

UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

T  
2000  
M764  
C.2

DISOLUCION DE COBRE METALICO EN PRESENCIA DE  
COMPUESTOS DE VANADIO

1-318252  
GONZALO MONTES ATENAS



COMISION EXAMINADORA	CALIFICACIONES		FIRMA
	NOTA (n°)	(Letras)	
PROFESOR GUIA SR. TOMAS VARGAS :	6.5	seis coma cinco	<i>[Signature]</i>
PROFESOR CO-GUIA SR. MIGUEL HERRERA :	7.0	sete coma cero	<i>[Signature]</i>
PROFESOR INTEGRANTE SR. RAUL QUIJADA :	6,0	seis coma cero	<i>[Signature]</i>
NOTA FINAL			
EXAMEN DE TITULO :	6.5	seis coma cinco	<i>[Signature]</i>

MEMORIA PARA OPTAR AL TITULO DE  
INGENIERO CIVIL QUIMICO

SANTIAGO DE CHILE  
ABRIL 2000

995-7240

## RESUMEN

El cobre metálico (como chatarra) se disuelve actualmente con oxígeno en medio ácido. Múltiples inconvenientes relacionados con su baja solubilidad y lentitud en la cinética de oxidación hacen necesaria la búsqueda de nuevos oxidantes. En el presente trabajo se evalúa la utilización de un oxidante alternativo para la disolución de cobre, el ión  $VO^{2+}$ . Este ión tiene un potencial redox +0.36 V vs EHE, ligeramente positivo con respecto al par  $Cu^{2+}/Cu^0$  (0.34 V), y además tiene una alta solubilidad en soluciones de ácido sulfúrico. Los experimentos se efectuaron con cobre en polvo p.a. de Merck. Se realizaron experiencias de disolución de cobre con soluciones de  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  en el rango 0.001M a 2M, con concentración de  $H_2SO_4$  en el rango 1-2M tanto en condiciones anóxicas como aireadas. Todas las experiencias de laboratorio fueron realizadas en forma isotérmica a 30°C.

Los experimentos de disolución de cobre en condiciones anóxicas se efectuaron en frascos sellados conteniendo soluciones de vanadilo previamente desaireadas con nitrógeno. Se tomaron muestras en el tiempo para determinar la acidez por valoración con solución 1N NaOH y la concentración de cobre por absorción atómica. En un caso también se efectuaron mediciones espectrofotométricas para determinar las concentraciones de las especies de vanadio II y IV en el tiempo. Para tal efecto se realizaron barridos de longitudes de onda entre 400 y 900 nm. en medio desaireado relativas a estas especies induciendo las concentraciones de ellas por la ecuación de Lambert Beer.

Los experimentos de disolución de cobre en presencia de oxígeno (aire) se efectuaron en frascos sellados conectados a un respirómetro que permitió monitorear el consumo de oxígeno. Se midió la concentración de cobre en solución mediante absorción atómica.

Se demostró que, en experimentos en ausencia de oxígeno, el ión vanadilo ( $VO^{2+}$ ) se comporta como un buen oxidante de cobre metálico, lo que permite una rápida disolución del metal. Se observó que la estequiometría de la reacción varía con la concentración inicial de vanadilo. Para soluciones con 0.5 gr/lit de vanadilo se obtuvo 3 gr Cu/gr  $VO^{2+}$  y para soluciones con 0.05 gr/lit, se obtuvo 2 gr Cu/gr  $VO^{2+}$ . Se observó, además, en base al análisis espectrofotométrico de la solución lixivante, que hay formación de  $V^{2+}$  en solución lo que indica que una fracción del cobre es oxidado sólo a cuproso por oxidación con  $V^{3+}$ .

En las experiencias realizadas en presencia de oxígeno se determinó que la disolución de cobre está en directa relación con el oxígeno consumido. La velocidad de disolución aumenta con la concentración de vanadilo y se puede representar por la

ecuación: 
$$\frac{1}{m_{Cu}} \frac{d[Cu]_{TOTAL}}{dt} = 2.59 * 10^{-3} [VO^{2+}]^{0.128}$$

Estos resultados indican que la presencia de  $VO^{2+}$  cataliza la utilización de oxígeno como agente oxidante del cobre metálico.

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar debo dar las gracias a los profesores de comisión del presente trabajo por haber hecho posible su realización.

Debo dar las gracias a mis padres por haberme apoyado en los momentos gratos como en los adversos. Especialmente gracias a mi padre por los consejos para que esta memoria se llevara a cabo de mejor manera.

Gracias a mi compañero y colega Andrés Soto por haberme brindado su ayuda en la parte relacionada con el estudio experimental. Muchas gracias al Sr. Miguel López por su dedicación y contribución en el llevar a punto las gráficas presentes en este trabajo.

Debo dar gracias a la señora Inés Godoy, por su apoyo brindado en el laboratorio explicándome claramente las técnicas y equipos de los cuales disponía y a los señores Angel Sanhueza, Gabriel Meruane y Hector Jordan, compañeros de laboratorio, por los consejos y las extensas discusiones realizadas en torno al tema que me ayudaron a poner especial énfasis en algunas temáticas específicas.

No puedo dejar de agradecer al señor Raúl Córdoba y a los maestros pertenecientes al Departamento de Ingeniería Química por la ayuda prestada al surtir del material específico requerido para trabajos experimentales necesarios para que los resultados fuesen correctamente obtenidos.

Muchas gracias a todos los profesores de carrera, en particular al Dr. Miguel Herrera, por haber confiado en mi como alumno y Dr. Leandro Herrera, por haberme enseñado lo que tiene que ver con el carácter que debe tener un ingeniero de esta facultad. Finalmente, muchas gracias al Dr. Roberto Acevedo, por su paciencia y todas sus enseñanzas y sabios consejos que no olvidaré.

*A MIS PADRES, POR EL  
APOYO INCONDICIONAL*

## INDICE:

Tema	N° de Página
I Introducción	1
II Antecedentes	2
III. Reactivos y Métodos	7
III.1 Reactivos	7
III.2 Métodos Experimentales	7
III.2.1 Mediciones Electroquímicas	7
III.2.2 Disolución de Cobre: Parámetros Cinéticos y Estequiométricos	9
III.2.3 Estudio de los estados de oxidación de Vanadio	11
IV. Resultados	13
IV.1 Voltametría Cíclica	13
IV.2 Experiencias de disolución de cobre	23
IV.3 Estudio de los estados de oxidación de Vanadio	32
V. Discusión	37
VI. Conclusiones	49
Referencias	50
ANEXO 1: Absorbancia	53
ANEXO 2: Fundamentos Experimentales	54

## I. Introducción :

El cobre metálico puede ser disuelto en soluciones ácidas en presencia de oxidantes como oxígeno molecular o ión férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Dada la baja solubilidad del oxígeno en soluciones acuosas, la cinética de disolución de cobre con este oxidante es lenta. Por otra parte, la cinética de disolución del cobre con ión férrico es mejor en el aspecto cinético, pero la regeneración de este ión por oxidación es limitante.

La optimización del proceso de disolución a nivel industrial lleva a la búsqueda de nuevas especies que actúen como oxidantes y satisfagan nuevos requerimientos.

Existen otros posibles oxidantes que pueden ser interesantes de analizar. En este trabajo se estudia la disolución de cobre metálico con vanadilo, ( $\text{VO}^{2+}$ ), que corresponde a la especie de vanadio en su estado (IV) en solución. Como se aprecia en la Figura 1, el potencial del par redox  $\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}$  tiene un valor de +0.36 [V] que está sobre el potencial asociado a la disolución de cobre,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ , 0.34 [V]. Luego desde un punto de vista termodinámico es adecuada la especie de vanadilo para el proceso de disolución de cobre.

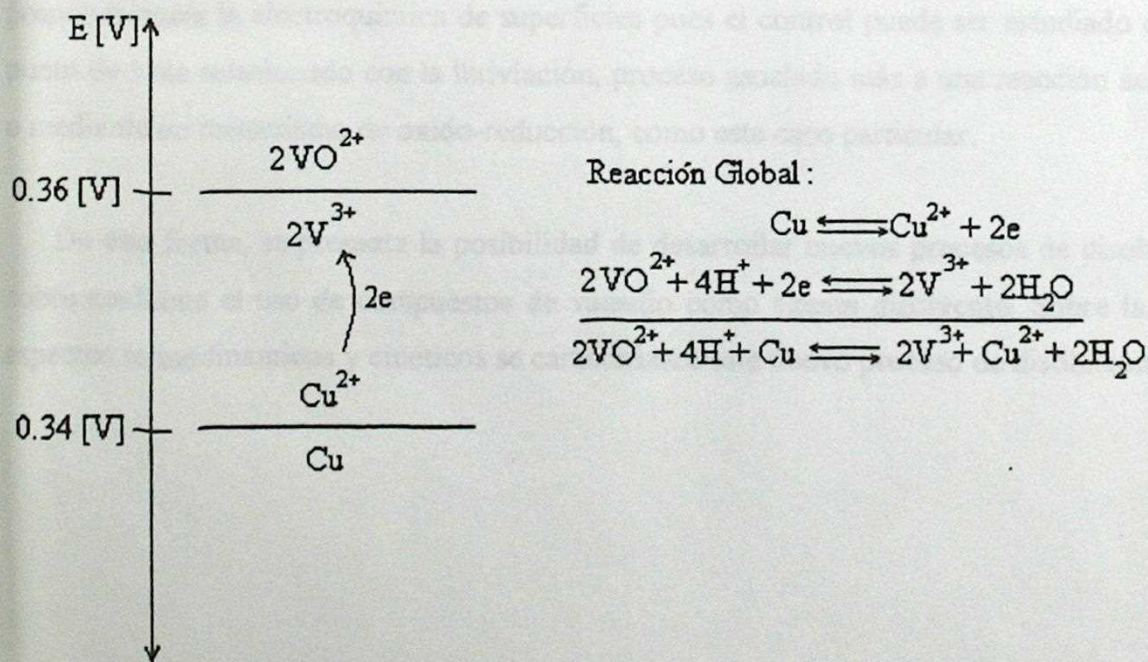


Figura 1: Diagrama preliminar de reacción de disolución de cobre por vanadilo.

## II. Antecedentes:

La disolución de metales es una práctica bastante utilizada en la industria en el caso de metales como cobre y níquel. En el caso particular de estos metales, el agente oxidante utilizado es el oxígeno y la reacción es efectuada tanto en medios ácidos como a complejantes, por ejemplo soluciones de amoníaco para el caso de cobre y níquel. En el presente trabajo el agente oxidante es un compuesto de vanadilo y el medio es ácido sulfúrico que no se caracteriza por formar complejos en solución.

Numerosos trabajos relacionados con el estudio del vanadio y sus compuestos en solución acuosa han sido realizados desde el año 1966. La mayoría de ellos tienen su base en la gama de complejos que se pueden formar. De ahí que los estudios básicos han tenido como objetivo la adquisición de datos relativos a los múltiples estados de oxidación.

La principal dificultad que se encuentra en el ámbito de la disolución está relacionada con la selectividad del oxidante frente a la especie a disolver. Aquí tiene especial preponderancia la electroquímica de superficies pues el control puede ser estudiado desde un punto de vista relacionado con la lixiviación, proceso asociado más a una reacción ácido-base o mediante un mecanismo de oxido-reducción, como este caso particular.

De esta forma, se presenta la posibilidad de desarrollar nuevos procesos de disolución de cobre mediante el uso de compuestos de vanadio como agente disolvente. Sobre la base de aspectos termodinámicos y cinéticos se caracterizará este nuevo proceso de disolución.

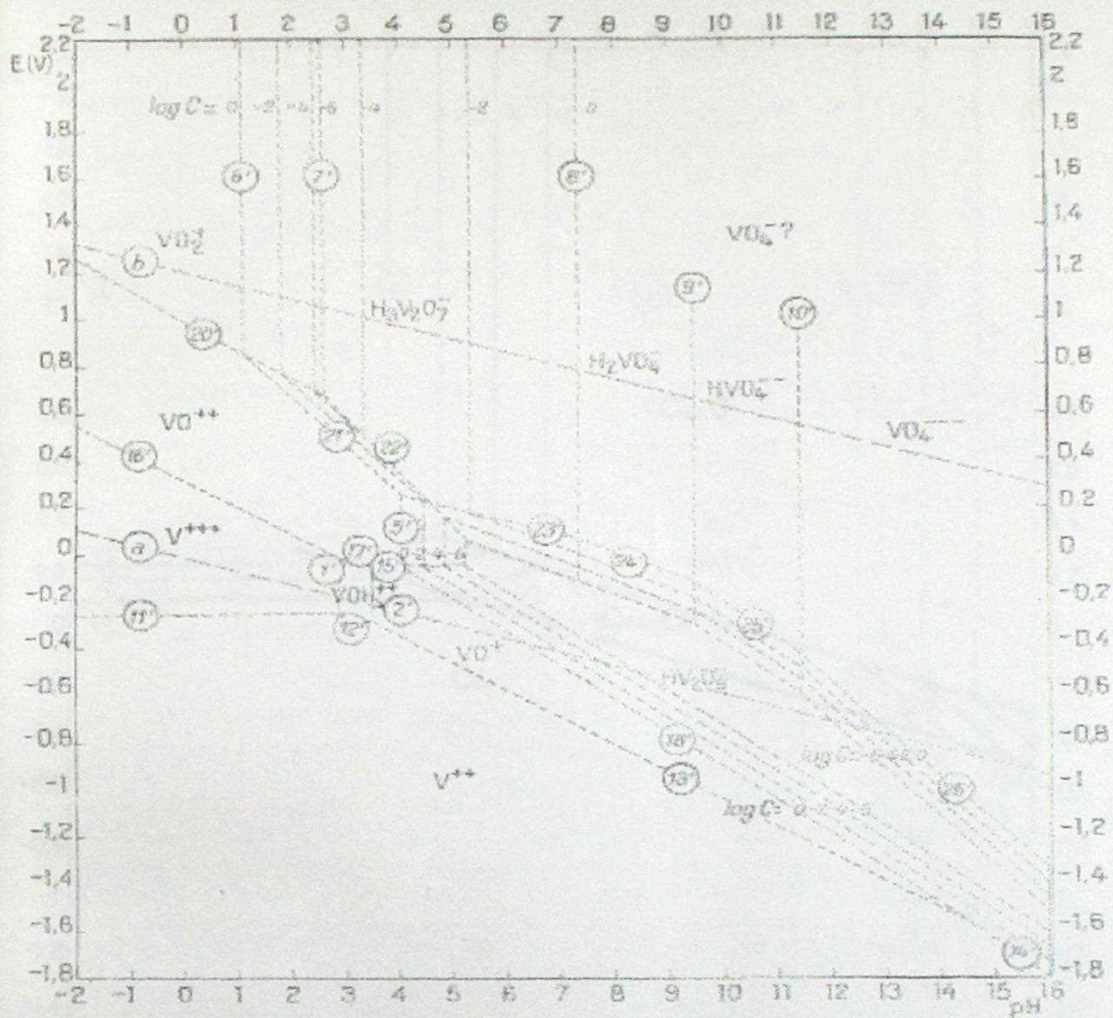


Figura 2: Diagrama Eh-pH de especies de vanadio en medio acuoso.

La Figura 2 muestra la necesidad de mantener un pH adecuado para que la reacción de vanadilo se lleve a cabo con normalidad.

La Figura 1 muestra que la reacción se puede realizar a pH bajo 2.

Por otra parte, la concentración del medio de vanadilo en medio acuoso permite que la capacidad oxidante del vanadilo sea suficiente para la oxidación de la muestra. Así, el valor de este índice se relaciona con el comportamiento y calidad de esta muestra.

Las reacciones químicas del problema particular de vanadilo y otros, según la nomenclatura de esta figura, están resumidas en las Tablas 1 y 2.



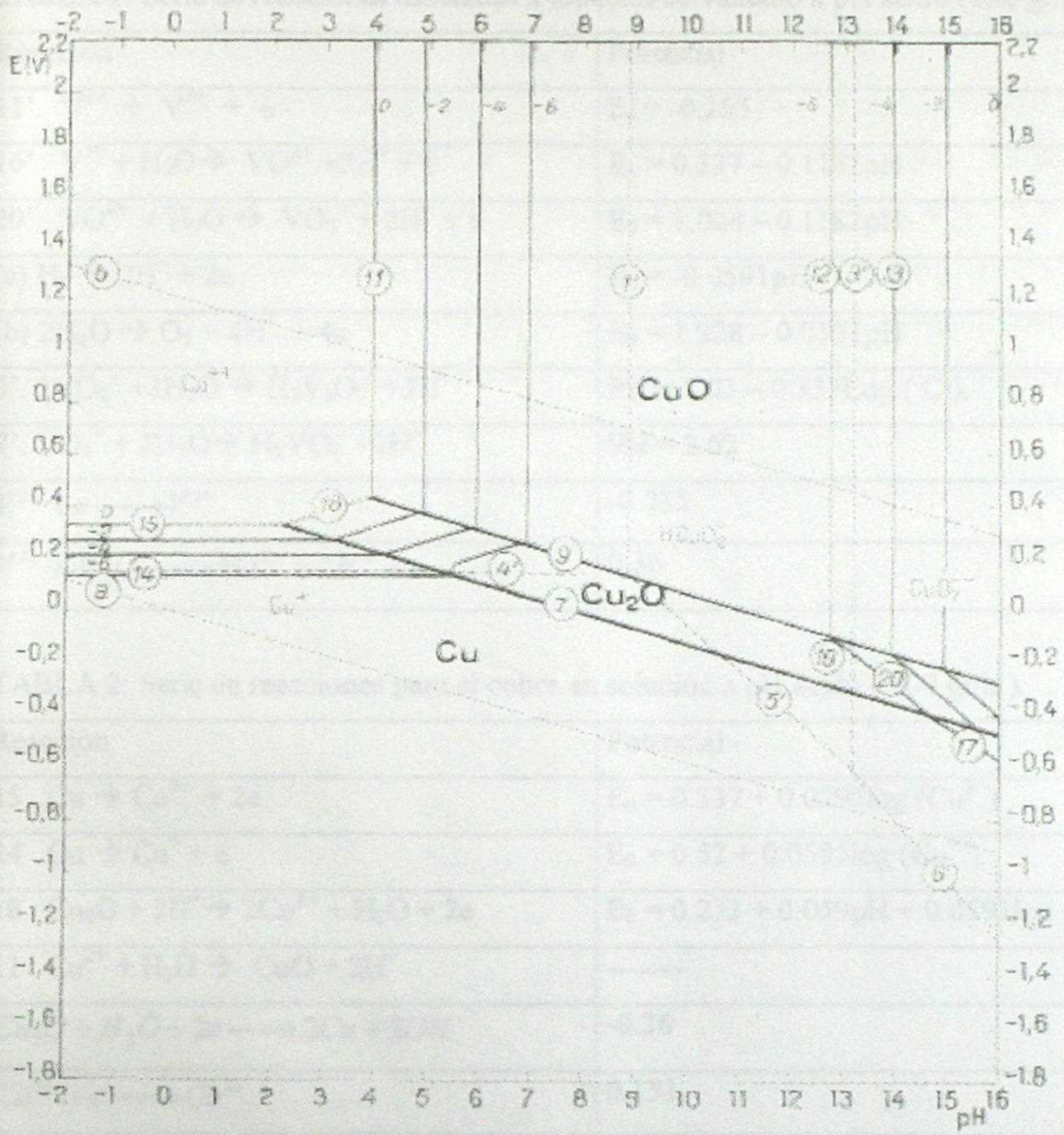


Figura 3: Diagrama Eh-pH de especies de cobre en solución.

La figura 3 muestra que la reacción se puede realizar a pH bajo 2.

Por otra parte, la buena solubilidad del sulfato de vanadilo en medios ácidos permite que la capacidad oxidativa del ión no sea limitada por la saturación de la solución. Así, el objeto de este trabajo es caracterizar la estequiometría y cinética de esta disolución.

Las reacciones relativas al problema particular, de vanadio y cobre, según la numeración de cada figura, están resumidas en las Tablas 1 y 2.

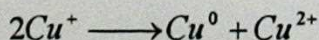
TABLA 1: Serie de reacciones asociadas a especies de vanadio a pH ácido (100 gr/lit).

Reacción	Potencial
11'. $V^{2+} \rightarrow V^{3+} + e$	$E_0 = -0.255$
16'. $V^{3+} + H_2O \rightarrow VO^{2+} + 2H^+ + e$	$E_0 = 0.337 - 0.1182pH$
20'. $VO^{2+} + H_2O \rightarrow VO_2^+ + 2H^+ + e$	$E_0 = 1.004 - 0.1182pH$
(a) $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	$E_0 = -0.0591pH$
(b) $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$	$E_0 = 1.228 - 0.0591pH$
6'. $2VO_2^+ + 3H_2O \rightarrow H_3V_2O_7 + 3H^+$	$PH = 1.03 - 0.333\text{Log} ( C )$ .
7'. $VO_2^+ + 2H_2O \rightarrow H_2VO_4^- + 2H^+$	$PH = 2.62$
$V^{3+} + e \longrightarrow V^{2+}$	-0.255
$V^{3+} + H_2O \longrightarrow VO^{2+} + 2H^+ + e$	0.36

TABLA 2: Serie de reacciones para el cobre en solución a pH ácido ( 100 gr/lit ).

Reacción	Potencial
15 $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	$E_0 = 0.337 + 0.0295\log (Cu^{2+})$
14 $Cu \rightarrow Cu^+ + e$	$E_0 = 0.52 + 0.0591\log (Cu^+)$
18 $Cu_2O + 2H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O + 2e$	$E_0 = 0.273 + 0.059pH + 0.0591\log (Cu^{2+})$
11 $Cu^{2+} + H_2O \rightarrow CuO + 2H^+$	-----
$Cu_2O + H_2O + 2e \longrightarrow 2Cu + 2OH^-$	-0.36
$Cu^{2+} + e \longrightarrow Cu^+$	0.153
(a) $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$	$E_0 = -0.0591pH$
(b) $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$	$E_0 = 1.228 - 0.0591pH$

A esto se agrega la reacción de desproporción de cuproso, dada por la ecuación química:



Lo anterior indica, en una primera aproximación, que la razón estequiométrica de disolución de cobre es de 1 mol de cobre por cada 2 moles de vanadio reducidos. Osea, 0.624 gr. de cobre disueltos por gramo de vanadio reducido. Es importante notar que la caída de potencial estándar

entre ambas reacciones es de 20 [mV] lo que sugiere la alta dependencia de reversibilidad de ambas reacciones para efectuar de forma óptima el proceso de disolución.

Por otra parte, la oxidación de cobre esta asociada en el diagrama Eh-pH a una simple transferencia de electrones, mientras que la reacción relativa a la especie de vanadilo involucra un consumo de ácido de 2 moles de ácido sulfúrico por mol de cobre oxidado, i.e. 3.087 gr. de ácido sulfúrico por gramo de cobre oxidado. ( 1.926 gr.  $H_2SO_4$ / gr. Vanadio reducido ). Esto es, una gran sensibilidad a la presencia de ácido en solución. Las reacciones anteriores se ven modificadas debido a la existencia del ion  $V^{3+}$  como una especie hidroxilada y no aislada. [28]

Lo anterior será retomado al momento de ver las reacciones de importancia en el sistema heterogéneo.

### **III. Reactivos y Métodos:**

#### **III.1. Reactivos :**

La especie de vanadio utilizado como oxidante fue oxisulfato de vanadio (IV) pentahidratado,  $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99% ( Merk ). Las soluciones lixiviantes se prepararon con agua bidestilada y ácido sulfúrico concentrado,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 97%. Como fuente de cobre metálico se utilizó polvo de cobre p.a. ( Merk ), el cual fue previamente lavado con solución 1M de ácido clorhídrico p.a. Como especie reductora, en algunos experimentos se utilizó cinc metálico (granalla), Zn y Hierro metálico, Fe p.a. en forma de polvo. En el caso de experimentos con soluciones desaereadas se utilizó burbujeo de nitrógeno,  $\text{N}_2$ , ultrapuro. Para la medición de absorbancia y absortividades molares específicas se utilizó Metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$  como matriz soporte de forma paralela a la utilización de medio ácido.

#### **III.2. Métodos Experimentales:**

##### **III.2.1. Mediciones Electroquímicas:**

La caracterización electroquímica del sistema se efectuó con una celda electroquímica de 3 electrodos: a) electrodo de referencia: Ag/AgCl (saturado ); b) contraelectrodo de lámina de platino; c) como electrodo de trabajo se utilizó electrodo rotatorio de platino y carbón vidrioso, cada uno con área de  $7.1 \text{ mm}^2$ . La celda se conectó a una interfase electroquímica BAS100B ( Bioanalytical Systems ), que se utilizó para conducir estudios de voltametría cíclica y cronoamperometría en soluciones desaereadas.

Los estudios realizados se pueden dividir en tres bloques de experiencias:

**III.2.1.a)** A partir del potencial de reposo se realizaron voltametrías cíclicas a una solución  $2\text{M VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{M H}_2\text{SO}_4$  en direcciones iniciales de barrido anódica y catódica.

**III.2.1.b)** A partir del potencial de reposo se realizaron voltametrías cíclicas a una solución 2M  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con dirección inicial anódica para cada rango de potenciales representativos de cada una de las reacciones electroquímicas para diferentes velocidades de barrido.

**III.2.1.c)** A partir del potencial de reposo se realizó una voltametría cíclica a una solución 1M  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reducida previamente con cinc metálico y desaerada por burbujeo de gas nitrógeno. Se trabajó en todo momento con la solución agitada. La figura 4 muestra el montaje de la experiencia:

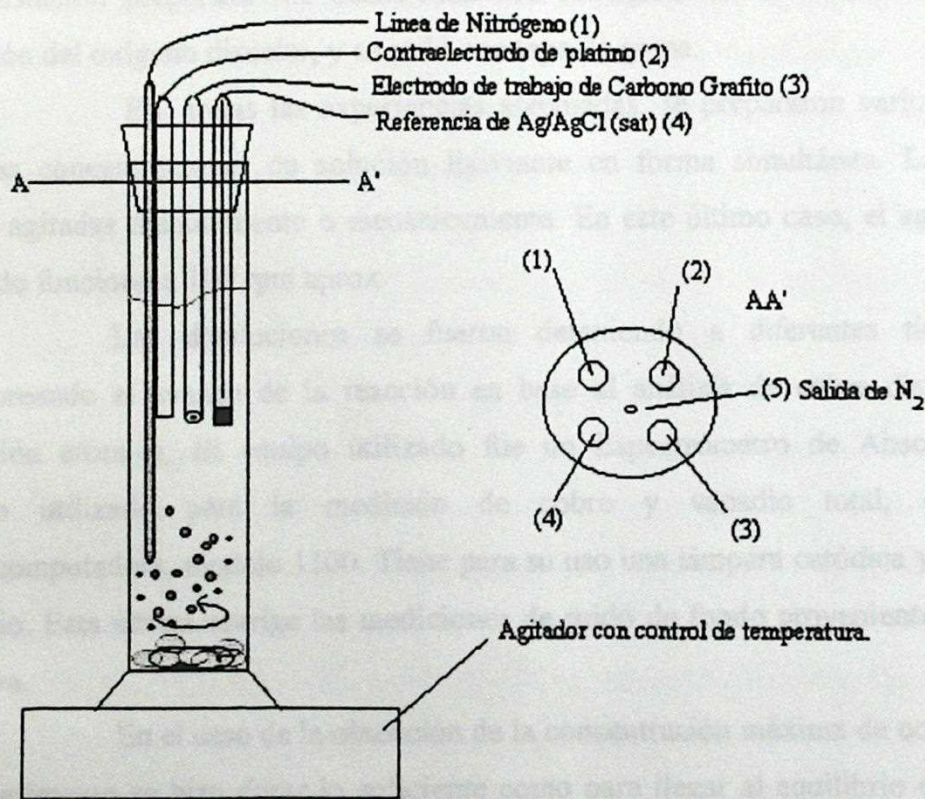


Figura 4: Diagrama del equipo utilizado para la medición del par  $\text{V(II)/V(III)}$ .

**III.2.1.d)** Se realizó la cronoamperometría de solución de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 M para determinar el coeficiente difusional de la especie  $\text{VO}^{2+}$ .

### III.2.2. Disolución de Cobre: Parámetros Estequiométricos y Cinéticos

#### a) En condiciones anóxicas

Una importante parte de los experimentos de disolución de cobre se efectuaron bajo condiciones anóxicas a objeto de eliminar la posible interferencia del oxígeno sobre el proceso de oxidación. En este caso se utilizaron los siguientes procedimientos experimentales:

En matraces de tipo erlenmeyer de 100 ml se contactó 10 gr. de cobre en polvo con 100 ml. de solución lixivante de distintas concentraciones de sulfato de vanadilo. La acidez inicial de las soluciones utilizadas fue de 100 gr/lit de ácido sulfúrico. Cada solución preparada fue deaerada con nitrógeno en el mismo erlenmeyer para remoción del oxígeno disuelto, y se selló con tapa de goma.

En todas las experiencias efectuadas, se prepararon varios matraces con distintas concentraciones de solución lixivante en forma simultánea. Las disoluciones fueron agitadas manualmente o mecánicamente. En este último caso, el agitador rotatorio utilizado funcionó a 100 rpm aprox.

Las disoluciones se fueron deteniendo a diferentes tiempos para ir monitoreando el avance de la reacción en base al análisis de cobre disuelto, mediante absorción atómica. El equipo utilizado fue un Espectrómetro de Absorción Atómica. Equipo utilizado para la medición de cobre y vanadio total, controlado por microcomputadora, modelo 1100. Tiene para su uso una lámpara catódica y una de arco de deuterio. Esta última corrige las mediciones de ruido de fondo provenientes de la primera lámpara.

En el caso de la obtención de la concentración máxima de cobre en solución, el experimento se hizo durar lo suficiente como para llegar al equilibrio que se detectaba por la invarianza del cobre disuelto.

#### b) En presencia de oxígeno.

El procedimiento fue análogo a las experiencias en condiciones anóxicas. El equipo utilizado fue un Respirómetro. Sapromat. Equipo utilizado para la medición de

consumo de oxígeno bajo una presión constante de este elemento. Se trabajó a temperatura constante de 30°C.

Las experiencias pueden ser clasificadas en tres bloques de experimentos:

**III.2.2.a)** Se observó la concentración de cobre máximo en solución para dos concentraciones diferentes de vanadilo presente en solución.

Se realizaron mediciones cobre total en matraces tipo erlenmeyer de 100 ml. para soluciones de concentración total inicial de vanadio de 0.001, 0.01M  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  cerrado herméticamente en ausencia de oxígeno (para esto se ha burbujeado previamente nitrógeno en las soluciones por 15 min.). Luego se tomaron muestras por medio de jeringas para así evitar la apertura al ambiente de los matraces al término de 72 horas de reacción. El sistema permaneció a temperatura constante de 30°C.

**III.2.2.b)** Concentración de cobre y ácido total en el tiempo en soluciones de vanadilo desaereadas en contacto con cobre metálico.

Se realizó la toma de muestras de 10 ml. cada una con reposición de volumen inicial con solución 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en el tiempo para determinar, frente a un exceso de cobre metálico en contacto con soluciones de vanadio ( $\text{VO}^{2+}$ ), la cinética de disolución de cobre y la evolución de la acidez a temperatura constante de 30°C. Las dos concentraciones de reactivo  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  son 0.92 y 0.465 M. Los datos de concentración de ácido fueron medidos por simple valoración con una solución estándar 1N de hidróxido de sodio con un indicador adecuado a la muestra.

**III.2.2.c)** Concentración de cobre total y consumo de oxígeno en el tiempo en soluciones de vanadilo en contacto con cobre metálico.

Se realizó la toma de muestra de 10 ml cada una con reposición de volumen inicial con solución 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en el tiempo para determinar, frente a un exceso de cobre metálico en contacto con soluciones de vanadio ( VO<sup>2+</sup> ), la cinética de disolución de cobre y el consumo de oxígeno frente a una atmósfera constante de este elemento. Se realizó para dos concentraciones de vanadilo.

### **III.2.3. Estudio de los estados de oxidación de vanadio presentes en la disolución de cobre.**

Estos experimentos se efectuaron contactando el cobre con la solución ácida de vanadilo en una celda de cuarzo de un Espectrofotómetro UV-visible Ultrospec modelo 3000 . En la celda de cuarzo, de dimensiones 1.2x1.2x4.4 cm<sup>3</sup> ,el haz tiene un recorrido efectivo sobre la solución de 1 cm. La celda fue provista de un sello para impedir la entrada de aire, luego mediante dos agujas se procedió a desaerear la solución por burbujeo de nitrógeno. La celda se instaló en el espectrofotómetro y se comenzó a hacer barridos de longitud de onda cada ciertos tiempos definidos para monitorear los peaks representativos de las especies V(IV) y V(II) calibradas anteriormente.

El estudio puede ser dividido en dos bloques principales de experiencias:

**III.2.3.a).** Etapa 1. Se obtuvieron los máximos de absorción de las especies de vanadio II y IV a través de un barrido de longitud de onda UV-Visible.

**III.2.3.b).** Etapa 2. Se determinaron las curvas de calibración y coeficiente de absorción molar correspondiente a ambas especies a las longitudes de onda determinadas en III.2.4.a.

**III.2.3.c)** Se realizó la disolución de cobre en la celda de cuarzo para obtener las variaciones en el tiempo de las especies de vanadio calibradas con anterioridad en el bloque III.2.4.b. Para esto se obtuvieron barridos de longitudes de onda en el tiempo.



## IV. Resultados

Para mayor información de los fundamentos básicos de las experiencias realizadas, ver anexo 2.

### IV.1. a) Voltametría Cíclica con Dirección Inicial Anódica

Los resultados de la voltametría cíclica con soluciones 2M de nitrato de vanadio (V), 2 M de ácido nítrico en las figuras 5, 6 y 7. El rango de potencial integrado fue +1 (V) y -1.2 (V) siendo potenciales positivos de reducción y negativos de oxidación. La velocidad de barrido fue de 100 mV/seg y el potencial inicial de reposo resultó ser -900 mV vs Ag/AgCl (saturado).

La Figura 5 muestra la voltametría con dirección inicial anódica desde como primera reducción se observa el peak (A) (+0.2 V) que se identifica con el paso de la especie V(IV) a V(V) como par redox reversible representado por el peak (B) (-0.2 V) anódicamente reversible. El peak (C) (-0.9 V) representa el paso de la especie V(IV) a V(III). La especie V(III) descrita en bibliografía para la especie en estudio más inestable (7) tiene un peak inverso (D) que esta identificado como el paso de V(III) a V(II) para luego pasar nuevamente por el peak (A) que representara el paso de V(III) a V(IV) que se observa para ser observado por la reacción V(II) a V(IV) que se muy bien puede ser observado.

En experimentos con un pH de 1.0 se observó un V(III) a V(IV) en todo una muestra la reacción V(IV) a V(III). Esto indica que en presencia de cobre metálico, para poder describir el comportamiento que se observa de la especie, en la superficie del electrodo debe haber un potencial menor que -900 mV, lo que implica que la especie está fuera de la zona de estabilidad del agua.

## IV. Resultados:

### IV.1. Voltametría Cíclica:

#### IV.1.a): Voltametría Cíclica con dirección inicial catódica/anódica.

Los resultados de la voltametría cíclica con soluciones 2M de oxisulfato de vanadio (IV), 2 M de ácido se muestra en las figuras 5,6 y 7. El Rango de potencial utilizado fue: +2 [V] y - 1.2 [V] siendo potenciales positivos de oxidación y negativos, de reducción. La velocidad de barrido fue de 100 mV/seg y el potencial inicial de reposo resultó ser +400 mV vs Ag/AgCl (saturado ).

La Figura 5 muestra la voltametría con dirección inicial anódica donde como primera reacción se aprecia el peak (A) ( +1.3 V ) que se identifica con el paso de la especie V(IV) a V(V) cuyo par catódico esta representado por el peak (B) ( +0.2 V ) bastante irreversible. El peak (C) ( -0.9 V ) representa el paso de la especie V(IV) a V(II). La especie V(II) descrito en bibliografía como la especie de vanadio más inestable [7] tiene un peak inverso (B) que esta identificado como el paso de V(II) a V(III) para luego pasar nuevamente por el peak (A) que representara en forma definitiva el paso de la especie V(III) a V(V) sin pasar por la reacción V(III) a V(IV) que es muy lenta para ser observada.

Es importante observar que no sólo la transición V(III) a V(IV) es lenta sino también la reacción V(IV) a V(III). Esto indicaría que en presencia de cobre metálico, para poder disolverlo, necesariamente sino en el seno de la solución, en la superficie del cobre debería existir un potencial menor que -600 mV, lo que implicaría que el sistema estaría fuera de la zona de estabilidad del agua.

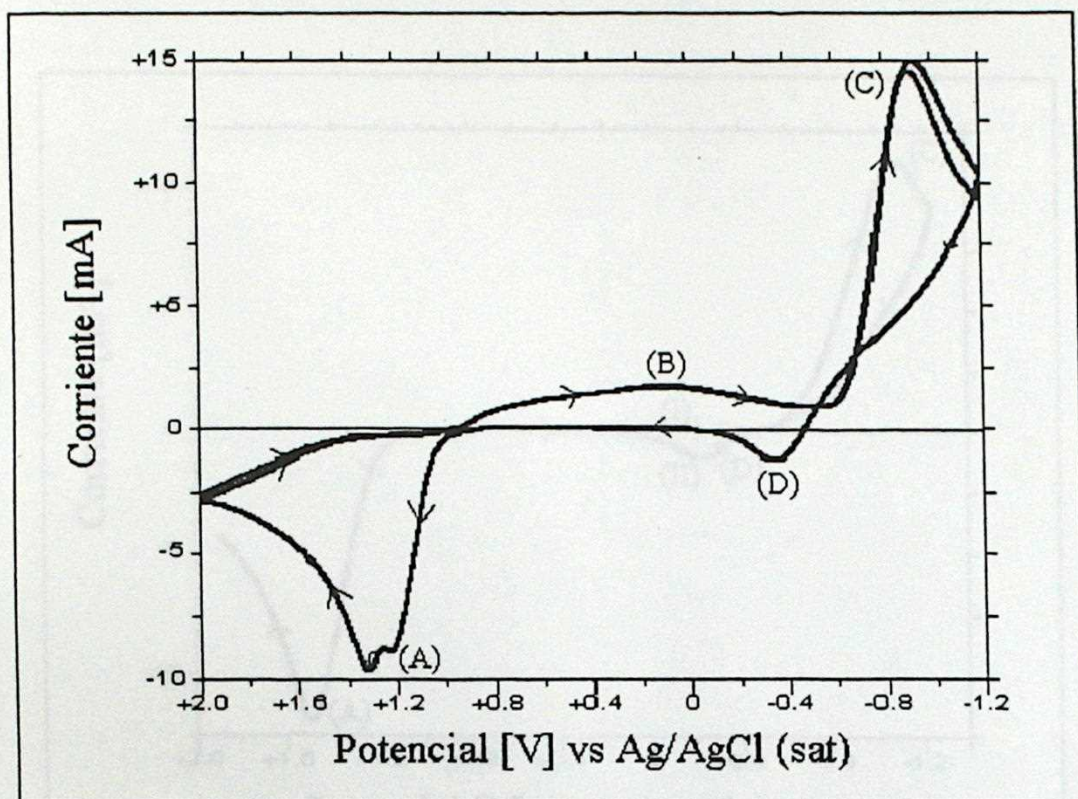
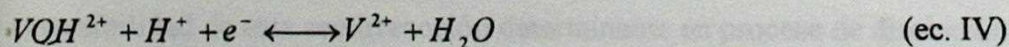


Figura 5: Voltametría cíclica con dirección inicial anódica a solución 2M VOSO<sub>4</sub>, 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en electrodo de carbono grafito, 100 mV/seg con potencial de reposo de +400 mV vs Ag/AgCl (sat).

Para mostrar de mejor forma lo anteriormente expuesto se realizaron voltametrías de la misma solución 2M VOSO<sub>4</sub>, 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pero con dirección inicial hacia potenciales catódicos. El potencial inicial de ciclaje fue el potencial de reposo +0.4 V. Se puede observar en la Figura 6 que en el primer segmento de corriente catódica no existe peak observable a -255 mV predicha por las ecuaciones (IV) y (V). Sin embargo, solo aparece una reacción catódica dado por el peak (C). El peak (D) corresponde a la oxidación de V(II) a V(III). Se aprecia además que los potenciales de las transiciones son independientes del sentido catódico o anódico de barrido inicial.



$$E = -0.255 + 0.0591 \log \frac{[VOH^{2+}]}{[V^{2+}]} \quad (\text{ec. V})$$

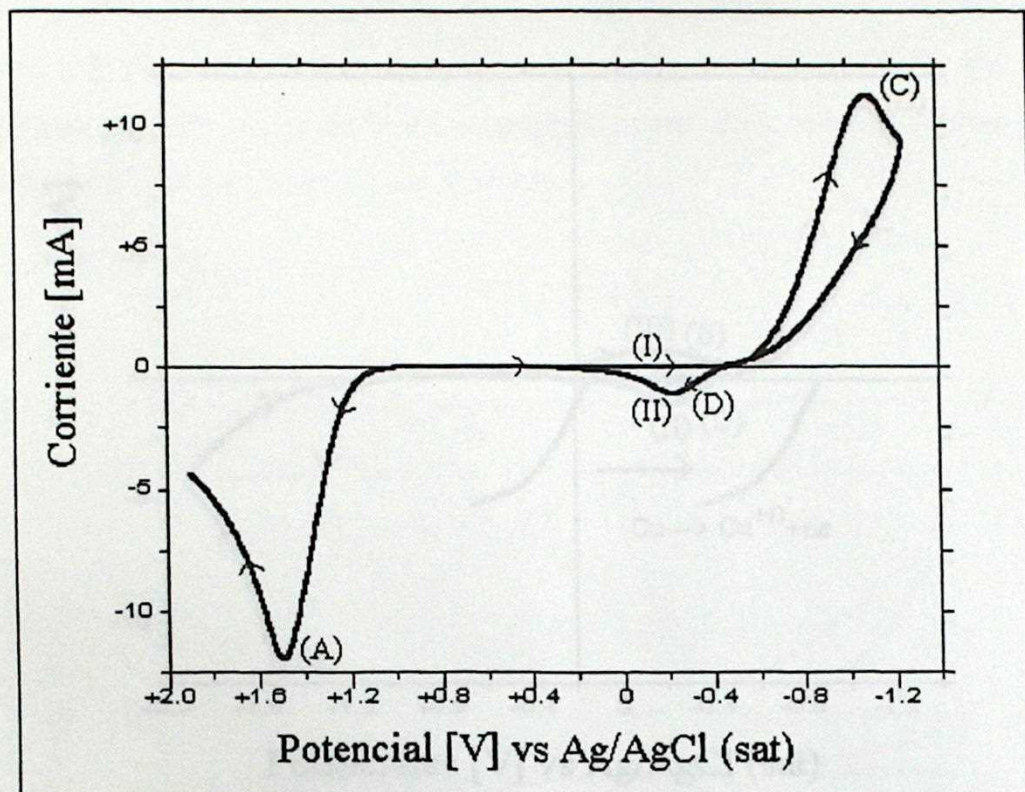


Figura 6: Primer y segundo segmento de voltametría cíclica con dirección inicial catódica a solución 2M  $VOSO_4$ , 2M  $H_2SO_4$ , en electrodo de carbono grafito, 100 mV/seg con potencial de reposo de +400 mV vs Ag/AgCl (sat).

La Figura 7 muestra la continuación de la voltametría expuesta en la Figura 6 donde luego de obtener un peak anódico a potenciales más positivos que los predichos por la oxidación de V(III) a V(IV) confirmando la irreversibilidad de la semirreacción V(IV)/V(III) que se ha puesto como reacción principal para la oxidación de cobre se obtiene una corriente catódica no nula para la reducción de V(V) a V(IV).

Como se mencionó, en el caso de producirse una oxidación de cobre por este sistema de vanadio, el potencial estándar asociado a la reducción de cobre debería ser menor que el potencial existente para la reacción V(III)/V(II) como se muestra en la Figura 1 siendo la reversibilidad de esta semirreacción determinante en proceso de disolución.

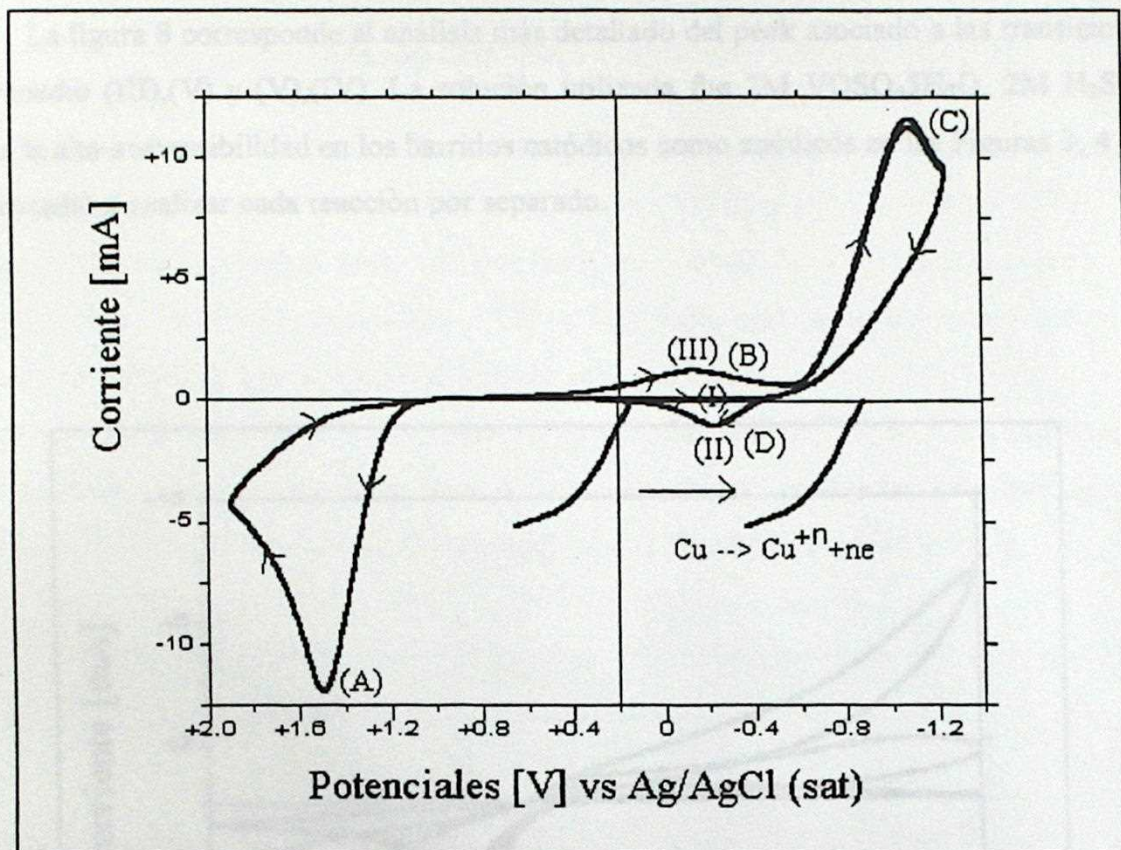


Figura 7: Voltametría cíclica con dirección inicial catódica a solución 2M  $\text{VOSO}_4$ , 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en electrodo de carbono grafito, 100 mV/seg con potencial de reposo de +400 mV vs Ag/AgCl (sat). Tercer segmento lineal.

Se debe notar que la oxidación de cobre a cúprico predice un potencial de 0.34 V vs EHE o 0.14 V vs Ag/AgCl (sat) que al desplazarse a potenciales más catódicos podría explicar la existencia de cobre en el estado cúprico o cuproso. Más adelante se retomará este argumento.

Por otra parte, en lo cualitativo referente a esta solución de vanadilo en medio ácido, se puede decir que el color azulado concuerda con la bibliografía [28].

IV.1.b). Voltametría cíclica con dirección inicial anódica para diferentes velocidades de barrido y diferentes rangos de potencial.

La figura 8 corresponde al análisis más detallado del peak asociado a las transiciones de vanadio (III),(V) y (V),(IV). La solución utilizada fue 2M  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dada la alta irreversibilidad en los barridos catódicos como anódicos en las Figuras 3, 4 y 5 se procedió a analizar cada reacción por separado.

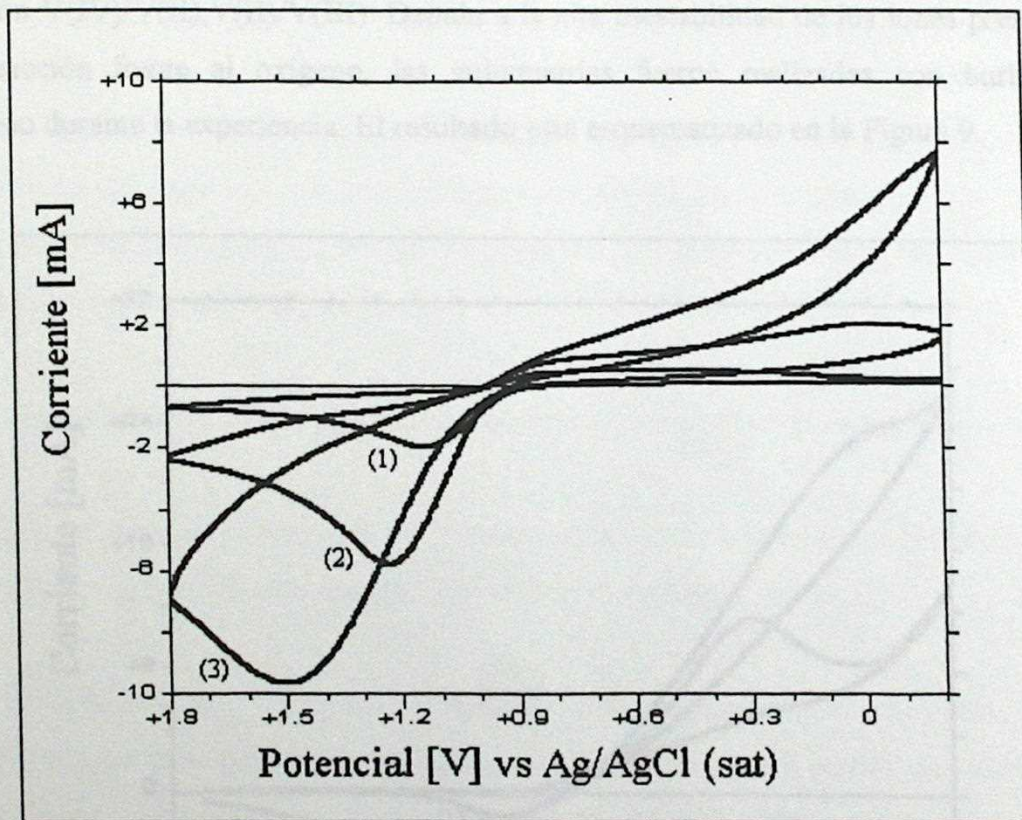


Figura 8: Voltametría cíclica de solución 2M  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para diferentes velocidades de barrido: (1) 10 mV/seg, (2) 100 mV/seg, (3) 1 V/seg.

No se aprecia un peak inverso de carácter catódico. La corriente peak anódica crece con la raíz de la velocidad de barrido ( se obtiene una pendiente de  $-0.2579$  con un coeficiente de correlación de  $0.917$  ). A velocidades bajas de barrido se cumple que aumenta el

potencial asociado al peak anódico en cerca de 20 mV por cada aumento de 10 veces la velocidad de barrido, aumentando esta diferencia a velocidades mayores de 1000 mV/seg característica de una reacción cuasi reversible. Además, se tiene que se cumple la relación

$$\left| \frac{I_p}{v^{1/2}} \right| (v_1) > \left| \frac{I_p}{v^{1/2}} \right| (v_2) \quad \text{con } v_1 < v_2 \text{ que caracteriza a mecanismos del tipo ECE[11]:}$$

Los resultados anteriores sugieren la existencia de al menos un paso de carácter químico en el proceso de oxidación y/o reducción de la especie V(III) a V(V) o V(V) a V(IV). Esta situación tiene como base el hecho de que la especie de vanadio (IV) tiene la presencia de oxígeno en su estado de oxidación ( $\text{VO}^{2+}$ ), fenómeno que no ocurre para especies de vanadio (V) y V(III). Mas adelante se volverá sobre este tema.

Reacción V(IV)/V(II), V(II)/V(III): Debido a la alta inestabilidad de los iones presentes en esta reacción frente al oxígeno, las voltametrías fueron realizadas con burbujeo de nitrógeno durante la experiencia. El resultado esta esquematizado en la Figura 9.

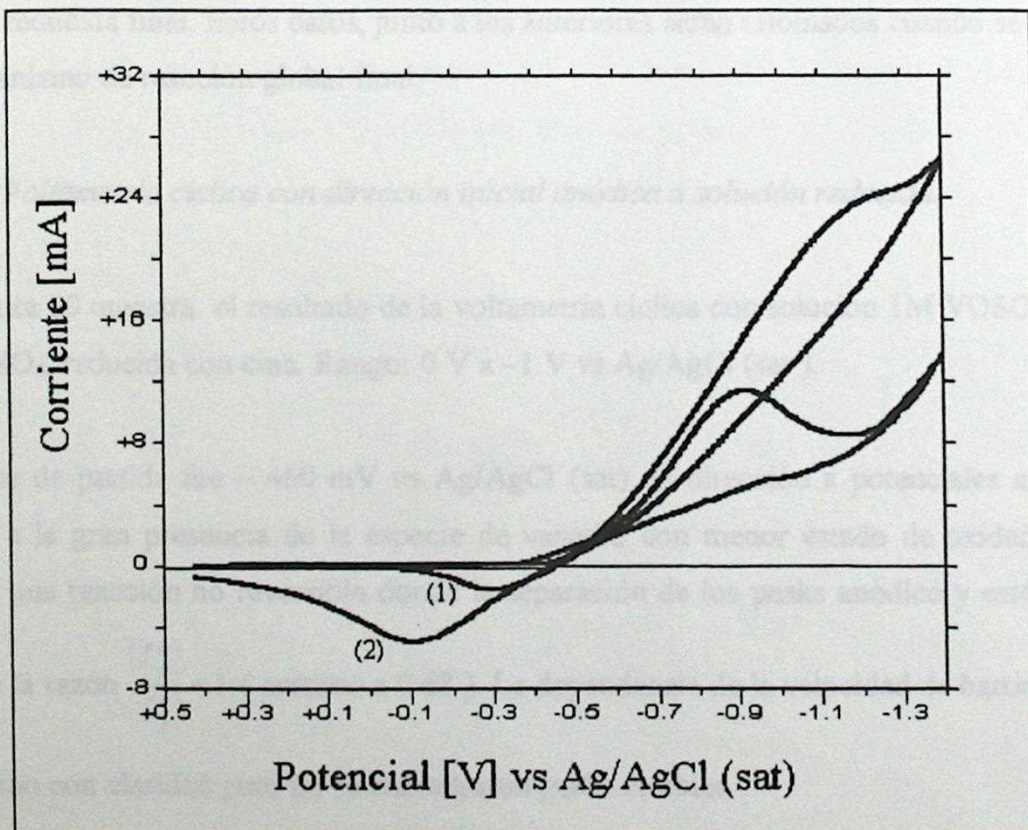


Figura 9: Voltametría cíclica de solución 2M  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para diferentes velocidades de barrido: (1) 100 mV/seg, (2) 1 V/seg.

Se aprecia un peak inverso de carácter catódico. La corriente peak anódica como catódica crece con la raíz de la velocidad de barrido ( se obtiene una pendiente de 0.6 para la corriente catódica y 0.09 para la anódica). A velocidades menores de 100 mV/seg se aprecia una curva inestable sin peak anódico. Se cumple que aumenta el potencial asociado al peak anódico en cerca de 200 mV por cada aumento de 10 veces la velocidad de barrido.

Además, se tiene que se cumple la relación  $\left| \frac{I_p}{v^{1/2}} \right| (v_1) > \left| \frac{I_p}{v^{1/2}} \right| (v_2)$  con  $v_1 < v_2$  que caracteriza

a mecanismos del tipo ECE en la reacción anódica como la catódica.

La razón de peak anódico y catódico se mantiene relativamente constante cercano a 0.2 en un leve aumento con la velocidad de barrido.

Los resultados anteriores sugieren la existencia de que uno de los productos de la reducción queda regulado por una ultima reacción de carácter químico que genera la especie reducida final. Estos datos, junto a los anteriores serán retomados cuando se postule un mecanismo de reacción global final.

#### *IV.1.c): Voltametría cíclica con dirección inicial anódica a solución reducida.*

La Figura 10 muestra el resultado de la voltametría cíclica con solución 1M  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , reducida con cinc. Rango: 0 V a -1 V vs Ag/AgCl (sat ).

El punto de partida fue - 460 mV vs Ag/AgCl (sat) en dirección a potenciales anódicos debido a la gran presencia de la especie de vanadio con menor estado de oxidación. Se aprecia una reacción no reversible donde la separación de los peaks anódico y catódico es

0.6 V y la razón  $\left| \frac{I_p^a}{I_p^c} \right| < 1$  ( cercano a 0.68 ). La dependencia de la velocidad de barrido no se

determino con claridad pues no se encontraron peaks estables.



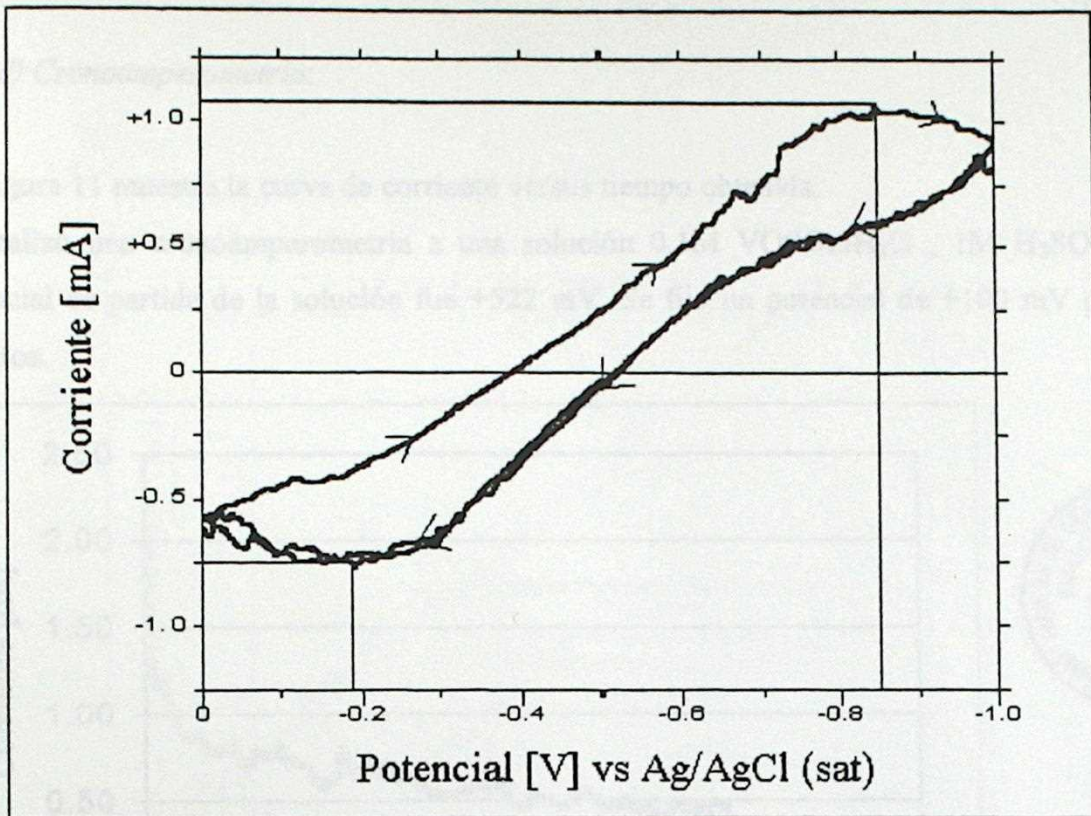


Figura 10: Voltametría cíclica de solución 1M  $V^{2+}$ , 1M  $H_2SO_4$  preparada a partir de una solución 1 M de  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  reducida con cinc. El potencial de partida es  $-0.46V$  vs  $Ag/AgCl$  (sat).

Figura 11: Curva Corriente versus tiempo obtenida de un experimento de voltametría cíclica de solución 0.1M  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ , 1M  $H_2SO_4$ . El potencial de partida fue de  $-0.46V$  vs  $Ag/AgCl$  (sat).

Se reportó que la corriente se ha duplicado a corto tiempo de los 100 seg de experimento, mostrando corrientes promedio de 2.2 mA, aparentemente debido a reacciones paralelas de mayor importancia.

La Figura 12 muestra la regresión lineal realizada al graficar  $i_p$  (dependiente de la corriente) versus el tiempo en la fase de la variable tiempo.

#### IV.1.d) Cronoamperometría:

La Figura 11 muestra la curva de corriente versus tiempo obtenida.

Se realizó una cronoamperometría a una solución  $0.1\text{M VOSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ . El potencial de partida de la solución fue  $+522\text{ mV}$ . Se fijo un potencial de  $+100\text{ mV}$  por 5 minutos.

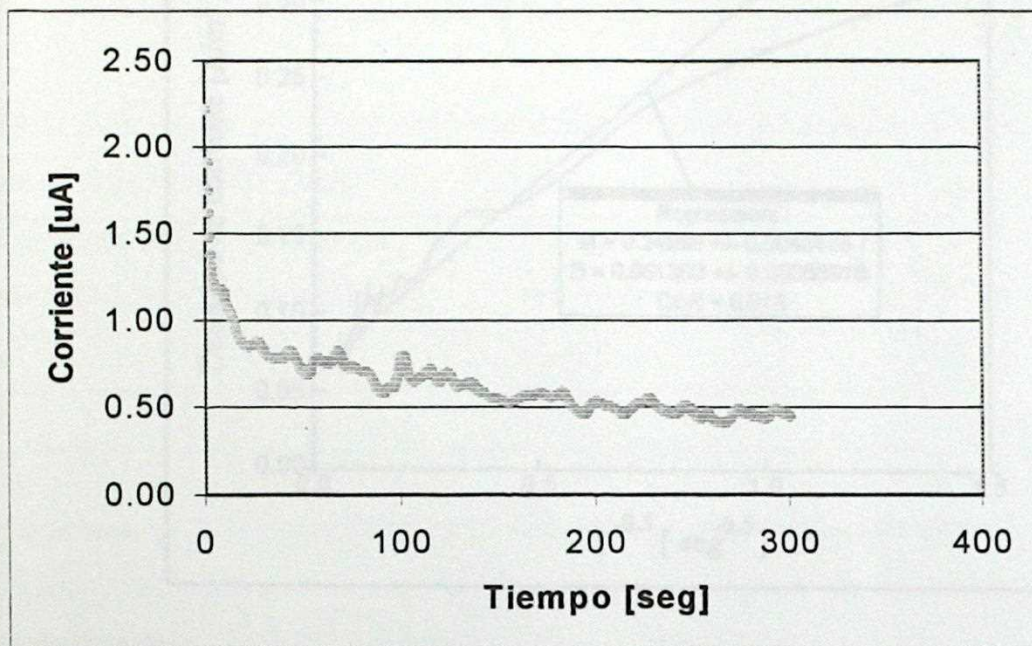


Figura 11 : Curva Corriente versus tiempo obtenida de cronoamperometría a solución  $0.1\text{M VOSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ . El potencial impuesto fue de  $+100\text{ mV}$  vs  $\text{Ag/AgCl (sat)}$ .

Se aprecia que la corriente no ha llegado a cero luego de los 300 seg de experiencia, quedando corrientes residuales de  $0.5\text{ uA}$ , supuestamente debido a reacciones paralelas de menor importancia.

La Figura 12 muestra la regresión lineal realizada al gráfico  $i$  ( densidad de corriente ) versus el inverso de la raíz de la variable tiempo.

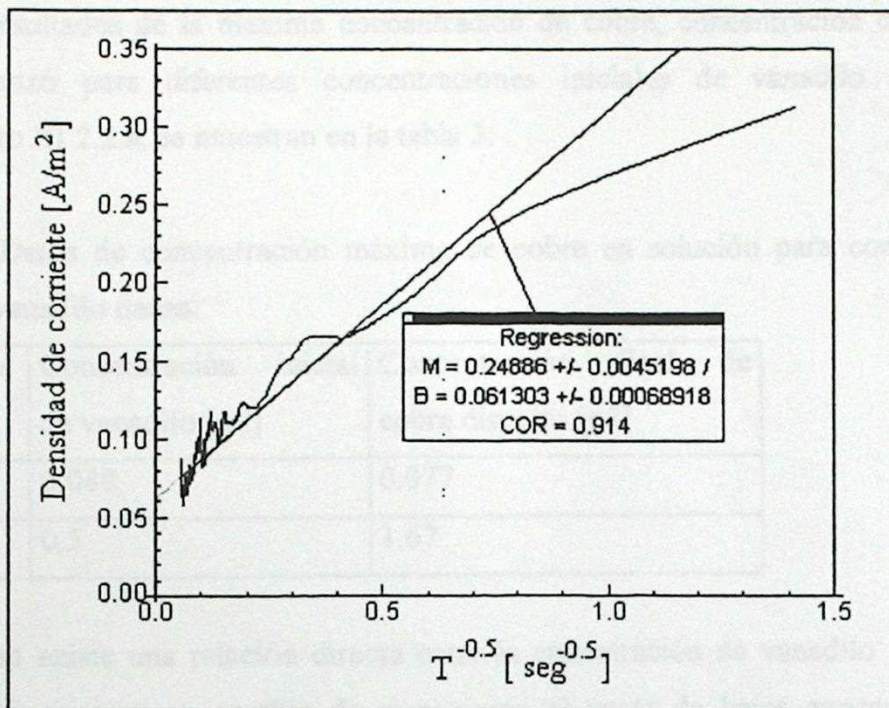


Figura 12: Análisis de regresión lineal realizada para la determinación del coeficiente difusional de la especie  $\text{VO}^{2+}$ .

De la ecuación (III) de Cottrell se induce un valor del coeficiente de difusión de:

$$1.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}.$$

Esto contrasta con el valor dado para el caso del ion cúprico en medio infinitamente diluido en agua de  $0.72 \cdot 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{seg}]$  i.e.  $0.72 \cdot 10^{-9} [\text{m}^2/\text{seg}]$  [31]. El coeficiente calculado de difusión asociado al vanadilo es cercano a 200000 veces el del cobre por lo que si se esta en el caso de que la reacción se realice por transferencia de masa, ésta se verá retardada en el caso donde la corriente límite este dada por la curva de cobre y no así por la de vanadilo. Esto entrega una idea de lo que podría estar ocurriendo a nivel de interfase cobre metálico – electrolito.

## IV.2. Experiencias de disolución de cobre:

### IV.2.a) : Concentración de cobre máximo en solución.

Los resultados de la máxima concentración de cobre, concentración de equilibrio, que se alcanzó para diferentes concentraciones iniciales de vanadilo mediante el procedimiento III.2.2.a. se muestran en la tabla 3.

TABLA 3: Datos de concentración máxima de cobre en solución para concentraciones iniciales de vanadilo dadas.

Experimento Numero	Concentración inicial de vanadilo [g/l]	Concentración final de cobre disuelto [g/l]
1	0.048	0.077
2	0.5	1.67

Dado que no existe una relación directa entre la concentración de vanadilo y cobre final disuelto, hace suponer un cambio de mecanismo al pasar de bajas concentraciones de vanadilo a altas.

### IV.2.b). Disolución de cobre en ausencia de oxígeno.

La Figura 13 muestra la evolución de la concentración de cobre disuelto en una solución de acidez 1M  $H_2SO_4$  para dos concentraciones iniciales de vanadilo (0.5 y 1M). Para una concentración inicial de vanadilo de 0.5M la concentración final es de 8.089 gr/lit de cobre mientras que para una concentración 1M de vanadilo la concentración alcanzada de cobre es de 13.16 gr/lit de cobre en solución. Esto es, una razón de 0.318 y 0.258 gr. de cobre producidos por gramos de vanadio presente en el sistema para la solución de 0.5 y 1M, respectivamente.

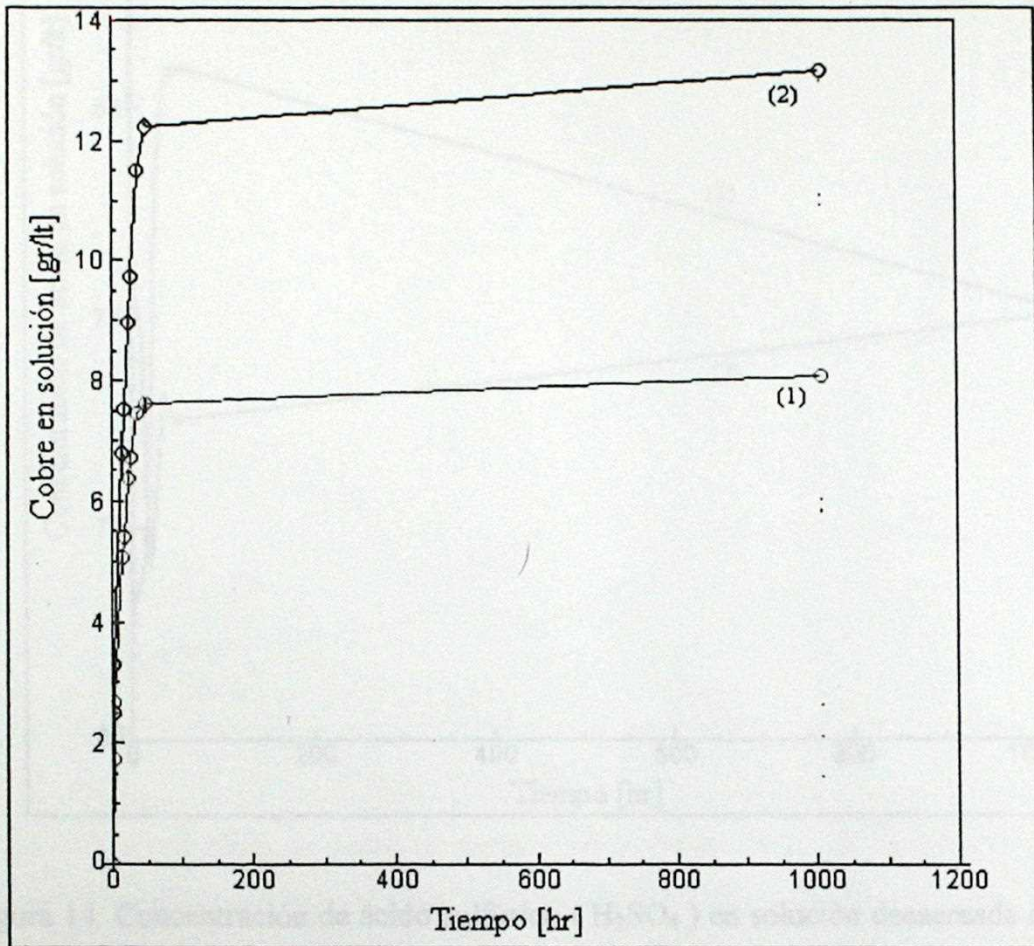


Figura 13: Concentración de cobre en el tiempo para soluciones: (1) 0.5M  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , (2) 1M  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . La solución de acidez inicial 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , esta libre de oxígeno por previo burbujeo de nitrógeno.

En este experimento también se monitoreó la acidez de la solución en el tiempo. Los resultados se muestran en la figura 14.

Como la toma de muestras se llevó a cabo sin mantener la acidez del medio y dada la esfera de hidratación de los iones de vanadio correspondientes a las valencias 3+ y 4+, es importante la evolución de ácido en el sistema de disolución.

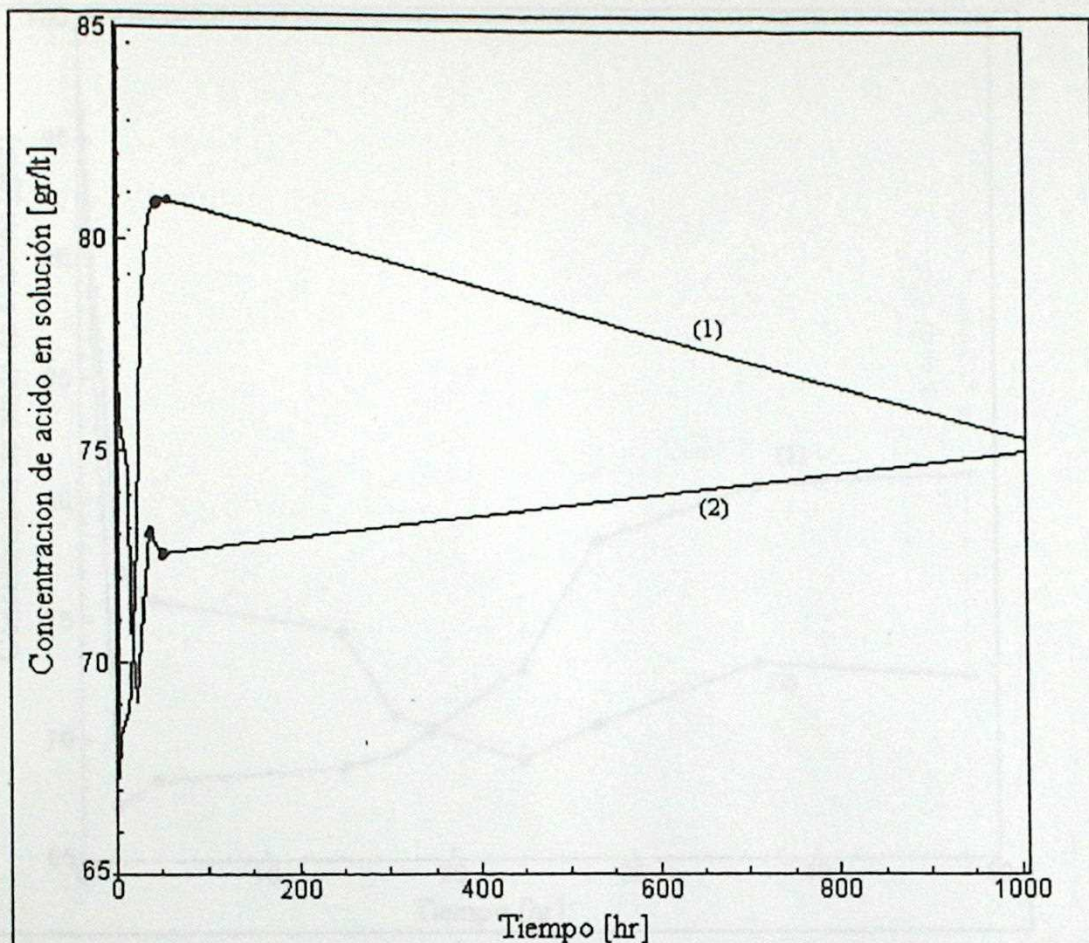


Figura 14: Concentración de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) en solución desaerada durante la disolución de cobre a diferentes concentraciones de vanadilo. (1) 0.5M, (2) 1M.

La Figura 14 muestra la evolución de la concentración de ácido durante la disolución de cobre. Se puede ver que al término de la reacción de disolución dada por la formación del plateau la concentración de ácido tiende a una constante cercana a 75 gr/lit. La Figura 15 muestra en más detalle que ocurrió con la concentración de ácido en la fase inicial de la disolución.

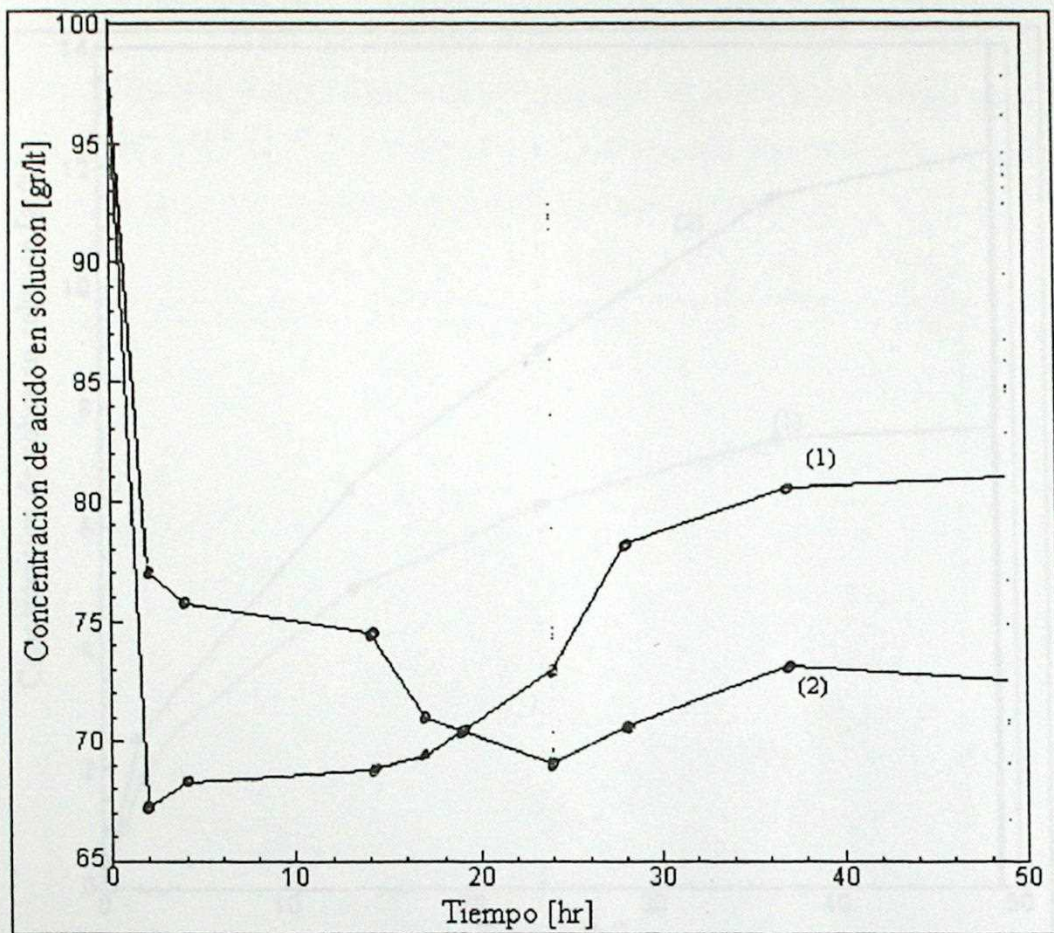


Figura 15 : Concentración de ácido en durante las primeras horas de disolución de cobre para diferentes concentraciones iniciales de vanadilo. (1) 0.5M , (2) 1M.

La Figura 16 muestra la evolución de cobre en solución para la primera fase de la disolución efectuada. Se puede apreciar que la curva de disolución de cobre es normal en el sentido de poseer pendiente positiva en todo momento decreciendo su valor a medida que transcurre la disolución. Lo anterior elimina la idea de tener periodos de no disolución dada la forma de evolución de la acidez en el sistema.

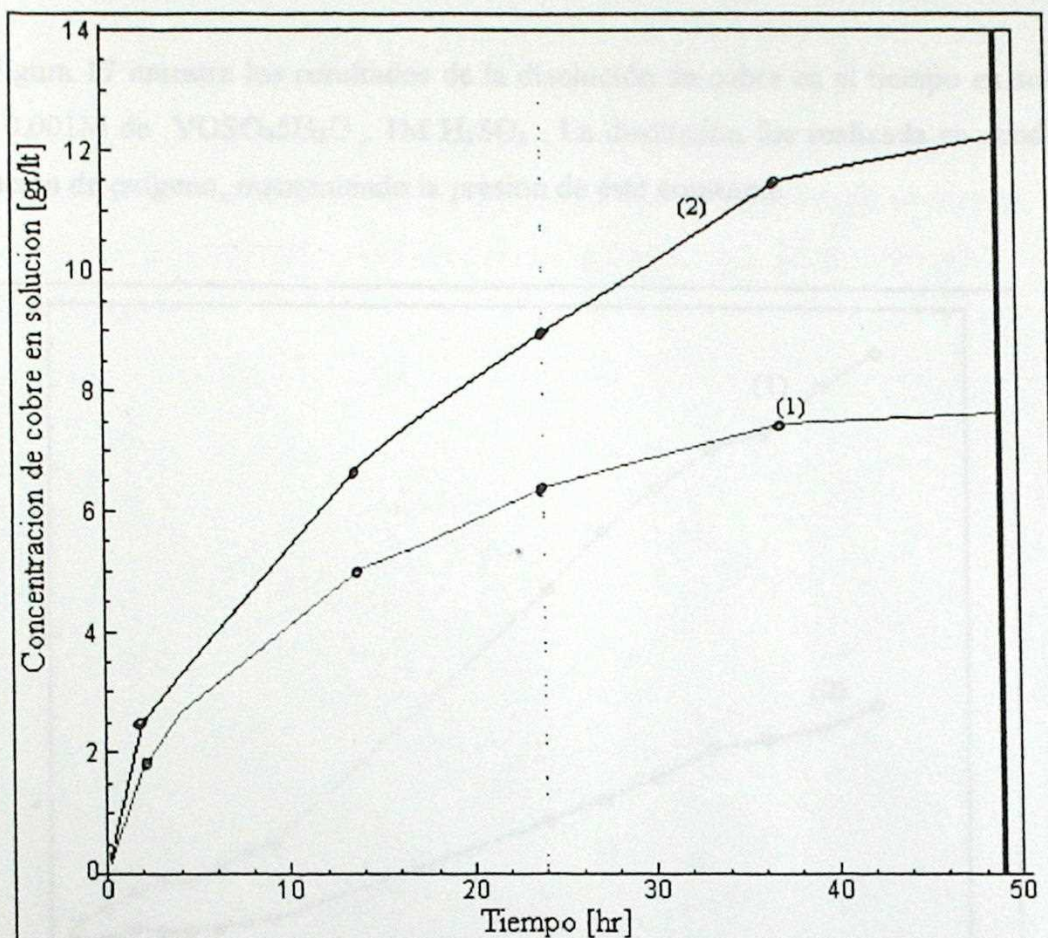


Figura 16: Concentración de cobre en durante las primeras horas de disolución para diferentes concentraciones iniciales de vanadilo. (1) 0.5M , (2) 1M.



IV.2.c). Disolución de cobre en presencia de oxígeno.

La Figura 17 muestra los resultados de la disolución de cobre en el tiempo en soluciones 0.1 y 0.001M de  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ , 1M  $H_2SO_4$ . La disolución fue realizada en condición de saturación de oxígeno, manteniendo la presión de éste constante.

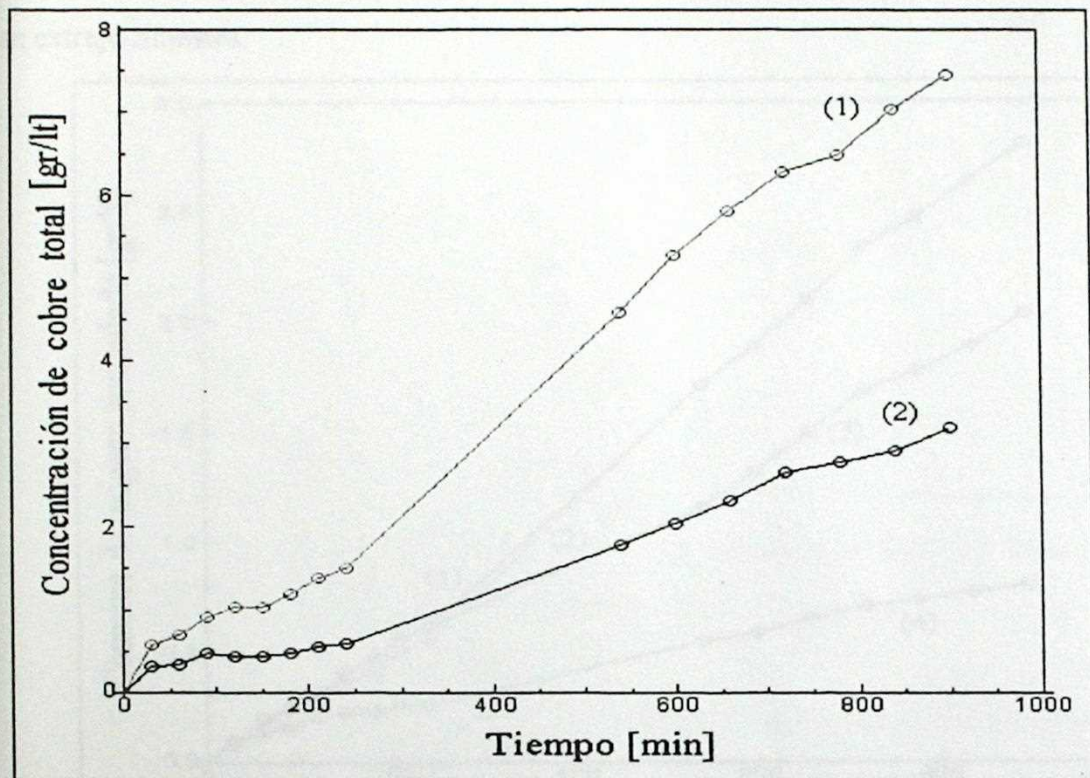


Figura 17 : Concentración de cobre en solución en el tiempo en presencia de oxígeno para diferentes concentraciones iniciales de vanadilo. (1) 0.1M, (2) 0.001M.

Determinando la pendiente en cada caso, se observa que la velocidad de disolución de cobre puede escribirse en términos de la concentración de vanadilo y cobre por el método de la velocidad inicial. Se obtuvo la siguiente relación general:

$$v \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ min}} \right] = k_{ap} \left\{ \frac{\text{cm}}{\text{seg} * \text{gr}(\text{Cu})} \right\} [VO^{2+}] \left\{ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right\} G\{\text{gr}(\text{Cu})\} \quad (\text{ec. VI})$$

Donde  $k_{ap} = 2.59 \cdot 10^{-4}$

$n = 0.128$

La Figura 18 muestra para la experiencia realizada el consumo de oxígeno acumulado en el tiempo de las 4 muestras. Se realizó para cada una de las concentraciones de vanadilo una experiencia paralela que indicó el consumo de oxígeno para soluciones de las cuales no se extrajo muestra.

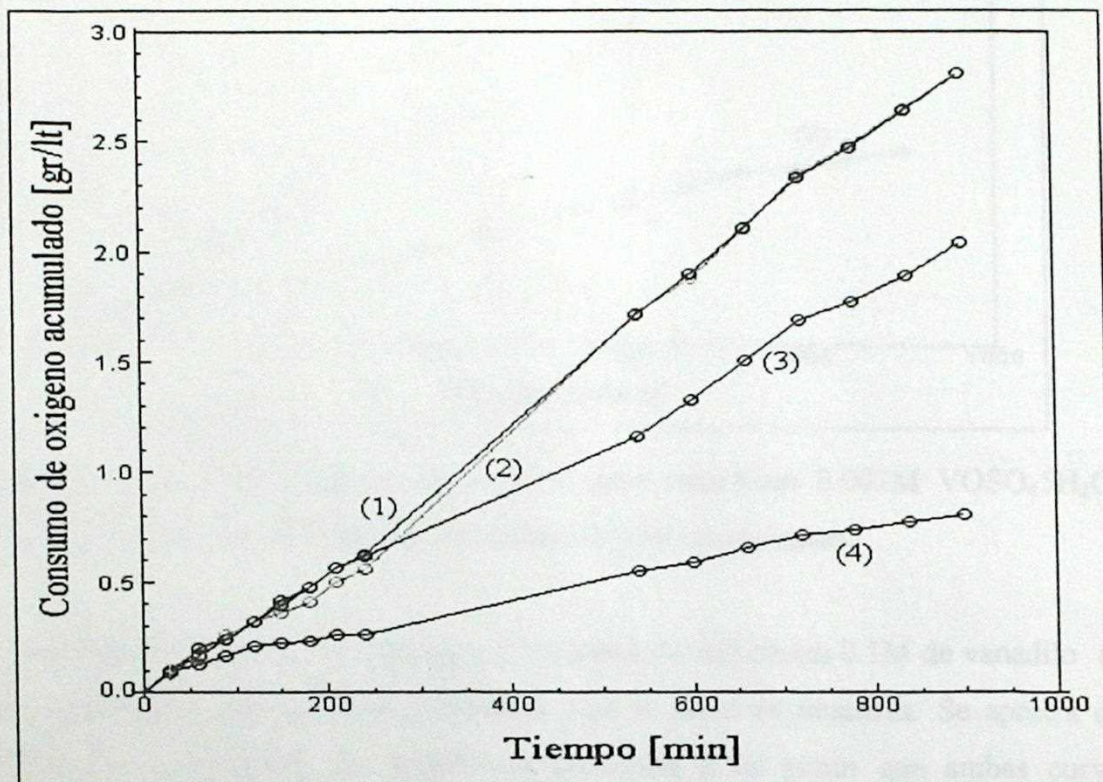


Figura 18: Consumo de oxígeno para dos concentraciones de vanadilo. (1), (2) 0.1M; (3), (4) 0.001M. Las soluciones de las cuales se extrajo muestra son las relativas a las curvas (2) y (3). La concentración inicial de ácido fue 1M  $H_2SO_4$ .

La toma de muestras fue de 10 ml cada una con reposición de volumen con una solución 1M  $H_2SO_4$ . Dado que la concentración de ácido en términos generales baja a lo largo de la disolución, los puntos relativos a las experiencias en que se tomaron muestras se mantuvieron con una acidez mayor que las que se dejaron herméticas.

La Figura 19 muestra la diferencia en el consumo de oxígeno para las soluciones 0.001M entre la experiencia en la cual se extrajeron muestras y la que no.

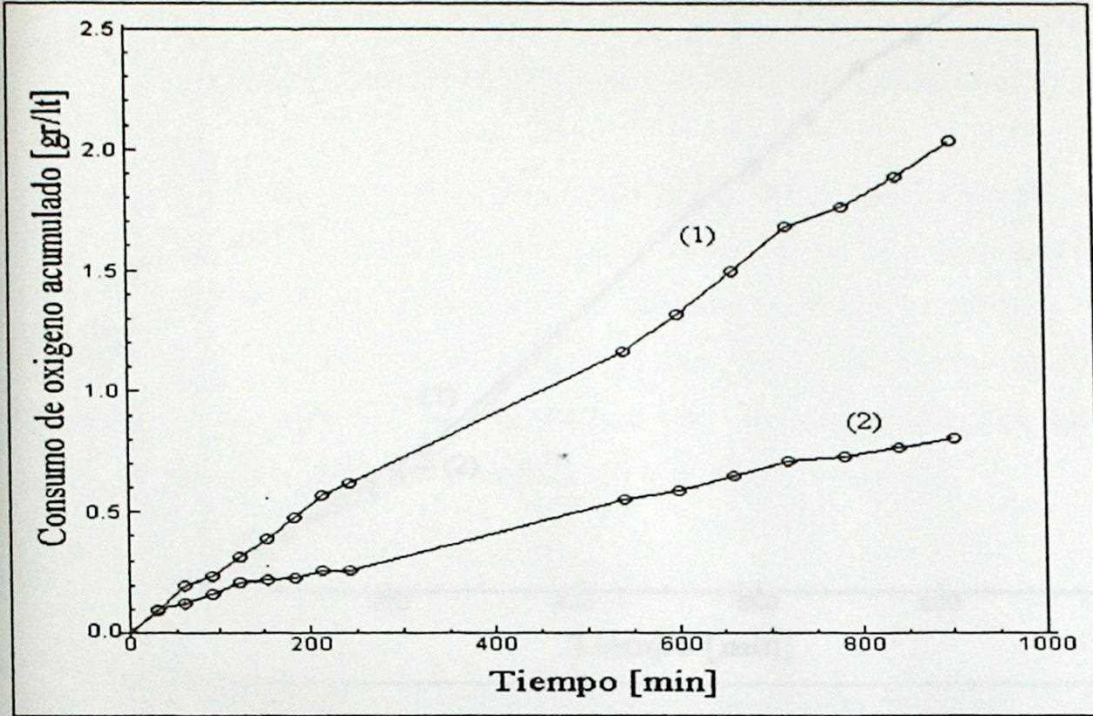


Figura 19 : Curvas de consumo de oxígeno para soluciones 0.001M  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ . (1) Solución para toma de muestras, (2) Solución sin toma de muestras.

La Figura 20 muestra el consumo de oxígeno de soluciones 0.1M de vanadilo con el mismo tratamiento anteriormente explicado para la toma de muestras. Se aprecia que la diferencia en el consumo de oxígeno se minimiza a tal punto que ambas curvas se superponen.

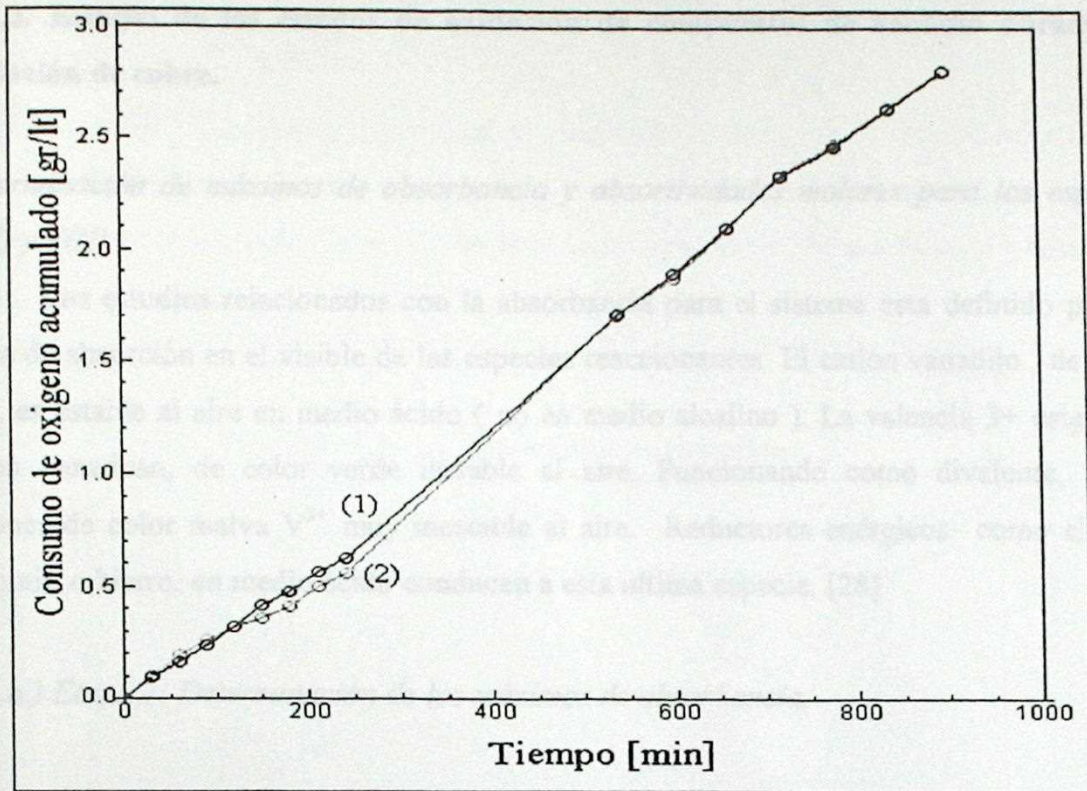
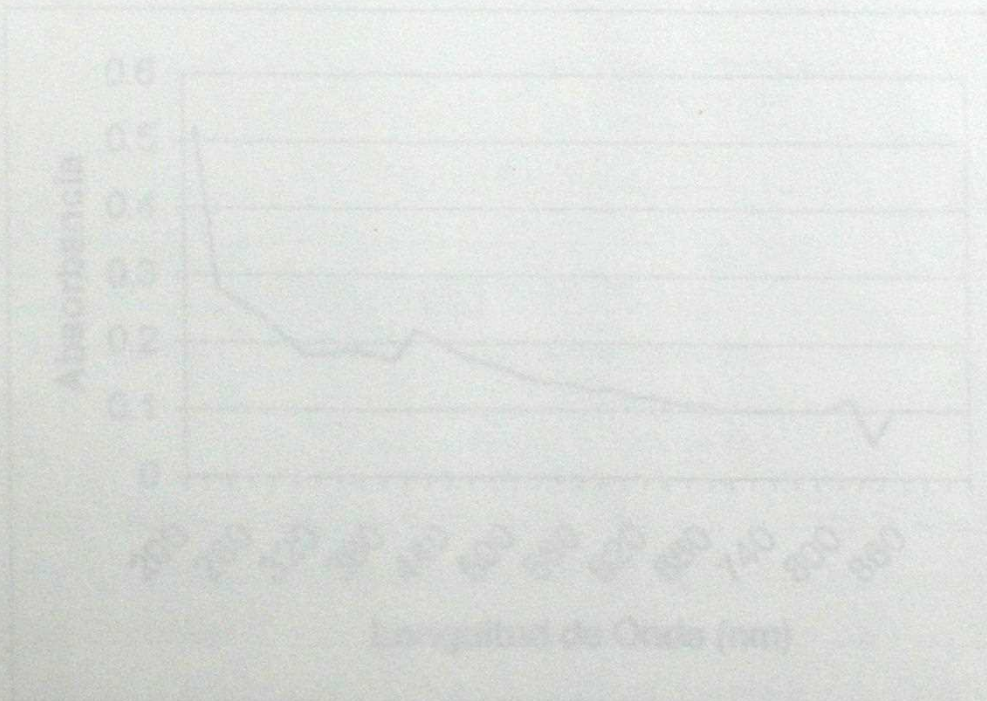


Figura 20: Curvas de consumo de oxígeno para soluciones 0.1M  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ . (1) Solución para toma de muestras, (2) Solución sin toma de muestras.



### IV.3. Estudio de los estados de oxidación de compuestos de vanadio durante la disolución de cobre.

*Determinación de máximos de absorbancia y absortividades molares para las especies V(IV) y V(II).*

Los estudios relacionados con la absorbancia para el sistema esta definido por las zonas de absorción en el visible de las especies reaccionantes. El catión vanadilo, de color azul, es estable al aire en medio ácido ( no en medio alcalino ). La valencia 3+ origina el catión vanadoso, de color verde inestable al aire. Funcionando como divalente, forma cationes de color malva  $V^{2+}$  muy inestable al aire. Reductores enérgicos como el cinc, aluminio o hierro, en medio ácido conducen a esta ultima especie. [28]

#### IV.3.a.) Etapa 1: Determinación de los máximos de absorbancia.

La Figura 21 muestra un barrido UV-Visible a la solución matriz 1M  $H_2SO_4$  previa al barrido realizado para la determinación de la longitud de onda a la cual absorben las especies.

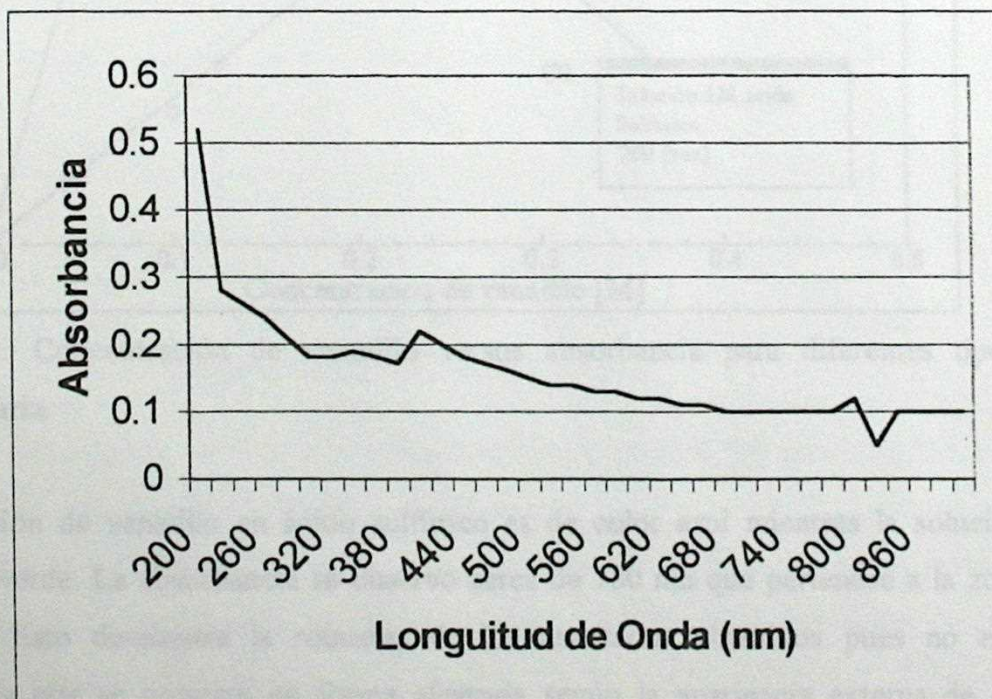


Figura 21 : Barrido de longitudes de onda a solución matriz de ácido sulfúrico.

IV.3.b.) Etapa 2.1: Determinación de la absorptividad molar de la especie  $VO^{2+}$ .

Vanadilo ( $VO^{2+}$ ): Se logró determinar la existencia de un peak a 760 nm en solución ácida 1M  $H_2SO_4$ . Esto corresponde al rojo (ver anexo 1). La Figura 22 muestra la dependencia existente entre la absorbancia y la concentración de vanadilo. Se aprecia la proporcionalidad existente dada por la ec. de Beer-Lambert.

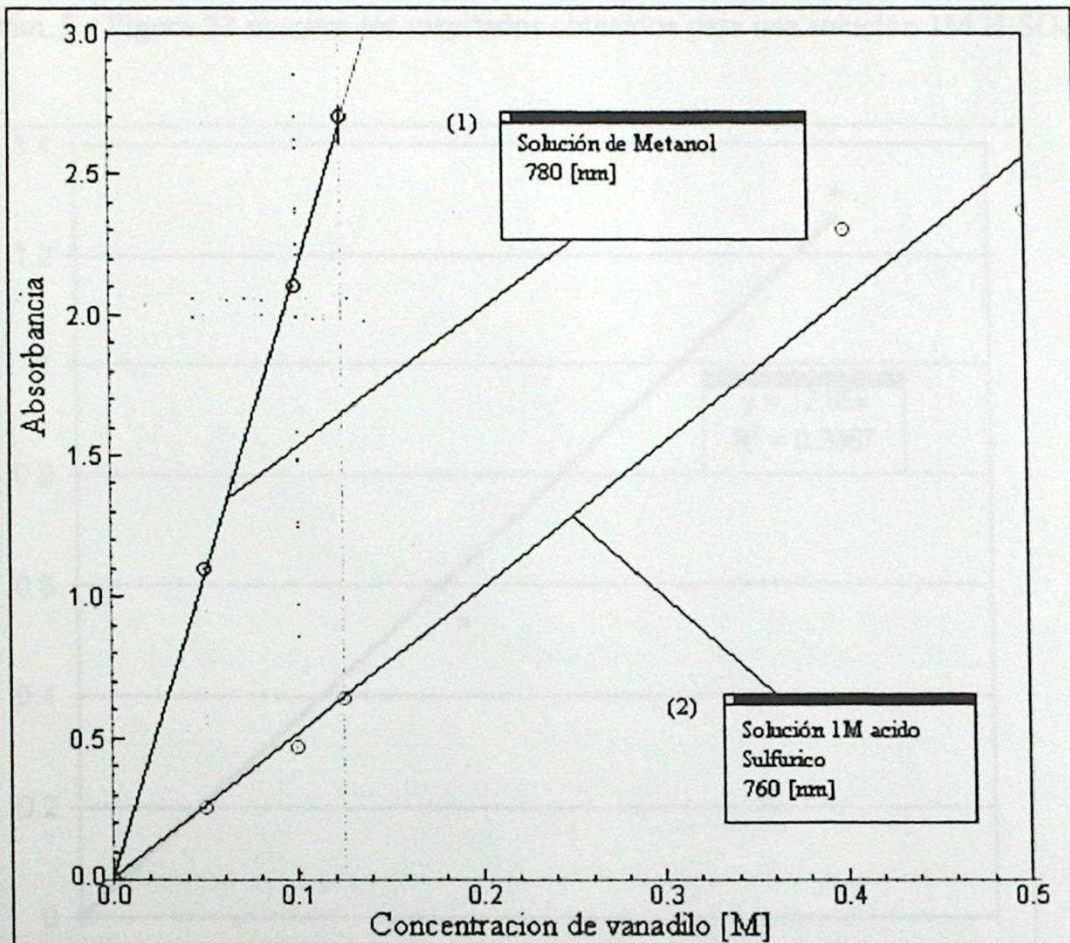


Figura 22: Concentración de vanadilo versus absorbancia para diferentes tipos de solución matriz.

La solución de vanadilo en ácido sulfúrico es de color azul mientras la solución en metanol es verde. La absorbancia se observó cerca de 780 nm que pertenece a la zona de color rojo. Esto demuestra la robustez de los resultados obtenidos pues no es una característica que se presente en forma aleatoria según la apariencia externa de dichas soluciones.

Las absorptividades molares obtenidas son 5.1225 y 21.422 [Mcm]<sup>-1</sup>.

### Etapa 2.2. Determinación de la absorptividad de V<sup>2+</sup>.

La solución 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se contacto con cinc metálico para reducir la especie de vanadilo al mínimo estado de oxidación (2+). Se observó un máximo de absorción en 400nm. La Figura 23 muestra los resultados obtenidos para una solución 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

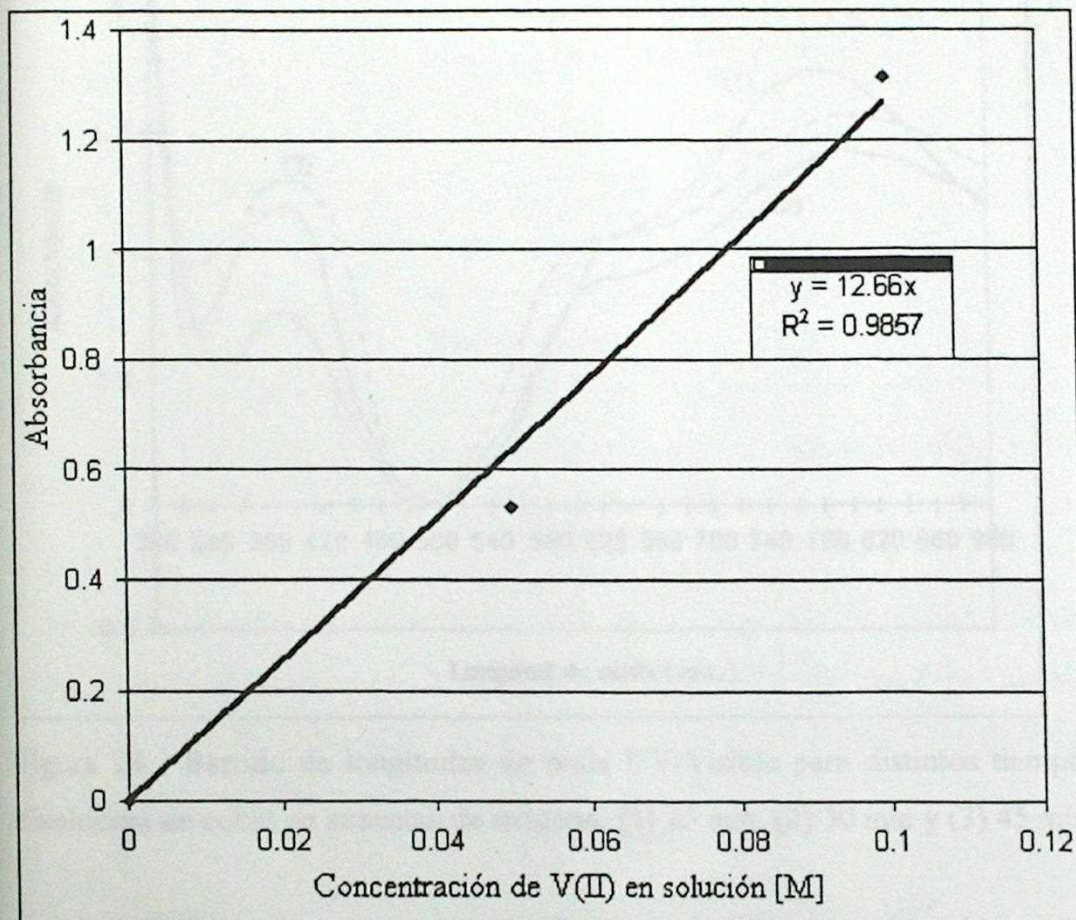


Figura 23: Absorbancia relativa a la concentración de vanadio (II) previa reducción con hierro metálico. Máximo de absorción en 400 nm.

Para obtener la curva de la Figura 23 se tuvo que reducir mediante hierro en polvo dado que la presencia de cinc interactúa con el vanadio impidiendo la formación de toda la especie de vanadilo en vanadio (II).

IV.3.c.) . *Determinación de las velocidades relativas de los iones vanadio (IV) y (II).*

Solución 1M  $H_2SO_4$ , 0.47 M  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$  se puso en contacto con exceso de cobre en polvo y se procedió a realizar barridos UV-Visible cada ciertos periodos de tiempo. La Figura 24 muestra las curvas obtenidas a los tiempos 15, 30 y 45 min.

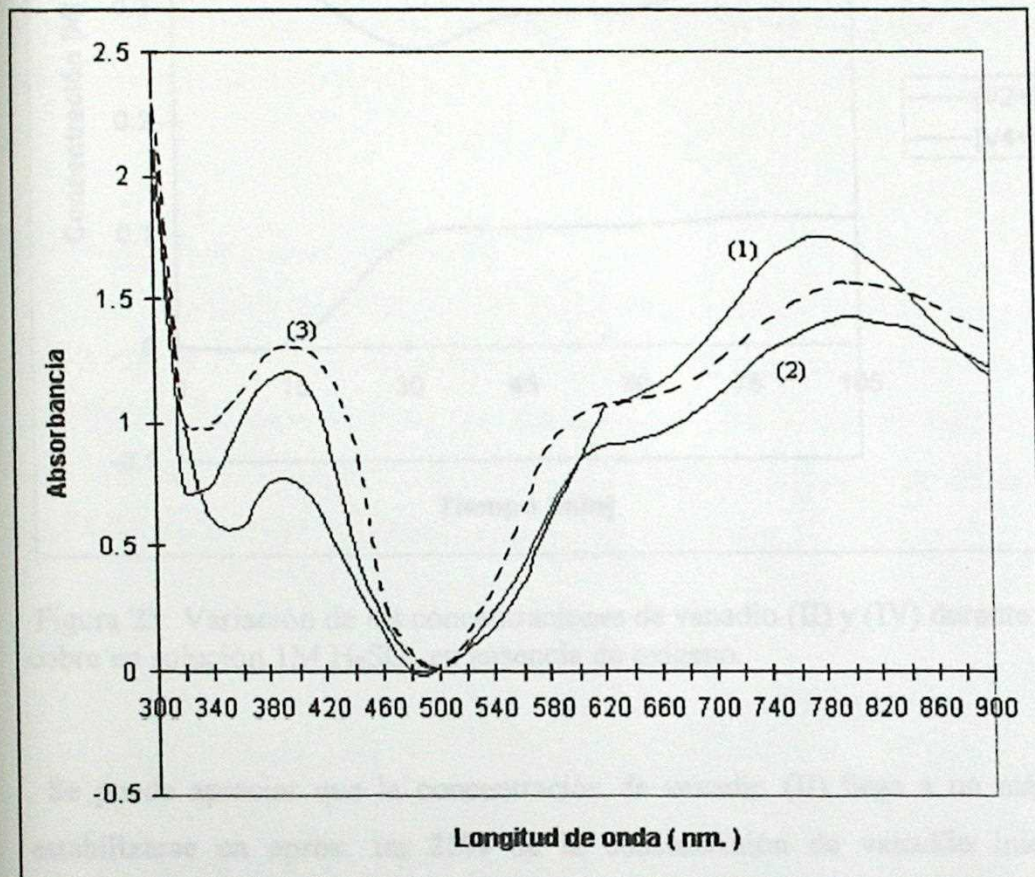


Figura 24 : Barrido de longitudes de onda UV-Visible para distintos tiempos durante la disolución de cobre en ausencia de oxígeno. (1) 15 min, (2) 30 min y (3) 45 min.

El resto de los tiempos permanecen sin mayores diferencias al barrido realizado a los 45 minutos. Trasladando mediante las absortividades molares medidas anteriormente a concentraciones se obtiene la curva presente en la Figura 25.



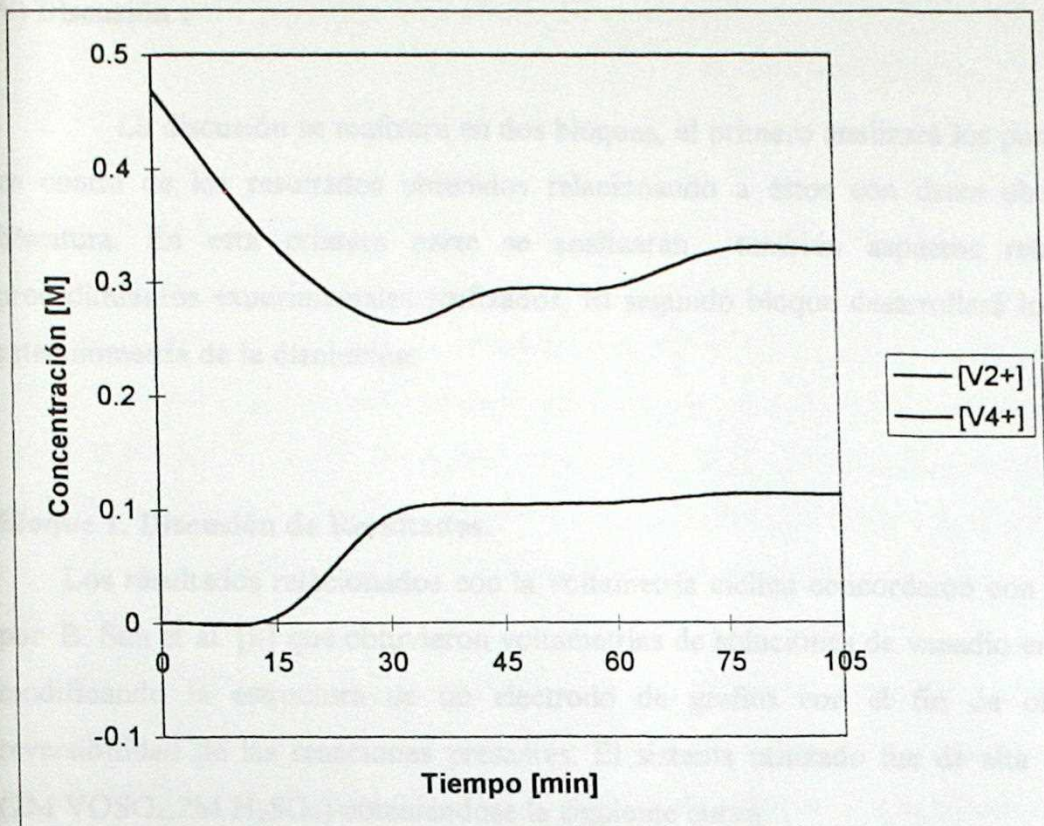


Figura 25: Variación de las concentraciones de vanadio (II) y (IV) durante la disolución de cobre en solución 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en ausencia de oxígeno.

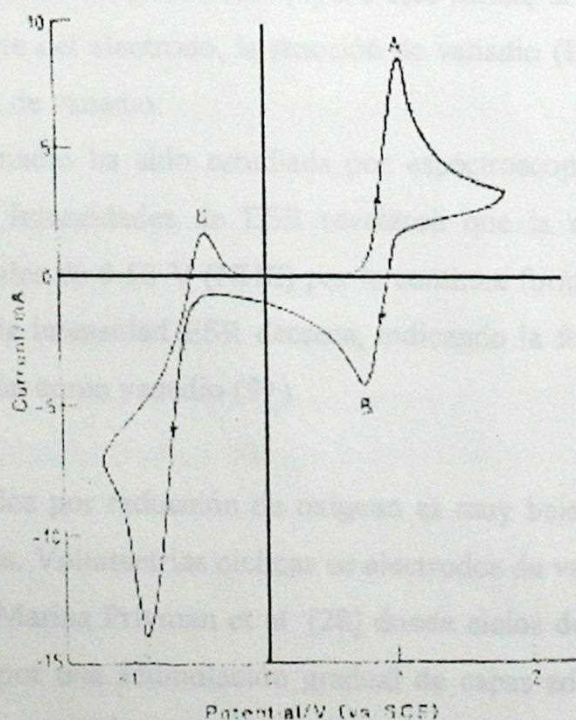
Se puede apreciar que la concentración de vanadio (II) llega a un máximo y tiende a estabilizarse en aprox. un 25% de la concentración de vanadilo inicial, mientras la concentración de este último disminuye hasta cerca de la mitad de su valor inicial para luego aumentar paulatinamente.

## V) Discusión :

La discusión se realizará en dos bloques, el primero analizará los puntos a favor y en contra de los resultados obtenidos relacionando a éstos con datos obtenidos de la literatura. En esta primera parte se analizarán también aspectos relativos a los procedimientos experimentales realizados. El segundo bloque desarrollará lo relativo a la estequiometría de la disolución.

### Bloque 1. Discusión de Resultados.

Los resultados relacionados con la voltametría cíclica concordaron con los obtenidos por B. Sun et al. [8] que obtuvieron voltametrías de soluciones de vanadio en medio ácido modificando la estructura de un electrodo de grafito con el fin de obtener mayor reversibilidad de las reacciones presentes. El sistema utilizado fue de alta concentración (2M  $\text{VO}_2\text{SO}_4$ , 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) obteniéndose la siguiente curva:



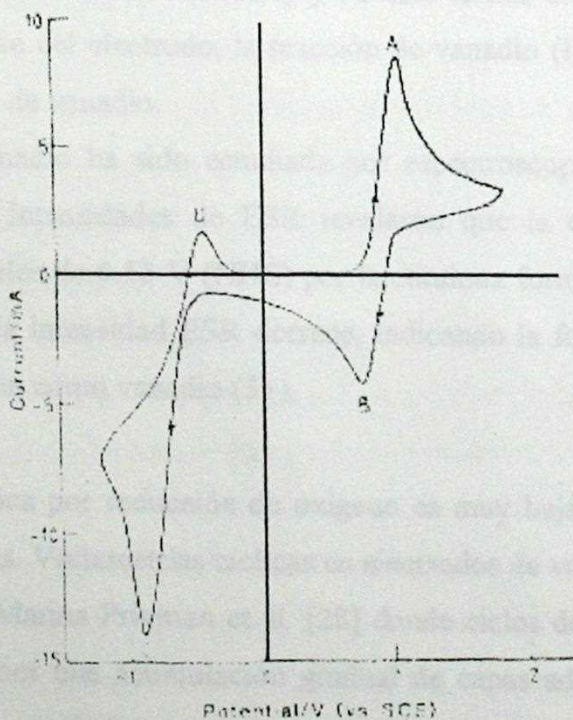
**FIGURA III : Voltametría de solución 2M  $\text{VO}_2\text{SO}_4$ , 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 4 V/min.**

## V) Discusión :

La discusión se realizará en dos bloques, el primero analizará los puntos a favor y en contra de los resultados obtenidos relacionando a éstos con datos obtenidos de la literatura. En esta primera parte se analizarán también aspectos relativos a los procedimientos experimentales realizados. El segundo bloque desarrollará lo relativo a la estequiometría de la disolución.

### Bloque 1. Discusión de Resultados.

Los resultados relacionados con la voltametría cíclica concordaron con los obtenidos por B. Sun et al. [8] que obtuvieron voltametrías de soluciones de vanadio en medio ácido modificando la estructura de un electrodo de grafito con el fin de obtener mayor reversibilidad de las reacciones presentes. El sistema utilizado fue de alta concentración (2M  $\text{VOSO}_4$ , 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) obteniéndose la siguiente curva:



**FIGURA III : Voltametría de solución 2M  $\text{VOSO}_4$ ,  
2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 4 V/min.**

En un comienzo se tenía sólo la especie  $\text{VO}^{2+}$ , la cual reacciona a  $\text{V}^{5+}$  en la oxidación referente al peak A, para luego reducirse a la especie original en la secuencia de reducción referida al peak B. Como se observa, a continuación, la reducción prosigue con un solo peak, C, lo cual lleva desde el estado  $\text{VO}^{2+}$  a  $\text{V}^{2+}$  sin pasar por  $\text{V}^{3+}$ . Debido a lo anterior, y dado que no se aprecia la reacción  $\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}$ , la carga transferida relativa a este último peak, es alta. Subsecuentemente prosigue la oxidación de  $\text{V}^{2+}$  a  $\text{V}^{3+}$ , cuya peak, D, es muy pequeño comparado con C. Lo anterior se debe a la inestabilidad del ion  $\text{V}^{2+}$  para terminar el ciclo con la oxidación de  $\text{V}^{3+}$  a  $\text{V}^{5+}$  sin pasar por el estado  $\text{VO}^{2+}$ . La reducción de  $\text{VO}^{2+}$  a  $\text{V}^{3+}$  es muy lenta para ser observada. Esto corrobora los resultados obtenidos con la única salvedad que los resultados muestran una mayor irreversibilidad en el comportamiento de las reacciones presentes.

La posibilidad de que el oxígeno, de comportamiento irreversible actúe como oxidante de vanadio lleva a la conclusión de que la oxidación en solución sí depende del pH y de la concentración de oxígeno. Lo anterior concuerda con la idea de que la concentración de iones de baja carga, debido a la inestabilidad que presentan, no son capaces de formar películas de pasivación en la superficie de electrodos. [4] De esta forma, si se genera un potencial muy anódico en la superficie del electrodo, la reacción de vanadio (IV) a (V) no se verá limitada por los iones oxidados de vanadio.

La oxidación de vanadio ha sido estudiada por espectroscopia de resonancia de spin de electrón (ESR) [21]. Intensidades de ESR revelaron que la concentración del ion  $\text{VO}^{2+}$  aumentó bajo potenciales de 0.58 V (NHE) por la continua formación de la especie oxidada. Sobre este potencial, la intensidad ESR decrece, indicando la formación de especies de más alto estado de oxidación como vanadio (5+).

La disolución anódica por reducción de oxígeno es muy baja obteniéndose corrientes del orden de microamperes. Voltametrías cíclicas en electrodos de vanadio en un amplio rango de pH fue realizado por Marina Privman et al. [28] donde ciclos de oxido-reducción repetitivos fueron acompañados por una acumulación gradual de capas adsorbidas en la superficie del electrodo. La naturaleza química de estas capas fue independiente del pH y se demostró que intermediarios de oxihidróxidos de vanadio(III) se producen en la disolución anódica por lo

tanto el ión de vanadio (III) existe en solución como ión hidroxilado. Los dos procesos más relevantes obtenidos en los voltamogramas fueron la oxidación de la especie oxihidróxido de vanadio(III) a vanadio(IV) y la reducción de óxido de vanadio(IV) a vanadio(III). En soluciones ácidas el comportamiento de los voltamogramas es irregular y no convencional. [16]

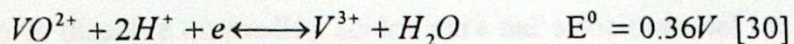
La capacidad de separación de peaks y la irreversibilidad en los pares de oxidoreducción han llevado a la producción de baterías eficientes (cerca de 90%) empleando como semiceldas las reacciones V(II)/V(III) y V(IV)/V(V), negativa y positiva respectivamente. La única dificultad en la que se encuentran este tipo de baterías es que la especie de vanadio de estado de oxidación 2+ es oxidada por aire lo que lleva a la construcción de celdas desaereadas[3]. La evolución de hidrógeno y oxígeno al cargar completamente las celdas indica la diferencia de potencial que puede llegar a generarse a bajos potenciales, para la evolución de hidrógeno observada en las experiencias. Estudios relacionados con la mantención de los electrodos muestran además que el grafito comienzan a deteriorarse observándose dispersión de partículas de carbón en la celda positiva o anódica. [17]

Para evitar lo anterior se propuso el uso de materiales de tipo orgánico [6].

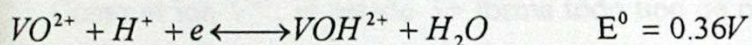
Uno de los puntos fundamentales es la característica propia de la matriz supuestamente inerte y el tipo de material o electrodo sobre el cual se realizan este tipo de reacciones. Un dato importante son las oscilaciones de potencial asociados a la oxidación de hidrógeno en electrodos de platino en soluciones de ácido sulfúrico las cuales afectarían el voltamograma al ir hacia potenciales más positivos [19]. Por otra parte se ha reconocido que el par anódico [14] asociado al vanadio(III) estaría en 0,35 volts y el catódico en -1,075 volts versus SCE en soluciones de acetonitrilo lo que contrasta con las soluciones referidas a soluciones ácido sulfúrico. Esto entrega un precedente acerca de la fuerte dependencia de las reacciones electroquímicas frente a complejos existentes en la solución. [18]

A lo anterior se añade la determinación del coeficiente de difusión. Dado que las corrientes obtenidas son de baja magnitud, esto sugiere que la especie de vanadio (III) realmente no se forma a potenciales tan anódicos. Esto explica el paso directo de vanadio (IV) a (II) en reducción permitiendo la acción del par  $H^+/H_2$ . La aparición de vanadio (II) explica la eventual aparición de cuproso en solución.

El vanadio (IV) se disuelve con igual facilidad tanto en ácidos no acomplejantes para dar el ion de color azul  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  como en bases. De aquí, la utilización de ácido sulfúrico y metanol para la evaluación de la absorptividad molar de vanadilo. El ion oxovanadio(IV) se obtiene por reducción suave del ion  $\text{VO}_2^+$  o por oxidación por aire de soluciones de  $\text{V}^{3+}$ , i.e.



Si bien esta reacción, es la que aparece en bibliografía, la reacción ha considerar, tomará en cuenta el ión hidroxilado de vanadio (III), esto es



Esto indica que la reacción no sólo involucra un intercambio de electrones, sino que también una reacción dependiente del pH.

La estabilidad del vanadio (IV) es debido a que el ión  $\text{VO}^{2+}$  forma algunos compuestos con aniones oxo en los que se conserva la unidad VO, pero esta coordinada por átomos de oxígeno de los aniones, como por ejemplo  $\alpha$  y  $\beta - \text{VO}(\text{SO})_4$ . [23]

En soluciones acuosas el catión oxovanadium (IV),  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  es característico de este estado de oxidación obteniéndose una gran cantidad de complejos asociados a este ion en presencia de distintas matrices. La estereoquímica de complejos aniónicos y neutros son la mayoría octaédrica (con distorsión tetragonal) pero algunos complejos de coordinación cinco y ocho son conocidos. [5] De ahí la facilidad para formar moléculas compuestas en solución que le dan la estabilidad.

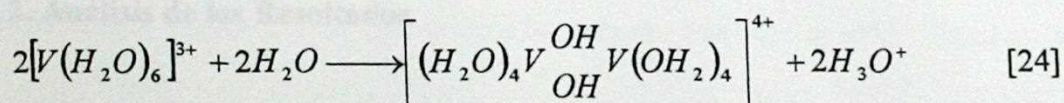
No se tienen referencia relativas a la desproporción de compuestos de vanadio pues los iones se hacen mejores oxidantes a medida que aumenta el estado de oxidación. Por otra parte se conoce la oxidación de los iones  $\text{V}^{2+}$  y  $\text{V}^{3+}$  en presencia de aire [9]. Se ha estudiado que en

ocasiones no existen relaciones estequiométricas entre soluciones de estas especies de vanadio y sólidos.. [7]

Ambas especies, iones  $V^{2+}$  y  $V^{3+}$ , desarrollan hidrataciones relativas, lo que hace que la actividad de estas especies sea variable. Por ejemplo el óxido de vanadio (III), de carácter básico se disuelve en medios ácidos para dar soluciones del ion acuoso  $V^{3+}$  o sus complejos. De estas soluciones, en presencia de  $OH^-$ , se obtiene el óxido hidratado que se oxida con mucha facilidad en el aire.

El óxido sólido correspondiente a este ion entrega soluciones de color verde de  $V^{3+}_{(aq)}$  o complejos del ion. [7] Debido a que la longitud de onda asociada es de carácter intermedio a las especies de vanadio (II) y (IV), no se pudo determinar la cinética de este ión por medio de espectrofotometría.

Como el ion  $V^{2+}$ , el estado  $3+$  forma todo tipo de complejos. La estructura estereoquímica más común es la octaédrica (con distorsión trigonal), número de coordinación cinco es relativamente común pero estereoquímica tetraédrica es rara. En solución acuosa se puede encontrar la especie  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  el cual es un ion que sólo puede ser obtenido en soluciones ácidas dado que a pH mayor ocurre la hidrólisis. La hidrólisis en soluciones levemente ácidas entrega el ion  $[VOH]^{2+}$  y posiblemente  $[V_2(OH)_3]^{3+}$ ; formando estructuras del tipo:



Efecto análogo se ha obtenido para especies binucleares formadas como intermediarias en la reacción entre  $V^{II}$  y  $V^{IV}$  en soluciones ácidas de perclorato. En 1976 se reportó la existencia de este par polivalente unido por un puente oxo y ha quedado demostrado que estos complejos son dependientes del pH. La cinética existente en la formación de este intermediario fue estudiado en presencia de ácido etilendiaminotetraacético y ácido etilendiaminotriacético. Las reacciones de estas especies son similares a  $[V(H_2O)_6]^{2+} - [VO(H_2O)_5]^{2+}$  en donde el complejo sucesor de vanadio(III),  $[VOV]^{4+}$  es detectado en el 65% de los eventos relativos a la transferencia de electrones. Dímeros análogos de vanadio(III) han sido caracterizados y se ha demostrado que son dependientes del pH. [2]

La existencia de especies de color rojo han hecho de la absorbancia y la espectrofotometría métodos de análisis importantes al momento de la determinación de este tipo de especies.

La complejidad de la cinética envuelta en este tipo de procesos fue estudiada por H. De Smedt et al. donde complejos de rutenio fueron formados en soluciones de oxivanadio(IV) en soluciones verde oscuras formando complejos binucleares no sólo polivalentes sino también poliatómicas. [1] Esto corrobora lo deducido por las experiencias electroquímicas que predicen una etapa química antes de la transferencia de electrones en la transición de vanadio (III) a (IV) y muestra que las experiencias de absorbancia, si bien, dependen de las características de la matriz, las diferencias en la ubicación de los peaks mínimas al cambiar el solvente.

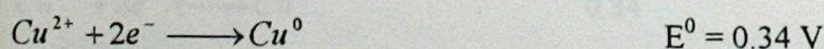
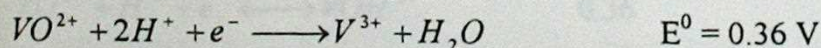
Para la determinación de vanadio (II), se puede afirmar que es el estado de oxidación menos estable de los considerados y se presenta en soluciones de color violeta conteniendo el ion acuoso. [7] Esta clase de compuestos marca una clara tendencia a la no estequiometría y no existen referencias acerca de la formación de complejos de vanadio (II) con sulfato, yoduro o bromuro en soluciones acuosas. La estabilización de este ion en solución se puede realizar en medio perclorato. [25] Soluciones acuosas de sulfato de vanadio (II) tienen color verde oscuro y a concentraciones cercanas a  $5 \cdot 10^{-3}$  M existe la indicación de que este ión se presenta preferentemente en su forma dimérica. [26]

## Bloque 2. Análisis de los Resultados

### a) Disolución de cobre en ausencia de aire:

a.1. En una primera aproximación la disolución de cobre podría explicarse mediante una reducción de vanadio (IV) a (III).

Las semirreacciones involucradas son las siguientes:





Se observa de inmediato que termodinámicamente la reacción es factible ( $\Delta E^0 > 0$ ) por lo que la estequiometría sugerida será:



Lo anterior indica que 2 moles de vanadilo produce un máximo de 1 mol de cobre, es decir, 0.62 gr de cobre disuelto por gramo de vanadilo reducido. Una simple inspección de la tabla 3 demuestra que esta estequiometría no justifica los resultados obtenidos. Una posible explicación de los altos valores de cobre obtenidos sería la presencia de cuproso en solución.

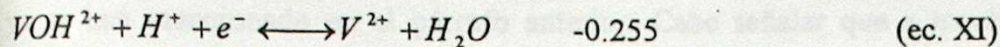
a.2. Se identificaron durante el proceso hidrógeno molecular en la interfase metal-electrolito y cobre (I) mediante la adición de cloruro de potasio.

Soluciones de sulfato favorecerá la presencia en solución del ion cúprico. Por lo anterior se puede determinar un tiempo de vida para el ion cuproso dada por la reacción de desproporción, que en agua es muy rápida teniendo magnitudes de velocidad menores a 1 seg., aumentando su valor hasta varias horas debido a la presencia de iones  $Cr^{2+}$  o  $V^{2+}$  que se oxidan reduciendo el ion cúprico en ausencia de aire. [27]

Sales de cobre (I) como por ejemplo, cloruro cuproso, es insoluble en agua y forma un precipitado blanco cristalino [29], que concuerda con lo observado al añadir la sal de potasio.

Esto nos lleva a considerar las siguientes semirreacciones además de las mencionadas, que si bien fueron mencionadas en antecedentes bibliográficos, es necesario en beneficio de la discusión que se hará a continuación, volver a escribirlas:

	$E^0$ [V]	
$Cu^+ + e^- \longleftrightarrow Cu^0$	0.522	(ec. VI)
$VO^{2+} + H^+ + e^- \longleftrightarrow VOH^{2+}$	0.36	(ec. VII)
$Cu^{2+} + 2e^- \longleftrightarrow Cu^0$	0.34	(ec. VIII)
$Cu^{2+} + e^- \longleftrightarrow Cu^+$	0.158	(ec. IX)
$2H^+ + 2e^- \longleftrightarrow H_2$	0.0	(ec. X)



El desprendimiento de hidrógeno podría explicarse por aumento del potencial de reducción del protón debido a la elevada acidez del medio (2M) aprox. +0.3 V. Este valor permitiría que pueda ser reducido por el vanadio (III) regenerándose de esta forma el vanadio (IV), el cual podría a su vez oxidar al cobre metálico, estas reacciones consecutivas producirían una caída en la acidez del medio reforzada por la reducción de vanadio (IV) a vanadio (III). De esta forma las altas concentraciones de cobre (II) disuelto por unidad de masa de vanadio podrían justificarse.

En relación al cobre (I), su formación sólo podría justificarse mediante la existencia de vanadio (II), cuya presencia ya fue identificada. En este caso las semirreacciones (ec. IX) y (ec. XI).

La formación de la especie de vanadio (II) queda ratificada por la figura 10 que presenta la transición V(II)/V(III) la cual se caracteriza por tener un cierto grado de reversibilidad.

a.3. Consumo de ácido: El consumo de ácido, se puede deber a dos causas a saber:

Consumo 1. Dado que se observó experimentalmente el desprendimiento de hidrógeno, ello solo se puede explicar por la reducción de protones del medio fuertemente ácido.

Consumo 2. El consumo de protones debido a las transformaciones de V(IV)/V(III) y V(III)/V(II).

Dado que la reacción de disolución de cobre se detiene cuando se alcanza una concentración dada de acidez en el medio, cualquiera sea la concentración inicial de sulfato de vanadilo ( 1M; 0.5M ) esto podría explicarse señalando que las concentraciones de vanadio (IV) y protónica no son las adecuadas para hacer viables las reacciones redox que

ya se han mencionado en el párrafo anterior. Cabe señalar que a través de medidas de absorbancia máxima se determino la existencia de vanadio (IV) y (II).

Este análisis resulta válido en la primeras dos horas del proceso y a tiempo infinito (1000 hrs). En la zona intermedia ( 2 a 50 hrs ) debido al procedimiento empleado para mantener el volumen de solución ( III.3.2.(B) )

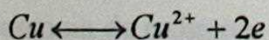
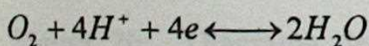
#### a.4. Variación relativa de concentración de vanadio (II) y vanadio (VI). Medidas de Absorbancia.

Se observa que la concentración de vanadio (II) llega a un 25% de la concentración de vanadilo inicial, esto indica que existirían una o mas reacciones que competirían simultáneamente en la oxidación de vanadio (II) y reducción de vanadio (IV) y/o (III).

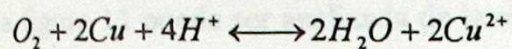
Por otra parte la concentración de vanadilo tiende a estabilizarse, presentándose un leve aumento en el tiempo. Esto de puede deber a la presencia de especie de vanadio (II) y/o (III) que se están oxidando como a la presencia de cúprico que tiene su máximo de absorción en 800 nm enmascarando la disminución de vanadilo en el barrido de absorbancia.

#### b) Disolución de cobre en presencia de oxígeno:

Como esta experiencia se realizó a concentración constante de oxígeno disuelto y en forma isotérmica ( 30°C ). En este caso, se tiene que el oxidante global es el oxígeno. Como se aprecia en la figura 26, el cobre es oxidado principalmente por la especie de vanadio (IV) que, por conceptos cinéticos no se reduce a la especie de vanadio (III) sino que directamente pasa a vanadio (II), el cual es regenerado por oxígeno a vanadio (III) y posteriormente a vanadio (IV). Tomando las semirreacciones como :

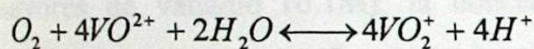


Se obtiene que la reacción global será:



Es decir, un mol de oxígeno disuelve dos moles de cobre. En términos másicos, 32 gr oxígeno disuelven 127 gr de cobre. Los datos experimentales muestran que para un consumo de oxígeno de 0.275 gr se obtienen 0.72 gr de cobre en solución.

Esta última cantidad de cobre implica un consumo de 0.18 gr de oxígeno, obteniéndose una diferencia positiva de 0.095 gr de oxígeno que, según la ecuación global de oxidación de vanadio (IV), sólo pueden ser utilizados en producir 0.985 gr de vanadio (V) disueltos.



De aquí se obtiene la relación:

$$e(O_2 / H_2O) \leq e(Cu / Cu^{2+}) + e(VO^{2+} / VO_2^+)$$

En el caso de existir la desigualdad, implicaría la existencia de otro oxidante de cobre que sale del ciclo presentado en la figura 26

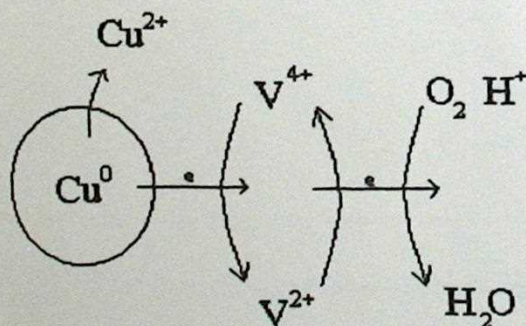
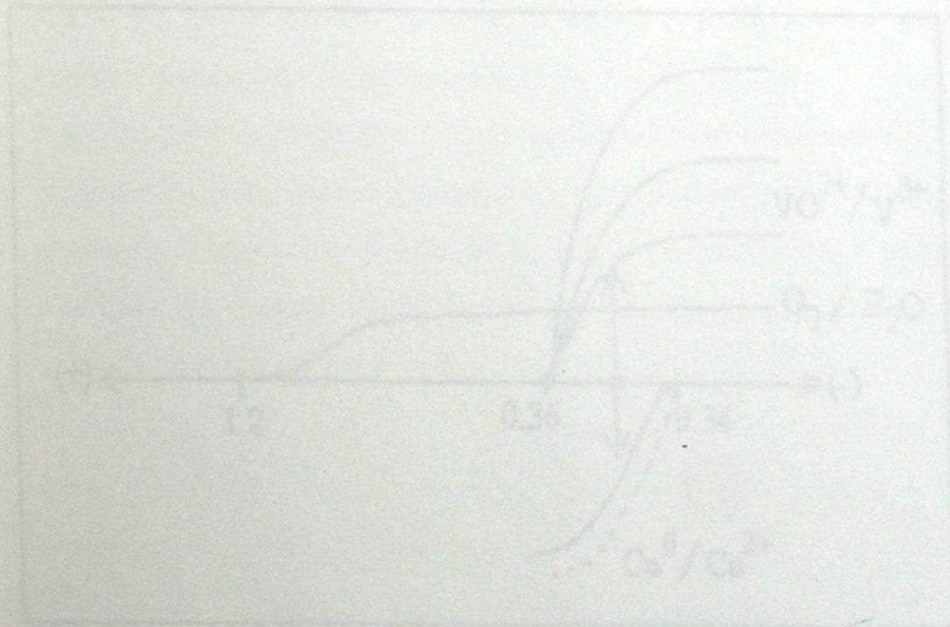


Figura 26: Diagrama de oxidación de cobre por especies de vanadio en solución en presencia de oxígeno.

## Análisis del consumo de oxígeno:

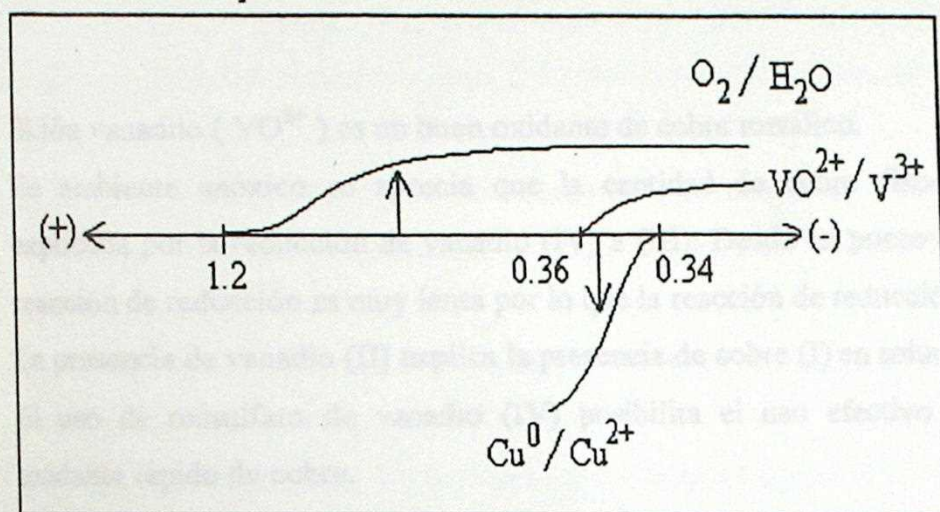
La figura 11 puede ser analizada de la siguiente forma: a medida que aumenta el tiempo de disolución de cobre, aumenta el consumo de oxígeno lo cual esta de acuerdo con las vías de consumo de oxígeno ya mencionadas. Ahora bien, en ausencia de vanadio se detectó que prácticamente el cobre no se disuelve, sin embargo, basta una baja concentración de vanadio ( $10^{-3}$  M ) para que el consumo de oxígeno y disolución de cobre aumente rápidamente. De esta forma, el vanadio se podría considerar como un "catalizador" de la reacción de oxidación de cobre.

Si se aumenta la concentración de ácido, el consumo de oxígeno también aumenta lo que esta de acuerdo con la estequiometría de la reacción (\*). Finalmente, a concentraciones mayores de vanadio (0.1M), la concentración de ácido no afecta mayormente en el consumo de oxígeno. La figura siguiente muestra explicaría la superposición de curvas de la figura 27.



Caso A:

Concentración baja de  $\text{VO}^{2+}$



Caso B:

Concentración alta de  $\text{VO}^{2+}$

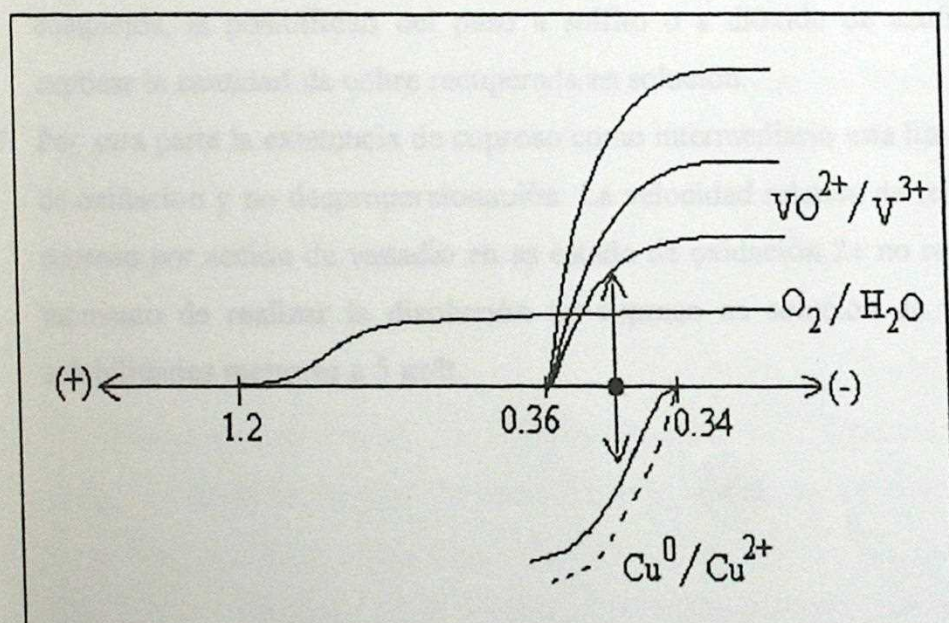


Figura 27 : Posibles escenarios de disolución de cobre por control de vanadilo inicial u oxígeno disuelto.

## VI. Conclusiones:

1. El ión vanadilo ( $\text{VO}^{2+}$ ) es un buen oxidante de cobre metálico.
2. En ambiente anóxico se aprecia que la cantidad de cobre disuelto no puede ser explicada por la reducción de vanadio (IV) a (III). Desde un punto de vista cinético la reacción de reducción es muy lenta por lo que la reacción de reducción es  $\text{V(IV)/V(II)}$ .
3. La presencia de vanadio (II) explica la presencia de cobre (I) en solución.
4. El uso de oxisulfato de vanadio (IV) posibilita el uso efectivo de oxígeno como oxidante rápido de cobre.
5. Se encontró que, si bien se trabaja fuera de la zona de estabilidad del agua, el protón no regula directamente la velocidad de oxidación de cobre.
6. En el sistema no queda claro la acción del ion sulfato, que si bien no formaría complejos, la posibilidad del paso a sulfito o a dióxido de azufre es probable para explicar la cantidad de cobre recuperada en solución.
7. Por otra parte la existencia de cuproso como intermediario esta limitado por la reacción de oxidación y no desproporciónación. La velocidad relativa de reducción de cúprico a cuproso por acción de vanadio en su estado de oxidación  $2+$  no resultó ser relevante al momento de realizar la disolución de cuproso en solución de vanadio encontrando solubilidades menores a 5 gr/lit.

## Referencias :

- [1] Humbert De Smedt, Andre Persoons, and Leo De Maeyer, " Formation and Properties of Stable Heterobinuclear Complex Containing Ruthenium and Vanadium ", *Inorganic Chemistry*, Vol 13, Nº1, 1974, pags. 90-96.
- [2] Frank J. Kristine, David R. Gard, and Rex E. Shepherd, " Observation of V<sup>II</sup>-V<sup>IV</sup> Oxo-bridge Transient in the Reduction of [VO(hedta)]<sup>-</sup> by [VO(hedta)]<sup>2-</sup> ", *J.C.S. Chem. Comm.*, 1976, pag. 994-995.
- [3] M. Skyllas Kasacos and F. Grossmith, " Efficient Vanadium Redox Flow Cell ", *J. Electrochem. Soc.* 1987, pags. 2950-2953.
- [4] F. M. Al-Kharafi and W. A. Badawy, " Electrochemical behaviour of vanadium in aqueous solutions of different pH ", *Electrochimica Acta*, Vol. 42, Nº4, 1987, pags. 579-586.
- [5] D. Nicholls, " The Coordination Chemistry of Vanadium ", *Coord. Chem. Reviews*, Vol. 1, 1966, pag. 397.
- [6] M. Kazacos and M. Skyllas-Kazacos, " Performance Characteristics of Carbon Plastic Electrodes in All-Vanadium Redox Cell ", *J. Electrochem. Soc.*, Sept. 1989, pags. 2759.
- [7] John O. Hill, Ian G. Worsley and Loren G. Hepler, " Thermochemistry and Oxidation Potentials of Vanadium, Niobium, and Tantalum ", *Chem. Reviews*, Vol. 71, Nº1, 1971, pags. 127-136.
- [8] Bianting Sun and M. Skyllas-Kazacos, " Chemical Modification and Electrochemical behaviour of Grafite Fibre in acidic vanadium solution ", *Electrochem. Acta*, Vol. 36, Nº3/4, 1991, pags. 513-517.
- [9] F. Albert Cotton y G. Wilkinson, " *Quimica Inorganica Avanzada* ", Ed. Limusa, 1996. Pag. 856.
- [10] M. Fouletier, J.-B. Mathieu, P. Noual, " *Les Applications de l'Electrochimie a l'Hydrometallurgie* ", Ed. Pluralis, 1980.
- [11] Ellis Horwood, " *Instrumental Methods in Electrochemistry* ", Southampton Electrochemistry Group. Chapter 6.
- [12] Bard, " *Electrochemical Methods* ". 1970.



- [13] D. R. Browning, W. H. Lee, G. J. Hills et J. Broadhead, " Methodes Electrochimiques d'Analyse ", Ed. Masson, 1972.
- [14] S. Hornkjol and I. M. Hornkjol, " Anodic behaviour of Vanadium in Acid Solutions ", Electrochem. Acta, Vol. 36, N°3/4, 1991, pags. 577-580.
- [15] Marina Privman, Tadeusz Hepel, " Electrochemistry of Vanadium Electrodes. Part. 1. Cyclic voltametry in aqueous solutions ", J. of Electroanal. Chem., Vol. 382, 1995, pags. 137-144.
- [16] Marina Privman, Tadeusz Hepel, " Electrochemistry of Vanadium Electrodes. Part. 2. Anodic and cathodic polarization over a wide range of pH and temperature ", J. of Electroanal. Chem., Vol. 382, 1995, pags. 145-152.
- [17] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, and A. G. Fane, " New All-Vanadium Redox Flow Cell ", J. Electrochem. Soc., (brief communications), 1986.
- [18] Thomas L. Riechel, Louis J. De Hayes, and Donald T. Sawyer, " Electrochemical Studies of Vanadium (III), -(IV), and -(V) Complexes of Diethyldithiocarbamate in Acetonitrile ", Inorg. Chem., Vol. 15, N°8, 1976, pags. 1900-1903.
- [19] Tadayoshi Yamazaky and Takuro Kodera, " Potential Oscillation of Pt electrode in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution during the anodic oxidation of H<sub>2</sub> and CO ", Electrochimica Acta, Vol. 36, N°3/4, 1991, pags. 639-646.
- [20] G. Milazo, " Electrochimie ", Ed. Dunod, 1969, Paris.
- [21] Magda A. M. Ameer and Azza A. Ghoneam, " Electrochemical Oxidation of Vanadium as Studied by Electron Spin Resonance Spectroscopy ", J. Electrochem. Soc., Vol. 142, N°12, 1995, pags. 4082-4083.
- [22] M. Pourbaix, " Atlas d'Equilibres Electrochimiques a 25°C ", Ed. Gauthier-Villars and C<sup>ie</sup>, 1963.
- [23] F. Albert Cotton y G. Wilkinson, " Quimica Inorganica Avanzada ", Ed. Limusa, 1996. Pag. 863.
- [24] D. Nicholls, " The Coordination Chemistry of Vanadium ", Coord. Chem. Reviews, Vol. 1, 1966, pag. 390.
- [25] F. Albert Cotton y G. Wilkinson, " Quimica Inorganica Avanzada ", Ed. Limusa, 1996. Pag. 867.

- [26] D. Nicholls, " The Coordination Chemistry of Vanadium ", *Coord. Chem. Reviews*, Vol. 1, 1966, pag. 385.
- [27] F. Albert Cotton y G. Wilkinson, " Química Inorganica Avanzada ", Ed. Limusa, 1996. Pag. 966.
- [28] F. Burriel Marti, F. Lucena Conde, S. Arribas J., " Química Analítica Cualitativa (Teoría y Semimicrométodos) ", 3° Ed., 1981, pag. 292.
- [29] J. A. Babor, J. Ibarz, " Química General Moderna ", 7° Ed., pag. 712.
- [30] G. Charlot, M<sup>me</sup> J. Badoz-Lambling, B. Trémillon, " Les réactions électrochimiques ( Les méthodes électrochimiques d'analyse ) ", 1958, pag. 378.
- [31] G. Charlot, M<sup>me</sup> J. Badoz-Lambling, B. Trémillon, " Les réactions électrochimiques ( Les méthodes électrochimiques d'analyse ) ", 1958, pag. 344.

Anexos

# Anexos

## ANEXO 1:

Datos relacionados con los colores absorbidos en las distintas regiones de longitudes de onda.

Región de longitud de onda removida por absorción [nm]	Color Absorbido	Color Complementario de luz Residual (visto por el ojo)
400 – 450	Violeta	Amarillo-verde
450 – 480	Azul	Amarillo
480 – 490	Verde-azul	Naranja
490 – 500	Azul-verde	Rojo
500 – 560	Verde	Púrpura
560 – 580	Amarillo-verde	Violeta
580 – 600	Amarillo	Azul
600 – 650	Naranja	Verde-azul
650 – 750	Rojo	Azul-verde

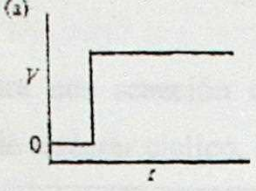
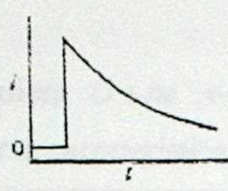
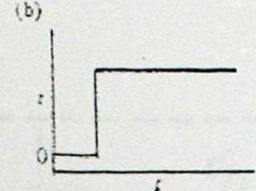
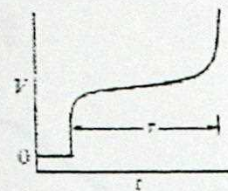
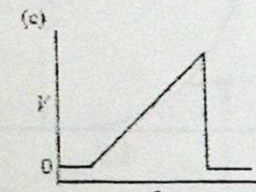
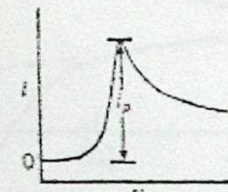
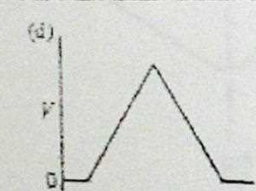
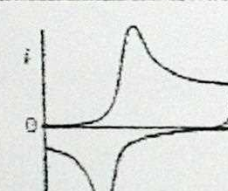
Datos extraídos de Blaedel, W.J. Meloche, "Elementary Quantitative Analysis", 2º Ed., pp. 508 New York, Harper and Row Publishers, Inc. 1963.

*Fundamento de Voltametría cíclica:*

La voltametría y el análisis voltamétrico consiste en el estudio de las relaciones existentes entre la intensidad de corriente, la tensión y el tiempo. Un electrodo de metal inerte de platino, oro u otro es utilizado como lugar de reacción. Se utiliza, junto a este último, un electrodo auxiliar de gran superficie donde la densidad de corriente es despreciable. Así, las variaciones de potencial o concentración solo afectan al electrodo inerte o de trabajo donde la corriente está limitada por: la velocidad de migración de las especies electroactivas si se tiene un control por transferencia de masa, la velocidad intercambio de cargas entre las especies si se tiene un control por transferencia de carga o regímenes mixtos de control.

Para el caso de control por transferencia de masa existen tres modos de transporte a saber: convección, migración y difusión. El desplazamiento por convección permite mantener la corriente, pero es difícilmente reproducible y teóricamente imprevisible. Ciertos sistemas de agitación, como electrodos rotatorios son utilizados con frecuencia con resultados, en algunos casos, satisfactorios. Aun así, se sigue prefiriendo soluciones en reposo para las cuales el transporte por convección es despreciable debido a que los tiempos de polarización no son muy grandes. En estas condiciones, la transferencia de masa se realiza por difusión y migración.

Ahora bien, estudios relativos a estas dos formas de transferir materia llevaron a la identificación de la señal aplicada ya sea en voltaje o corriente por medio de la respuesta del sistema reflejada en dichas relaciones matemáticas permitiendo la sistematización de métodos electroquímicos de análisis. En la siguiente tabla se pueden apreciar los más representativos.

Señal Aplicada	Respuesta	Relación
(a) 		$i_t = nFAc \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$
(b) 		$\tau^2 = \frac{\pi^2 n F c D^2}{2i}$
(c) 		$i_p = \frac{0.447 F^{\frac{3}{2}} A n^{\frac{3}{2}} D^{\frac{1}{2}} c v^{\frac{1}{2}}}{R^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}}}$
(d) 		$i_p = \frac{0.447 F^{\frac{3}{2}} A n^{\frac{3}{2}} D^{\frac{1}{2}} c v^{\frac{1}{2}}}{R^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}}}$

Donde :

A: Superficie del electrodo [L<sup>2</sup>]

c: Concentración total [M/L<sup>3</sup>]

D: Coeficiente de difusión [L<sup>2</sup>/T]

F: Constante de Faraday [ 96500 C/eq mol electrón ]

i: Intensidad de corriente [C/T]

i<sub>p</sub>: Intensidad máxima de corriente [C/T]

i<sub>t</sub>: Intensidad instantánea de corriente [C/T]

n: Numero de electrones ligados a la reacción de electrodo [eq mol electrón]

t: Tiempo [T]

v: Velocidad de barrido [V/T]

R: Constante de gases perfectos [ 1.987 cal/mol/K ]

T : Temperatura absoluta [K]

$\tau$  : Tiempo de transición [T]

Para una reacción cualquiera  $O + ne^- \rightleftharpoons R$  se tiene para un barrido de potenciales de carácter cíclico, la curva característica:

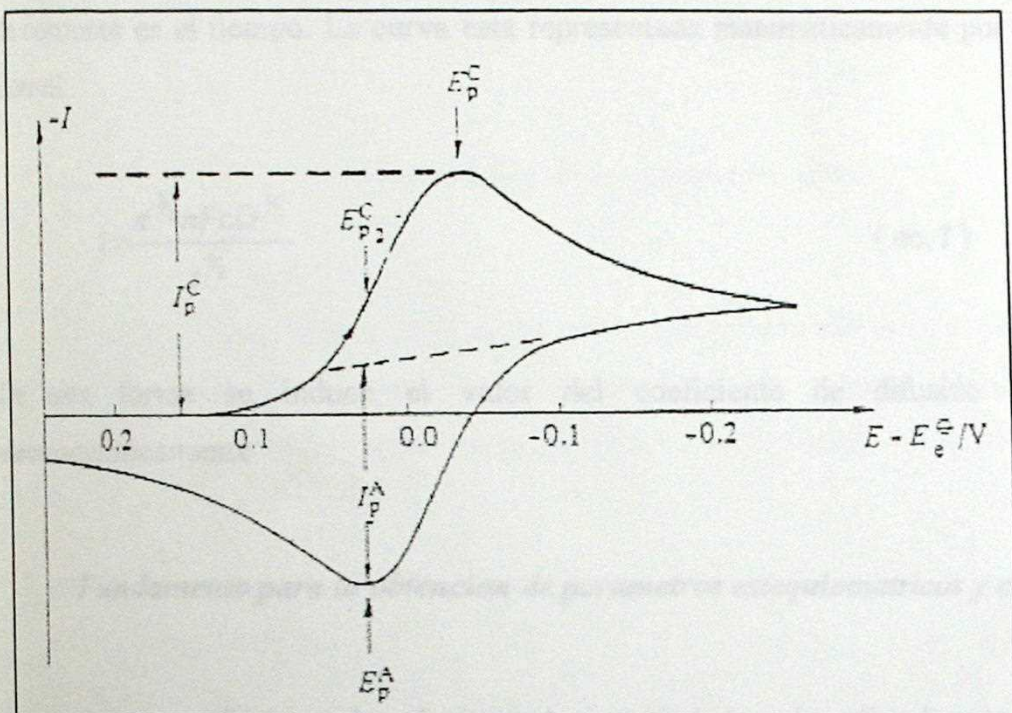


Figura 1 : Esquema de Voltametría cíclica clásica para una especie electroactiva en solución.  $E_p^C$ ,  $E_p^A$ ,  $E_{p/2}^C$  corresponden al potencial de peak catódico, anódico y medio catódico.  $I_p^A$  e  $I_p^C$  son las corrientes peaks anódica y catódica respectivas.

De la figura anterior se obtienen todos los datos referidos a la identificación de especies reactivas como a la determinación del tipo de mecanismo involucrado de oxidación reducción de dicha especie según el grado de libertad definido: velocidad de barrido, agitación, etc.

### Fundamento de cronoamperometría:

Para un sistema electroquímicamente activo que tenga la propiedad de selectividad de reacción frente a un potencial dado, puede ser estudiado desde un punto de vista

hidrodinámico determinando su coeficiente de difusión en el sistema. Uno de los supuestos para llevar a cabo el cálculo es la reversibilidad de la reacción. Cuando una reacción es reversible, se concluye que la reacción de electrodo es muy rápida por lo que la velocidad de reacción queda limitada por la transferencia de masa.

De esta forma, se aplica un potencial y se observa la respuesta en la intensidad de corriente en el tiempo. La curva está representada matemáticamente por la ecuación de Cottrell:

$$i = \frac{\pi^{1/2} n F c D^{1/2}}{t^{1/2}} \quad (\text{ec. I})$$

De esta forma se induce el valor del coeficiente de difusión de la especie electroquímicamente

#### ***Fundamento para la obtención de parámetros estequiométricos y cinéticos:***

Se trata de relacionar la cantidad de cobre disuelto en términos de las concentraciones de vanadilo presente. Para ello, a partir de las curvas extraídas de cobre disuelto y teniendo las reacciones principales presentes en el sistema, se realizan cálculos preliminares simples de desplazamiento total de reactivos a productos. Este procedimiento entrega, en conjunto con el cálculo relativo de concentraciones versus potenciales dado por la ecuación de Nerst, una visión general de los pasos que sigue la disolución.

Para una semirreacción de oxidación-reducción se tiene que el potencial está relacionado con las concentraciones de las especies oxidada y reducida por la ec. de Nerst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{O}{R} \quad (\text{ec. II})$$

Para calcular en el caso de una reacción REDOX se aplica la ecuación anterior en términos de la especie oxidante y reductora en el punto de equilibrio dado por la equivalencia de potenciales entre ambas semirreacciones.



### *Fundamento para la obtención de Parámetros Cinéticos:*

Se obtuvieron relaciones de velocidades en términos de constante cinética y orden de reacción con respecto a la concentración inicial de reactivo presente ( método de velocidad inicial ). Mediante un simple ajuste de parámetros se determinaran los dos valores.

### *Fundamento de espectrofotometria:*



Mediante la espectrofotometría se realizaron mediciones relativas a las concentraciones de las especies de vanadio que se caracterizan por poseer colores en el visible determinados. La densidad óptica es proporcional a la concentración mediante la ecuación de Beer-Lambert

$$D.O. = \log \frac{I_0}{I} = c_{\lambda} e C \quad (\text{ec. III})$$

Donde:

C: concentración de la especie ópticamente activa. [M]

e: longitud del trayecto óptico. [cm]

$c_{\lambda}$ : coeficiente de absorción molar a longitud de onda  $\lambda$ . [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]

$I_0$ : intensidad de haz incidente.

I: intensidad de haz transmitido.

Para cada una de las especies ópticamente activas, se puede determinar la velocidad de reacción en términos de las variaciones de concentración en el tiempo.