer de tablas termodinámicas^{9,10} lo cual permitirá determinar el valor de la presión de oxígeno del electrodo de referencia con la ecuación 13, con el valor medido del potencial de celda se determinara el valor de la actividad de oxígeno en el electrolito sólido (**ES**) con la ecuación 9. El valor de la actividad de oxígeno debe aumentar en función de la temperatura y de la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo Mn, MnO₂ // Cu, Cu₂O respectivamente. Eventos que indican la conducción de ion oxígeno, las determinaciones deben ser conducidas bajo atmósfera de gas argon para propiciar la correcta determinación de la presión parcial p_{O_2} en el electrodo de referencia.

El proceso de generación de vacancias esta previsto lo cual abriría la posibilidad de que alguno de estos sistemas se comporte como conductor a temperatura ambiente. El fenómeno

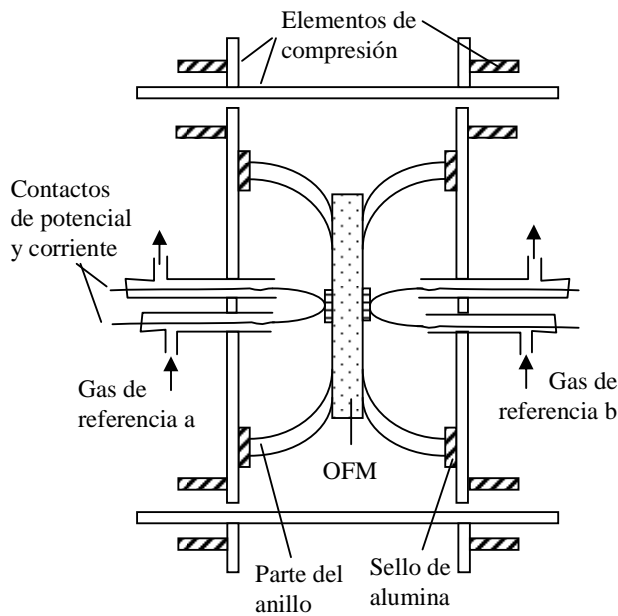
Fig 6. Dispositivo experimental para realizar pruebas E_{emf} 

Fig 7. Dispositivo experimental a implementar para realizar pruebas usando aire y gas nitrógeno humidificado como referencia

IV. Técnicas de caracterización.

En esta investigación se pretenden utilizar diversas técnicas

1. equipos de caracterización física y química.

- Equipo de espectroscopia absorción Atómica (Perkin Elmer 380) acoplado a horno de grafito. Este equipo trabaja con gases de: a) Acetileno (para análisis químico de la mayoría de los elementos **Cu, Fe**, Zn, Cd etc; b) Oxido Nitroso que solo para (**Mn**, V, Ti). Para análisis químico de elementos después de previa disolución de la muestra. El acoplamiento a horno de grafito proporciona un análisis preciso de la cantidad de los elementos de interés en nuestro caso Cu, Mn y Fe por que no habrá interferencia de la matriz en donde fue disuelta la muestra

espinela, queda abierta la posibilidad de trabajar sobre muestras sólidas. Necesario para análisis químico de las espinelas en cuanto a Cu, Fe, Mn. Los requerimientos aunque disponibles actualmente constan de al menos un cilindro de gas Acetileno, uno de Oxido Nitroso y uno mas de argon por año. El mantenimiento de este equipo debe estar previsto ya que la técnicas de caracterización químicas que son realizadas en el están acreditadas por la Entidad Mexicana de Acreditación EMA.

- Equipo de espectroscopia de ultravioleta. Util para cuantificar los iones metalicos Cr III y Cromoi VI en solución.
- Equipo de espectroscopia Infrarrojo por transformadas de Fourier. Caracterizaciones de este tipo así finas y para materiales inorgánicos incluidos estos sistemas oxido tipo espinelas no han sido suficientemente reportadas en la literatura tales como vibraciones M-O, vibraciones oxígeno absorbido, características de banda en efectos superficiales. Nosotros estamos interesados en reportar resultados a nivel interacciones metal- oxígeno (M-O) una vez preparada la espinela y después de las pruebas de conductividad eléctrica e iónica sobre todo en esta ultima habrá un aporte producto de la absorción de oxígeno.
- Equipo de digestión de muestras marca Falcon. Necesario para la disolución de muestras oxido tipo espinela bajo efecto de radiación microonda lo cual aporta la disolución de muestras en el menor tiempo posible sin necesidad de usar gran cantidad de ácidos y disolución por métodos convencionales que involucran gran cantidad de gases de calentamiento. Esencial para diluir las muestras previo al análisis químico por absorción atómica.
- Difracción de Rayos X (XRD determinaciones) serán realizadas en un difractometro siemens D501 para revisar la formación de la fase pura sean ferritas o manganitas según sea la elaboración y determinar los parámetros de malla correspondientes a las celdas unitarias.

Microscopio electrónico de barrido (Marca Jeol) equipo disponible dentro del departamento de Ingeniería Metalúrgica de la ESIQIE, este equipo permitirá determinar la naturaleza de las fases presentes, tipo y cuantificación de elementos presentes.

En el cuadro de investigación de este proyecto se va a utilizar la infraestructura disponible en el departamento de Ingeniería Metalúrgica del Instituto Politécnico Nacional que cuenta con los equipos necesarios para la elaboración y caracterización de los materiales espinela de manganitas y ferritas. Los recursos en infraestructuras disponibles ya mismas en el departamento de Ingeniería metalúrgica que serviran para emprender este proyecto peden ser clasificados en tres grupos:

2. equipos consagrados a la elaboración de los compuestos tipo espínela (Existentes en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica).
 - Equipo de Molienda alta energía -Molino Planetario- disponible en el departamento faltando solamente los cilindros de molienda cuatro requiere el

equipo en su capacidad máxima, dos serán necesarios para emprender este proyecto.

- Horno Horizontal Nabertherm (T Max 1200°C) puede y esta acoplada a dispositivos para trabajar a atmósferas controladas (Ar, CO/CO₂, N₂) importante al momento de la preparación de las espinelas.
- Muflas de laboratorio (2 unidades) cuya temperatura máxima de trabajo es 1200°C. importante para realizar la preparación de espinelas en atmosfera aire.
- Aditamentos de laboratorio, mortero en agata, espátulas, discos para pesada, balanzas analíticas (3 unidades).

V. Participantes:

Dr. Elías Rangel Salinas (Director Proyecto y proponente). Profesor Titular A. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química E Industrias Extractivas. Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

Dra. Elia Palacios Beas (Caracterización físico química de los materiales). Profesor Titular A. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química E Industrias Extractivas. Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

Dr. Alejandro Cruz Ramírez (Estudio Termodinámico y Análisis). Profesor Titular A. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química E Industrias Extractivas. Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

M. en C. Ángel de Jesús Morales Ramírez. (Caracterización fisicoquímica de efluentes con contenidos de Cr³⁺ y Cromo ⁶⁺. Profesor Titular A. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química E Industrias Extractivas. Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

Referencia Bibliográficas.

- 1 . Sánchez E; Mestre S; Pérez-Herranz V; García-Gabaldòn M; 2005. Síntesis de membranas cerámicas para la regeneración de baños de cromo agotados. *Cerámica y Vidrio*, **44**, 409-404.
- 2 . Corso S; Tailhandes P; Pasquet I ; Rousset A ; Laurent V ; Gabriel A ; Condolf C. 2004. Préparation Conditions of pure stoichiometric Ni_xFe_{3-x}O₄ bulk ceramics. *Solid State Sciences*, **6**, 791-798.
- 3 . ACerS-NIST, Phase Equilibra for Ceramics Program Data Base. (2005). The American Ceramic Society.
- 4 . Kelley K.K; Todd S.S; King E.G. 1954.U.S. Bureau of Mines, Bulletin 5059.

-
- 5 . Kubaschewski O; Evans L. 1985. Metallurgical Thermochemistry, 3rd Ed. Pergamon Press Ltd. London, 267-413.
- 6 . Barin I. 1989. Thermochemical Data of Pure Substances. Eds. Sauert F;Schultze-Rhonhof Ernst; She Sheng W. Verlagsgesellschaft, Federal Republic of Germany, 487.
- ⁷ A. Romero Serrano, Termodinamica Metalurgica y de Materiales, Apuntes Instituto Politecnico Nacional, secc . Modelos Termodinámicos de soluciones, 257-258.
- ⁸ Kubaschewski, O ;Alcock, C.B., Spencer, P.J. Materials Thermochemistry, 6th Edition. New York: Pergamon Press, 1993.
- ⁹ I. Barin, «Thermochemical Data of Pure Substances», Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York (1993).
- ¹⁰ NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, J. Phy. and Chem. Ref. Data, Monograph N° 9 (1998).