

720603



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**GELES ACIDAS EN SISTEMAS
ELECTROQUÍMICOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO FARMACEÚTICO **BIOLOGO**

P R E S E N T A :

MARIA DEL PILAR CUEVAS CERON



EXAMENES PROFESIONALES
DE QUÍMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Con cariño y agradecimiento:

A mis seres queridos

A Miguel Angel Ramírez Castillo

A mis maestros

A la U.N.A.M.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Enrique Villarreal Domínguez
Vocal: Xóchitl Arévalo Mora
Secretario: Héctor Jesús Jara Farjeat
1er. Suplente: Carolina Muñoz Padilla
2do. Suplente: José Benjamín Robles García

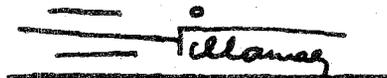
Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de electroquímica 4 - F
Facultad de Química

Nombre completo

Firma del asesor

Enrique Villarreal Domínguez


A handwritten signature in black ink, appearing to read "Villarreal", is written over a horizontal line. Above the line, there are two short horizontal strokes and a small circle.

Nombre completo

Firma del sustentante

María Del Pilar Cuevas Cerón


A handwritten signature in black ink, appearing to read "Pilar Cuevas Cerón", is written over a horizontal line.

I N D I C E

| | Página |
|--------------------------|--------|
| Introducción | 5 |
| Parte Teórica | 8 |
| Parte Experimental | 75 |
| Resultados | 106 |
| Conclusiones | 109 |
| Bibliografía | 111 |

INTRODUCCION

Las geles orgánicas e inorgánicas son de gran importancia técnica por las propiedades físicas y químicas que presentan, debido a esto tienen una extensa aplicación.

Cuando se trata de medios alcalinos o neutros el problema de la gelificación es fácilmente controlable; existen diversos agentes gelificantes y estabilizadores que en diferentes proporciones permiten el proceso en estas condiciones.

Sin embargo, cuando se trata de medios ácidos el problema es complejo, porque no hay muchos materiales que permitan formar geles en medios electrolíticos ácidos, lo que reduce considerablemente las posibilidades de preparar geles con propiedades versátiles.

En este trabajo a más de analizar las características más sobresalientes de las geles, se analiza una de sus aplicaciones: la formación de estas a partir de soluciones de H_2SO_4 y su eventual empleo en baterías recargables - $Pb/H_2SO_4/PbO_2$ +.

Han sido numerosos los intentos realizados para fabricar electrolitos gelificables (empleando diferentes sustancias), pero no obstante, se presentan diversos inconvenientes cuando son aplicados al sistema Pb - ácido, como son la fractura de la gel con el tiempo, y la separación de otros componentes con el consiguiente deterioro de éste.

Los resultados de los investigadores han probado que los componentes básicos para la elaboración de las geles son el metasilicato de sodio y el H_2SO_4 , aunque para obtener electrolito gelificable adecuado se requiere además de otras sustancias que ayudan a mejorar la gel.

En este sentido, se han obtenido electrolitos gelificables a base de sustancias coloidales obteniéndose mejores resultados, ya que en tales casos se forma una pasta continua, no fracturable, que conserva la humedad. Sin embargo, se presenta el inconveniente de que con el tiempo, el H_2SO_4 se separa de la gel, cambiando la composición de la mezcla aumentando su resistencia interna.

Este tipo de electrolito gelificable se aplica en baterías, para capacidades que no exceden de los 25 ampere-hr., con el resultado de que la resistencia es mayor que en las equivalentes con electrolito líquido y capacidades coulombicas menores, todo ello a cambio de un régimen de descarga muy estable por su baja corriente de drenaje.

Otro resultado de las investigaciones es el mejoramiento de las propiedades de la gel cuando esta se encuentra en medio neutro.

En este trabajo, de acuerdo con los datos ya conocidos, se intentó preparar una gel adecuada, en medio ácido, que cumpliera con ciertos requisitos, como ser cremosa, no fracturable y húmeda, con el fin de hacer al electrolito gelificable y poderlo aplicar al sistema ya mencionado.

La gel en estas condiciones evita la evaporación de la solución, y permite mantener en el sistema la relación adecuada de H_2O y H_2SO_4 , (aparte de los componentes activos de las - placas) para que las reacciones que se llevan a cabo en el sis tema tengan un alto rendimiento.

I.- Geles.

Las geles son sistemas bifásicos, constituidas por una fase sólida y una fase líquida. Estas se encuentran en estado semisólido, donde el líquido está dentro del sistema y de esta forma no hay líquido sobrenadante inicial, a menos que se produzca el fenómeno de evaporación.

Las geles son sistemas coloidales ya que presentan 2 fases, una interna o dispersa, esta comprende las partículas, y una fase externa o dispersante, esta comprende el solvente y un agente estabilizador. Este agente estabilizador debe poseer una naturaleza doble, que le haga afín tanto a la fase dispersa como a la dispersante, para lograr obtener una solución de partículas insolubles en determinado solvente.

Las características coloidales se presentan tanto en solventes ionizantes como los no ionizantes, en solventes acuosos y no acuosos.

Graham estableció una distinción entre geles y jaleas. Las geles guardan relación con formas cristalinas sólidas, en tanto que la jalea es una forma especial de sol (solución coloidal).

Otros autores: reservan el nombre de gel para las verdaderas jaleas y llaman pseudo-geles a los demás sistemas.

I.1.- Estructura de las geles.

Están constituidas por una estructura sólida reticular,

donde el líquido queda mecánicamente inmobilizado.

Las geles se pueden clasificar en 3 grupos estructurales.

a) geles con estructuras inestables.

b) jaleas con estructuras metaestables.

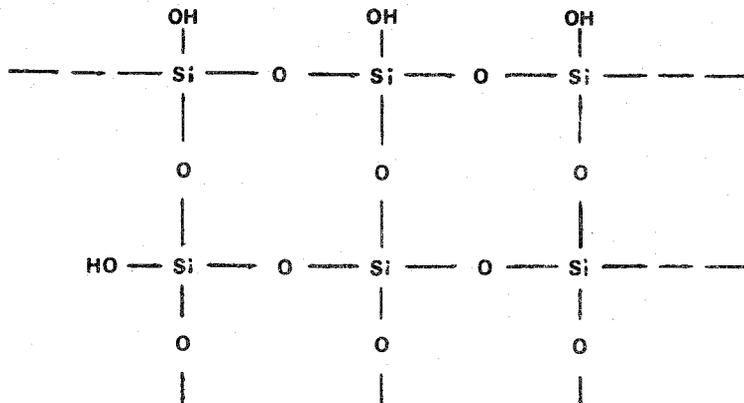
c) sistemas con redes estables.

a) Una estructura muy inestable se encuentra en hidróxido férrico, hidróxido de aluminio, bentonita y muchas otras geles en los cuales los elementos estructurales no son muy asimétricos. Aquí los cristales o partículas están unidos por fuerzas de cohesión muy débiles (atracción de Vander Waals) tales geles a menudo son tixotrópicos debido a que la estructura es tan débil que se destruye por agitación.

b) Estructuras metaestables se encuentran en la mayoría de las jaleas de proteínas por ejemplo en las gelatinas. Estas son muy ricas en líquido, son elásticas (recuperan su forma después de eliminar el esfuerzo aplicado) estas se pueden transformar en líquido por calentamiento. Aquí los elementos estructurales están unidos en una red por ligaduras secundarias como los puentes de hidrógeno.

c) Geles con estructuras estables por ejemplo las geles de ácido silícico concentrado. Estas geles se pueden obtener con la adición de ácido a soluciones de silicato de sodio, primero se forma el ácido monosilícico, sufre polimerización, formando no solamente unidades lineales, sino también polímeros espaciales,

estos pueden tener la siguiente estructura:



Una red tridimensional de ligaduras primarias SiO se obtiene finalmente. la gel resultante es rígida, estable y no se puede transformar reversiblemente en un sistema líquido.

I.2.- Clasificación de las geles.

Las geles se pueden clasificar de acuerdo con sus propiedades mecánicas como:

- a) Geles rígidas
- b) Geles elásticas
- c) Geles tixotrópicas

a) Geles rígidas: por ejemplo gel de sílice o sílica gel. - Esta gel cuando se deshidrata da origen a un vidrio o se reduce a polvo perdiendo su elasticidad, la cual ya no es capaz de formar la solución coloidal por adición del solvente, ni por calentamiento.

b) Geles elásticas: por ejemplo gelatina, agar-agar, gel de pectina. Estas geles cuando se deshidratan dan origen a un sólido elástico a partir del cual se puede formar la solución coloidal por adición del solvente y calentamiento si es necesario.

c) Geles tixotrópicos: por ejemplo la gel de hidróxido férrico, esta tiene la propiedad de licuarse cuando se agita, y una vez que se deja en reposo vuelve a tomar la forma de gel.

I.3.- Propiedades generales de los sistemas coloidales .

I.31 Tamaño de partícula: está comprendido entre los 10 y 2000 A° aproximadamente.

I.32 Propiedades de superficie: otra de las características de la materia coloidal, es su mayor área superficial en relación con la cantidad de materia presente.

I.33 Carga eléctrica de la partícula: las cargas eléctricas son fundamentales en la estabilización de la partícula ya que impiden la precipitación coloidal. Los coloides cuya estabilidad depende de la carga eléctrica de las partículas, reciben el nombre de coloides liofobos. Estos en ausencia total de iones tienden a coagular, pero en presencia de una pequeñísima cantidad de iones, se estabilizan probablemente porque se absorben iones positivos o negativos en la superficie del coloide y estos dan su carga a las partículas o micelas coloida-

les.

Si se agrega un exceso de electrolito, hay coagulación por neutralización de cargas eléctricas del coloide - por los iones de signo contrario.

Existen otros coloides en los que además de la carga eléctrica, su estabilidad depende de una capa protectora de H_2O que rodea a la micela coloidal, la cual evita el contacto directo entre ellas protegiendo de esta forma el coloide. Estos coloides reciben el nombre de coloides liófilos cuyo medio dispersante o solvente es el H_2O también reciben el nombre de hidrófilos, estos son menos sensibles a los electrolitos (debido a la capa acuosa que los rodea y les da mayor estabilidad) - por estar hidratados o solvatados, solamente los electrolitos muy concentrados pueden provocar la precipitación por salado de estos coloides. Entre los coloides liófilos están las proteínas, los almidones, agar-agar. Cuando se agrega un coloide liófilo a uno liófilo, el coloide liófilo protege al coloide liófilo haciendolo más estable y resistente a los electrolitos, a esto se le llama protección de un coloide inestable liófilo - con uno liófilo.

I.34 Propiedades eléctricas de los sistemas dispersos: en - la doble capa eléctrica se forman 2 capas de iones, - una con iones positivos y la otra con iones negativos, en esta se llevan a cabo los fenómenos electrocinéti--

cos como son, los procesos eléctricos y el desplazamiento relativo de la fase y del medio de dispersión.

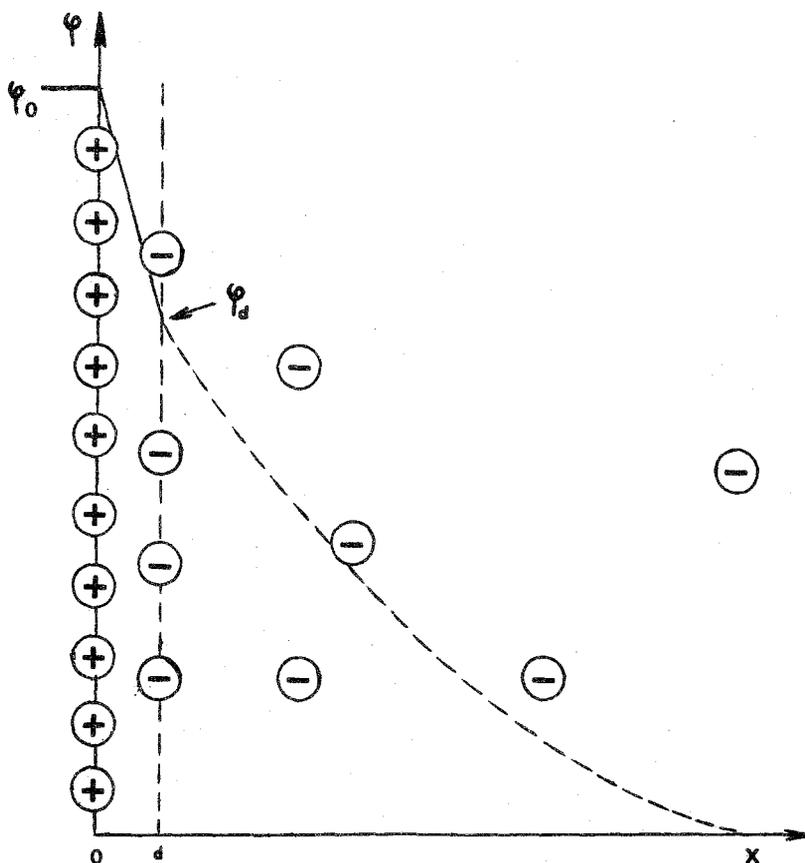
Esta doble capa eléctrica consta de 2 partes principales:

a) Una parte densa más cercana a la superficie (capa de Stern-Helmholtz) donde las fuerzas de adsorción son sustanciales.

b) Una parte difusa más alejada (capa de Gouy-Chapman) donde estas fuerzas se pueden despreciar.

La doble capa eléctrica se puede imaginar como: 2 placas paralelas de un condensador cargado, las cuales se encuentran separadas por una capa intermedia de medio de dispersión.

Representación esquemática de la estructura de la
doble capa eléctrica.



ψ_d = potencial de la capa densa.

ψ = potencial

ψ_0 = potencial de la superficie de la fase sólida con respecto al medio de dispersión.

x = superficie.

Una de las placas del condensador está formada por - - iones que se fijan en la propia superficie, éstos son los iones que determinan el potencial, en esta también hay iones cargados homonimamente con la superficie y - son los llamados coiones, y la otra placa tiene iones contrarios que se encuentran en el medio. Semejante se paración de las cargas lleva a la aparición de la dife rencia de potencial entre las fases en contacto.

Las causas de aparición de la doble capa pueden ser de bido a:

- a) la transición de un ión de una fase a la otra al es tablecerse el equilibrio electroquímico.
- b) a la ionización de las moléculas de la fase sólida.
- c) la formación de una capa de iones determinadores - del potencial en la superficie (de acuerdo al medio de disolución presente).
- d) la polarización de la superficie, con la ayuda de - una fuente de corriente externa.

I.35 Fenómenos electrocinéticos: son muy sensibles a la pre sencia de electrolitos en el medio de dispersión, en - la mayoría de los casos cuando el contenido de electro lito es considerable, disminuye la intensidad de mani festación de estos efectos como son:

- a) el movimiento de las partículas de la fase dispersa.
- b) la magnitud de los potenciales.
- c) la corriente de flujo.

d) el cambio de dirección del movimiento de las fases (del flujo de corriente) o del signo de los potenciales que se engendran (a esto se le llama recarga de la superficie, o cambio de signo de su carga).

Los fenómenos electrocinéticos y el potencial Z sufren modificación debido a la presencia de electrolitos. El potencial Z que se encuentra dentro de los márgenes de la parte difusa de la doble capa, se ve afectada por los electrolitos que se encuentran presentes en el medio de dispersión.

Existen diferentes clases de electrolitos y son los siguientes:

- a) electrolitos indiferentes.
- b) electrolitos que contienen iones de adsorción específica.
- c) electrolitos no indiferentes.

Estos electrolitos de alguna forma modifican el potencial electrocinético Z y la intensidad de manifestación de los fenómenos electrocinéticos.

I.36 Propiedades eléctricas de los sistemas dispersos libres: La introducción de la fase dispersa en el medio de dispersión provoca la variación de sus propiedades como son: la conductividad, la constante dieléctrica, así como la aparición de los fenómenos electrocinéticos.

El cambio en la conductividad eléctrica al introducir partículas de la fase dispersa en el medio de dispersión puede ser debido a 2 circunstancias:

- a) a la sustitución de una parte del volumen del medio por partículas de conductividad distinta.
- b) a la incorporación de las propias partículas a la transferencia eléctrica a costa de su movimiento en el campo eléctrico exterior.

En los sistemas dispersos libres diluidos el efecto en la conductividad eléctrica y en las propiedades dieléctricas es de ordinario pequeña, también lo es para las partículas con alta conductividad (por ejemplo metálicas) debido a los efectos de polarización en la superficie de las partículas y en el medio acuoso.

I.37 Propiedades ópticas: el fenómeno de dispersión de la luz fue estudiado por Tyndall y es el siguiente.

Si se pasa un haz intenso de luz a través de un medio ópticamente vacío, es decir, que no contiene partículas apreciablemente mayores que las moléculas, no se puede seguir fácilmente el recorrido luminoso, pero si se hayan presentes partículas de mayor tamaño dispersarán la luz indicando así la presencia de partículas mayores que dispersan la luz y el haz resulta visible. - La mayor parte de las soluciones verdaderas son ópticamente vacías, pero las soluciones coloidales dispersan la luz, indicando así la presencia de partículas mayo-

res que las moléculas pequeñas, pero no tan grandes para apreciarse en el microscopio común. (15)

I.38 Proceso de formación de la gel.

Al proceso de formación de una gel se le denomina gelificación. La posibilidad que tiene un sol para gelificar depende de 2 condiciones importantes.

- a) la forma que tengan las partículas dispersas.
- b) la concentración de la fase sólida.

Cuando las partículas dispersas tienen forma asimétrica necesitan concentraciones menores para formar la gel por ejemplo, basta 0.5% de pectina para provocar la gelificación, mientras que para gelificar un hidrosol de hidróxido férrico cuyas partículas son ligeramente asimétricas se requiere una concentración de 6 a 8%. (3)

2.- Sílice a partir de metasilicato de sodio.

2.1.- Generalidades de la gel de sílice.

La gel de sílice es un material granular translúcido, amorfo y estable, se encuentra en forma parcialmente deshidratada de sílice coloidal polimerizada.

Existen diversas formas de la gel de sílice las cuales se agrupan en 2 tipos.

- a) Gel de densidad regular: esta posee una gran superficie interna y una gran capacidad para absorber vapor de H_2O y otros vapores condensables.
- b) Gel de poca densidad: cuya extensión superficial y volumen de poros es algo menor con respecto al anterior, presentando una menor capacidad de adsorción.

El conjunto de una partícula de sílice se compone de unidades interiores de SiO_2 , cada átomo de silicio, está rodeado en disposición tetraédrica de 4 átomos de O_2 , a su vez cada uno de estos últimos se encuentra compartido por 2 átomos de Si. Esto forma una estructura polimérica interna, de enlace continuo. Pero en las superficies de las partículas las fuerzas de coordinación de una cierta unidad de SiO_2 no se satisfacen de modo completo, ya que no quedan rodeadas en todos los lugares por unidades de sílice. Son posibles 2 tipos de grupos superficiales silanol y siloxano. Una determinada superficie de la gel de sílice puede presentar a la vez ambos grupos.

Las geles de sílice son inertes o reactivas dependiendo de la naturaleza de las superficies expuestas. Los grupos siloxanos tienden a ser inactivos, mientras que los silanoles son bastante reactivos, estos tienen las siguientes estructuras:

Grupo silanol.



Grupo Siloxano.



Reacciones de superficie de las sílices amorfas. Los grupos hidroxilo del silanol son de carácter ácido débil y producen todas las reacciones típicas de estos grupos funcionales como son, la esterificación con alcoholes primarios y secundarios, pero no con los terciarios. Los alcoholes que reaccionan pueden ser alcoholes sustituidos y no sustituidos, de esta forma los grupos silanoles esterificados con éstos, adquieren el comportamiento general del grupo sustituyente.

La naturaleza ácida de la superficie del silanol, hace que manifieste una intensa afinidad para las sustancias básicas.

2.2.- Estructura de las geles de sílice.

Los estudios con rayos X indican que las geles de sílice poseen una estructura de cristobalita. las medidas magnéticas muestran la presencia de SiO_2 y H_2O .

Por microscopía electrónica se aprecia que las partículas individuales no son compactas, sino de carácter esponjoso y probablemente deben estar constituidas por unidades menores de sílice.

Las estructuras de las partículas de sílice oscilan entre mallas de cadenas y anillos hasta unidades tridimensionales muy condensadas. Dada la índole de estas estructuras, cada partícula puede considerarse como un entrecruzado de canales primarios y secundarios.

Los canales primarios son muy finos, de dimensiones próximas a las moleculares, éstos no se pueden destruir por pulverización. Si contienen agua, es en forma de H_2O adsorbida.

Los canales secundarios son más gruesos, obedecen a la teoría capilar, y se llenan con H_2O únicamente en el caso de ser muy elevada la humedad, éstos se destruyen por pulverización.

El tamaño, distribución y relación de los canales primarios a secundarios son factores que determinan la consistencia física y capacidad de adsorción y absorción de un gel. Por otra parte, determinan también el tamaño límite de las moléculas que pueden introducirse en la estructura.

2.3.- Propiedades de la gel de sílice.

La forma física final marca las propiedades de una de-

terminada gel y sus condiciones para una cierta aplicación.

La apariencia física y las cualidades comerciales de estas geles resultan función de su contenido de H_2O .

Efecto del contenido de H_2O sobre las condiciones físicas de las geles de sílice.

300 H_2O/SiO_2 ... máximo contenido en H_2O (puede separarse parte del H_2O por presión mecánica)

30 - 40 H_2O/SiO_2 ... fácil de cortar (presenta sinéresis)

20 de H_2O/SiO_2 ... rígido

10 de H_2O/SiO_2 ... deleznable

6 de H_2O/SiO_2 ... se puede triturar a polvo fino.

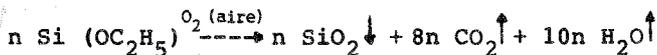
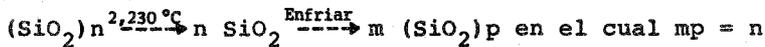
2.4.- Formas de obtener la gel de sílice.

La contribución de Graham fue la invención de un método para preparar soles de sílice y el descubrimiento de que se puede formar el hidrogel cuando se desestabiliza un hidrosol al extraer, por diálisis, los electrolitos.

Existen 2 clases de sílice amorfa preparada.

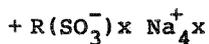
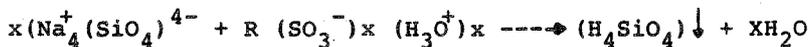
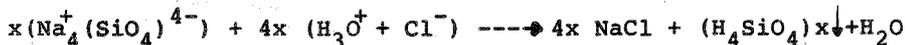
La primera es el humo de sílice, se obtiene por condensación de vapores de sílice. Los humos se pueden formar por vaporización y condensación posterior de la propia sílice, o por combustión de silicio, tetracloruro de silicio, o ésteres de ácido silícico (silicato de etilo) en el aire.

Algunas reacciones típicas son las siguientes.

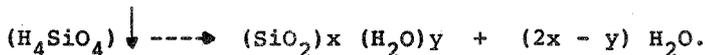


Se extraen los vapores, se condensan y se recoge el polvo de sílice.

El segundo tipo de sílice amorfa sintética es la sílica gel (gel de sílice) que es una variedad hidratada. Se obtiene por precipitación, a partir de disoluciones acuosas de silicatos solubles.



En estas reacciones $R(\text{SO}_3^-)_x$ representa el esqueleto aniónico de una resina de cambio de cationes. Las condiciones en que se opera son favorables para la polimerización del ácido monómero a medida que este se forma.



La gel más pura se consigue por técnicas de cambio iónico.

Los productos de precipitación por ácidos son menos pu

ros: se pueden separar por diálisis los aniones de la sal - que origina, pero no es posible la eliminación total de los cationes. (5)

Otra forma de obtener la gel de sílice es empleando el silicato de sodio, ya sea como solución acuosa del $n \text{Na}_2\text{O} \cdot m \text{SiO}_2$ o simplemente Na_2SiO_3 o bien como SiO_2 hidratado o ácido silícico.

Cuando se emplea la solución acuosa del Na_2SiO_3 , ésta reacciona con una parte del H_2SO_4 de acuerdo con la siguiente reacción.



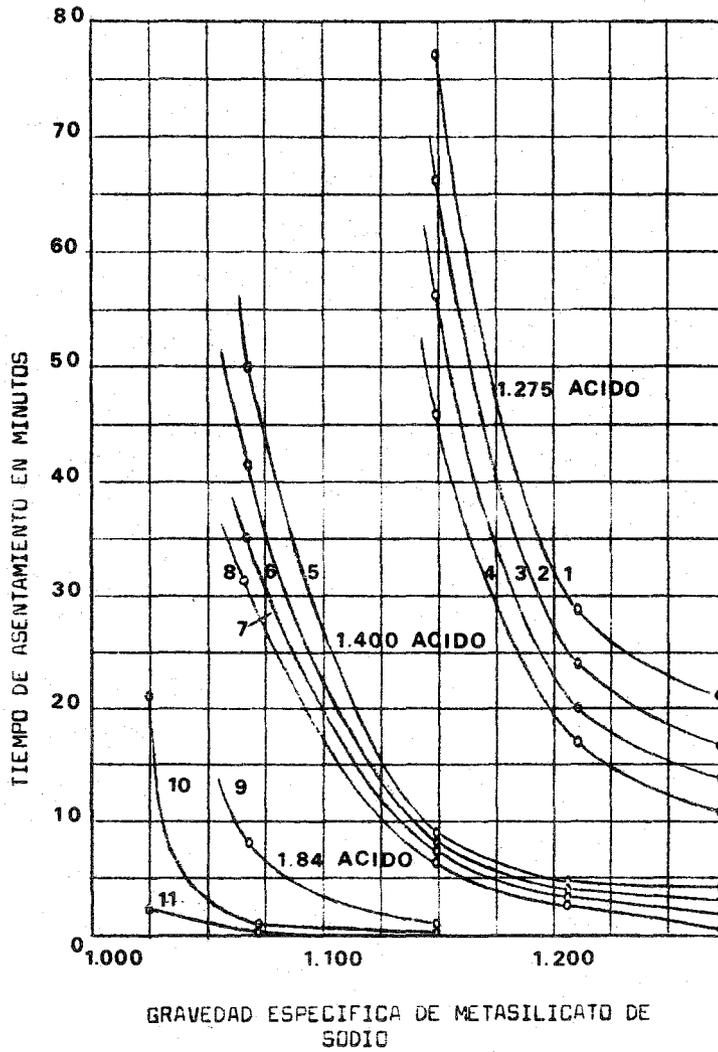
En esta reacción es necesario que tanto el ácido como el H_2O sean puros. Los cloruros pueden ser las impurezas - mas comunes que aparecen en el silicato soluble.

En la reacción primero se forma el ácido monosilícico, sufre polimerización formando no solamente unidades lineales, sino también polímeros espaciales. Se obtiene una red de ligaduras primarias de SiO .

Para que se forme la gel de sílice, primero tiene lugar el tiempo de asentamiento y posteriormente la rigidez, esto es regulado por la proporción de ácido y silicato soluble.

La figura siguiente representa una gráfica donde el eje de las x (representa la gravedad específica de las soluciones de metasilicato de sodio) y el eje de las y (el tiempo

po de asentamiento en minutos).



Cuando se inicia el espesamiento de la mezcla, ocurre en pocos minutos el final del proceso de asentamiento.

Esta mezcla presenta un interesante tiempo de reacción si la mezcla se hace con soluciones diluidas como por ejemplo H_2SO_4 gravedad específica de 1.275 y metasilicato de sodio gravedad específica de 1.21.

Cuando el porcentaje de metasilicato de sodio es mayor en proporción al ácido el asentamiento de la gel es más rápido.

El tiempo de asentamiento para varias combinaciones se muestra en la figura anterior.

Las curvas, son numeradas de la I a la II representan diferentes proporciones de silicato soluble (metasilicato de sodio) y soluciones de ácido medidas por volumen.

Curva 1 5 partes de ácido Sp.gr 1.275 con una parte de silicato soluble.

Curva 2 4 partes de ácido Sp.gr 1.275 con una parte de silicato soluble.

Curva 3 3 partes de ácido Sp.gr 1.275 con 1 parte de silicato soluble.

Curva 4 2 partes de ácido Sp.gr 1.275 con 1 parte de silicato soluble.

Curva 5 5 partes de ácido Sp.gr 1.400 con 1 parte de silicato soluble.

- Curva 6 4 partes de ácido Sp.gr 1.400 con 1 parte de silicato soluble.
- Curva 7 3 partes de ácido Sp.gr 1.400 con 1 parte de silicato soluble.
- Curva 8 2 partes de ácido Sp.gr 1.400 con 1 parte de silicato soluble.
- Curva 9 1 parte de ácido Sp.gr 1.84 con 4 partes de silicato soluble.
- Curva 10 1 parte de ácido Sp.gr 1.84 con 3 partes de silicato soluble.
- Curva 11 1 parte de ácido Sp.gr. 1.84 con 2 partes de silicato soluble.

El producto final es una gel de aspecto opalescente pero semiincoloro, cuando los reactivos son puros. (17) (7)

Se hicieron otras propuestas para obtener la gel, teniendo como componentes básicos el metasilicato de sodio y el ácido sulfúrico, pero adicionando diversos materiales como carboximetilcelulosa CMC o la acrilamida, sin haber conseguido la gel adecuada.

Otra de estas propuestas fue optimizar el proceso de gelación del SiO_2 a partir de soluciones de silicato de sodio y H_2SO_4 , pero ahora en presencia de pectina y polivinil pirrolidona (PVP). El resultado de ésta fue sorprendente en virtud de que se obtiene una total continuidad en la gel, de tal manera que se mantiene como una pasta homogénea, ma-

nejable sin que se fracture o se seque.

Existen otras geles obtenidas a partir de metasilicato de sodio, pero adicionándoles a unas ácido láctico y a - - otras una sustancia alcalina como hidróxido de sodio o bicarbonato de sodio.

De este tipo de geles se tiene la información de que - dan buena gel, cuando se llevan a cabo en un pH neutro, pero cuando se encuentran en medios muy ácidos o en medios - muy alcalinos, las geles obtenidas son débiles y la forma-- ción de éstas es lenta. Además las mejores geles se forman cuando las soluciones tienen de 1 a 3% de metasilicato de - sodio, ya que si las soluciones tienen mayor porcentaje de este, tienden a convertir la gel en un precipitado gelatino so.

De acuerdo con esta información se pueden producir so- luciones de silicato, tanto de carácter ácido como alcalino con o sin la adición de otras sustancias para propósitos es pecíficos y así evitar el derrame del electrolito en los - acumuladores. (2) (3) (6) (10)

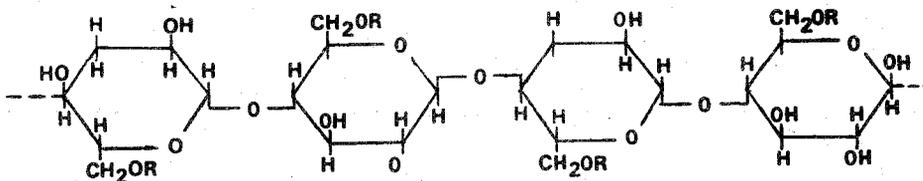
A continuación se describen las propiedades de la CMC y de la PVP empleadas en la preparación de las geles.

Carboximetilcelulosa (CMC).

La carboximetilcelulosa sódica es un polímero semisin- tético, con un peso molecular entre 21,000 y 500,000 ya que se obtiene por reacción de la celulosa alcalina y el cloro-

acetato de sodio.

Estructura de la CMC.

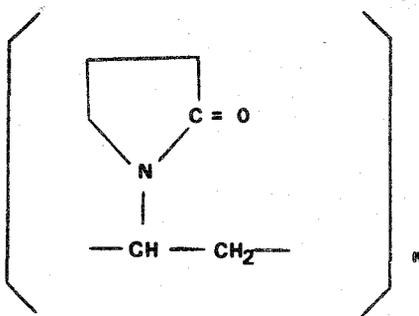


La carboximetil celulosa sódica es soluble en H₂O donde los grupos CH₂COOH sustituyen a las unidades de glucosa de la cadena celulosa a través de un enlace éter. (11)

Polivinil Pirrolidona (PVP).

Es un polímero de la vinilpirrolidona que se obtiene mediante la técnica de Reppe.

Estructura de la PVP.



Su principal aplicación es la preparación de soluciones coloidales, debido a sus propiedades como coloides protector y su estabilidad frente a los ácidos fuertes. (8)

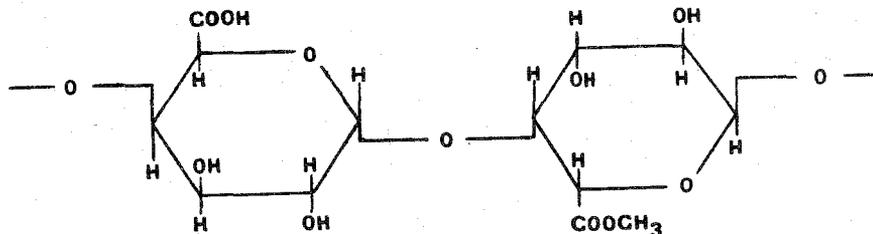
3.- Geles de pectina.

3.1.- Generalidades de la pectina.

La pectina es esencialmente un polisacárido lineal, - con un peso molecular entre 50,000 y 180,000 que se obtiene de los cítricos y frutas como la manzana o la pera principalmente, mediante tratamiento ácido.

El principal constituyente de la molécula de pectina - es el ácido D - galacturónico, aún cuando también contiene algunos azúcares neutros como la D - xilosa o la L - arabinosa.

Estructura de la pectina.



La pectina es soluble en H₂O, posee propiedades estabilizadoras de los coloides y es susceptible de gelificar. Su tiempo de gelado en solución acuosa depende del grado de esterificación que presenta la molécula, y el pH de gelación debe de ser inferior a 3, en virtud de que a pH cercano a - 2, la molécula adquiere una carga eléctrica próxima a cero, y en ausencia de iones polivalentes, la gel adquiere su mayor consistencia. (11) (14) (4) (9) (8)

Las geles de pectinas de frutas son ácidos pectínicos

de alto peso molecular con proporciones variables de grupos carboxilo, esterificados con alcohol metílico.

Los ácidos pectínicos que tienen más de la mitad y hasta las 3 cuartas partes de los grupos esterificados se designan como pectinas, y aquellos que contienen menor proporción de grupos esterificados se designan como pectinas de bajo metoxilo.

Las pectinas que se encuentran más esterificadas se utilizan para hacer jaleas de pectina con mucha azúcar, en cambio las pectinas de bajo contenido de metoxilo se utilizan para formar geles con iones divalentes y menor concentración de azúcar, o con los iones divalentes solos, dependiendo del grado de metilación. (3)

3.2.- Formación de las geles de pectina de frutas y el control de sus variables durante la formación de ésta.

Para formar estas geles se requiere de un equilibrio adecuado entre los 4 principales constituyentes que son: pectina, ácido, azúcar y H_2O .

En la formación de estas se requiere del H_2O que disuelve el ácido, el azúcar y además se usa para dispersar la pectina, formando de esta manera el sol coloidal, este se encuentra estabilizado por las cargas negativas que resultan de la ionización de los grupos carboxilo presentes en la molécula de pectina y por las cargas positivas de los iones H presentes en el ácido, estos neutralizan las cargas

en la proporción suficiente para que las moléculas de pectina dispersas ya no se repelan unas a otras, y de esta forma las moléculas de pectina del sol se unan en cierta forma para dar lugar a una red tridimensional (gel).

Control de las variables de la gel de pectina de frutas.

Las proporciones de iones H azúcar y pectina determinan la formación de la gel, así como la temperatura en la que se empezará a formar y la calidad de la misma.

La concentración de cada una varía dentro de límites estrictos, aunque un ligero exceso de una variable puede compensar una pequeña diferencia de otra.

Estas variables son las siguientes.

a) Concentración de ión hidrógeno.

La mayoría de las pectinas de fruta forman la gel a una concentración de ión hidrógeno que quede dentro del rango de pH de 2.8 a 3.4.

b) Concentración de azúcar.

La concentración de azúcar requerido para la formación de la gel puede ser tan baja como el 40% o tan alta como el 70%, aunque casi siempre queda dentro del límite del 60 al 65%. Esto significa que la mayoría de las geles de pectina están listas cuando la concentración de azúcar es suficiente para elevar el punto de la mezcla hasta 103° a 105°.

c) Concentración de pectina: la concentración de las geles varía de 0.5 al 1%.

d) Tiempo de formación de la gel y la temperatura.

Las pectinas altamente metiladas (casi del 75%) son - las de gelificación rápida igual que aquellas con bajo contenido de metoxilo. Las que tienen un contenido intermedio de metoxilo (casi del 50%) son de gelificación lenta.

Entre mayor sea la concentración de azúcar, de pectina y especialmente de iones H mayor es la temperatura en la - que la gel se empieza a formar. (3)

4.- Las geles ácidas como electrolitos en baterías

Pb - ácido.

4.1.- El acumulador Pb - ácido, convencional.

Este tipo de batería recargable o acumulador es en la actualidad el que probablemente más se usa con fines domésticos e industriales cuando se requiere 12 o más volts y corrientes de salida de varios amperes.

Se basa en el acumulador Pb - ácido original de Planté.

Fauré lo modificó mediante un nuevo procedimiento para la preparación de las placas, consistente en preparar el electrodo positivo con una pasta de óxido rojo de plomo - - (Pb_3O_4) o minio y H_2SO_4 , y en estructurar a la placa negativa con litargirio (PbO). En estas circunstancias, al realizar una electrólisis en medio ácido, se forman los electrodos tal como se requieren para la primera descarga del acumulador, del mismo modo que se hace en la actualidad, estos consisten de PbO_2 en la placa anódica, y Pb en la placa catódica.

Estos acumuladores, son sistemas electroquímicos cuyas reacciones, en principio reversibles, dan lugar a la producción de energía eléctrica durante su descarga, pero con la posibilidad de regenerarse aplicando corriente directa del exterior y en sentido contrario, de tal manera que se lleva al sistema en cuestión hacia sus condiciones originales.

4.1.1 Estructura.

El sistema es el siguiente: - $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}_2$ +

$E_c = 1.8$ a 2 volts.

Ambas placas que constituyen las almas de los electrodos son rejillas.

1) De Pb antimonial (7% Sb) con algo de As y Sn.

La función del Sb es proporcionar dureza a las placas, -
el Sn tiene como función prevenir la corrosión.

2) Los accesorios que comprenden las barras colectoras y -
los postes son de Pb con 3% de Sb.

Como se muestra en la figura 1.

Las placas positivas, contienen PbO_2 para la descarga, -
éstas se llenan originalmente con una pasta de la siguiente
composición:

Minio (Pb_3O_4) 74% a 79%

H_2SO_4 (densidad = 1.25 g/ml) 25% a 20%

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1% densidad = 3.78 g/ml a 4.63 g/ml

Las placas negativas contienen Pb esponjoso para la -
descarga y estas se llenan con una pasta de la siguiente -
composición:

Litargirio (PbO) 74.2% a 79.2%

H_2SO_4 (densidad = 1.25 g/ml) 25% a 20%

MgSO_4 BaSO_4 0.8% densidad = 4.26 a 5.06 g/ml

El sulfato de Ba actúa como expansor, impide que las -

partículas de Pb metálico obtenido en la placa negativa durante su preparación se reúnan solidificando la placa.

En la fabricación de acumuladores se utiliza como expansor una mezcla de:

Sulfato de bario.

Negro de humo.

Lignina.

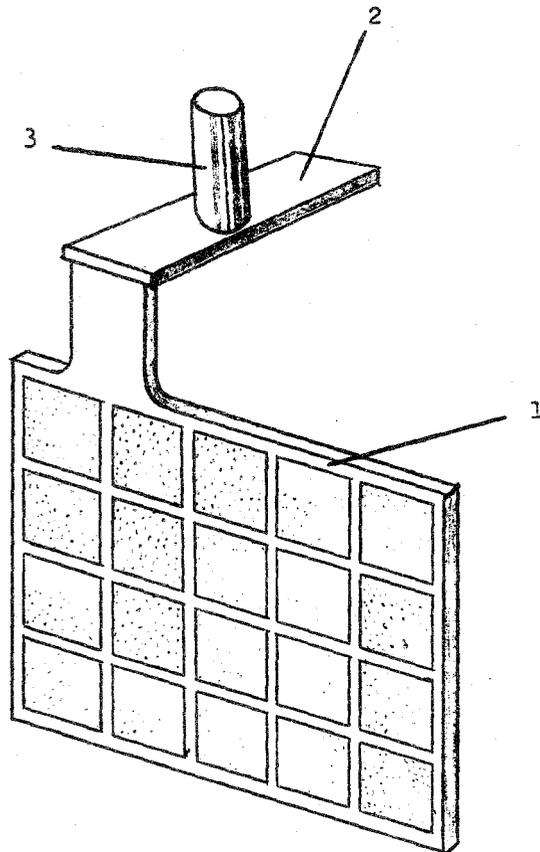
Esta mezcla no debe representar más de 1.5% de la pasta de la placa. Las rejillas así preparadas se someten a una electrólisis en la solución de H_2SO_4 (densidad = 1.25 a 1.28 g/ml) en la que se llevan a cabo las siguientes reacciones:



Se aplica corriente durante 3 a 4 días cuya intensidad expresada como I debe ser = 0.1 C donde C es el valor numérico de la capacidad coulombica del acumulador, en ampere-hr. Al término de este tiempo, las placas están listas para conformar al acumulador al introducirse convenientemente en solución de H_2SO_4 (densidad 1.25 g/ml) de tal manera que cada unidad o celda resulta tener una fuerza electromotriz que fluctúa entre 1.8 y 2.5 volts.

Cada una de las celdas, aún cuando proporcionan una $E_c = 2$ volts, están constituidas por 4 placas positivas y 5 negativas (pueden ser hasta 10^+ y 11^- o más si se requiere)

Figura # 1



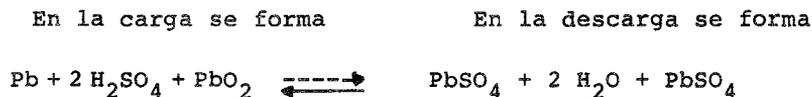
- 1.- Rejillas de plomo antimonial.
- 2.- Barras colectoras.
- 3.- Postes

las cuales están separadas entre sí por separadores de hule esponjoso o fibra de vidrio, éstos controlan la distancia entre las placas, y debido a las estrías que presentan, facilitan la eliminación de cualquier desprendimiento gaseoso. Se pueden preparar acumuladores de diferentes voltajes de salida con sólo acoplar, en serie el número de celdas que se requiere. Comercialmente los más comunes son los de 6 volts (3 celdas).

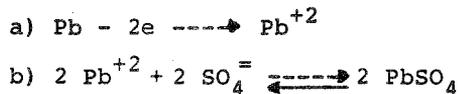
4.1.2 Funcionamiento.

El mecanismo para explicar el funcionamiento químico en el interior de un acumulador Pb - ácido, es la teoría de los sulfatos publicada en 1882 por Gladston y Tribe.

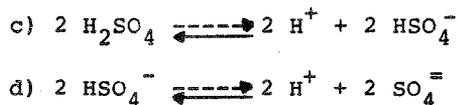
De acuerdo con esta interpretación, la reacción fundamental es:

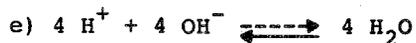


Las reacciones parciales son las siguientes en el sentido (1) de la descarga, en el ánodo (oxidación)

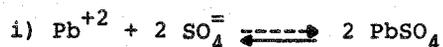
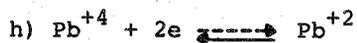


En el electrolito:

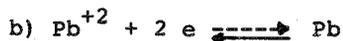
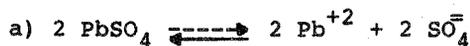




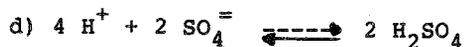
En el cátodo (reducción)



Por su parte en el sentido (2) de la carga, en el ánodo original (cátodo durante la carga)



En el electrolito.



En el cátodo original (ánodo durante la carga).



Para el cálculo de la E_c de una celda donde $E_c =$ fuerza electromotriz está dada por la siguiente ecuación.

$$E_c = E_{red} - E_{ox}.$$

4.1.3 Comportamiento eléctrico.

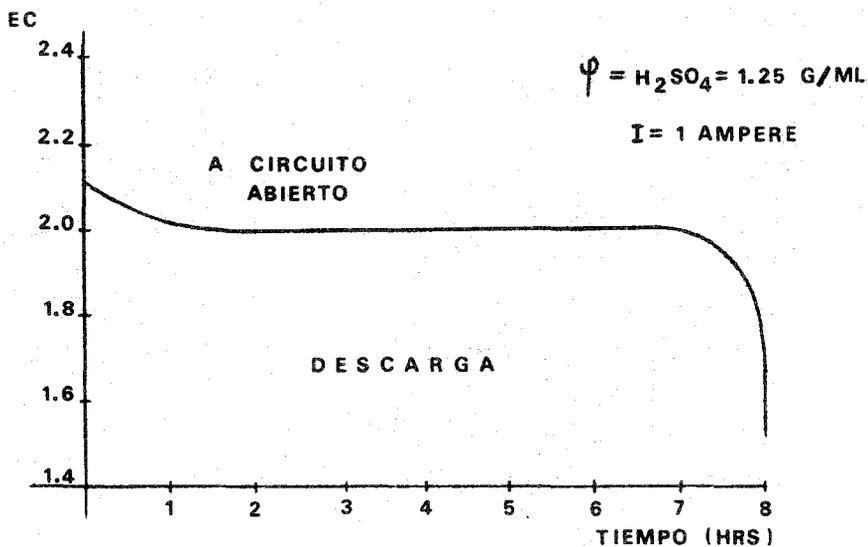
Los acumuladores, en su descarga, es cuando proporcionan energía útil, actúan de manera similar a las pilas primarias, aquí son importantes las condiciones en que se realiza la descarga ya que ésta define la forma en que disminuye la energía de las celdas. Si la descarga es enérgica, la caída de la fuerza electromotriz será violenta, en tanto - que si la resistencia externa es alta, la disminución de la E_c será paulatina, manteniéndose, además, constante durante mayor tiempo.

Es importante en este tipo de acumuladores considerar las condiciones de uso, ya que si la descarga se lleva a cabo de manera drástica (amperajes altos), además de que dura poco tiempo, la rapidez con que se produce el $PbSO_4$ en las placas y la temperatura a la que se forma, obligan al compuesto a microcristalizarse, cayendo con facilidad al fondo de la caja (lodos), saliéndose del ciclo electroquímico, ya que durante el proceso de carga, no es posible que ese polvo de $PbSO_4$ vuelva a regenerarse a su compuesto de origen - (Pb o PbO_2), lo cual implica un rápido deterioro del sistema y, en consecuencia, una corta vida para el acumulador.

El comportamiento de la descarga se observa de la fig

2.

FIG 2



Durante el proceso de carga en las pilas secundarias o acumuladores es importante considerar las condiciones de uso de éste, como se hizo con el proceso de descarga, porque si por cuestión de tiempo, se regenera un acumulador a un régimen de carga elevado ($I > 0.1 \text{ C}$), sólo se logrará una carga superficial, aún cuando ello sea en un corto tiempo.

Pero si la carga se realiza a una intensidad máxima de 0.1 C el tiempo correspondiente será mayor, pero a cambio, se obtendrá una carga completa.

En la práctica se ha encontrado como más conveniente,

utilizar para la carga, 2 intensidades diferentes. Durante la primera mitad de la carga se usa una $I = 0.1 C$ $C =$ capacidad colómbica en ampere-hr, para la segunda mitad de la carga, se usa una intensidad menor $I = 0.05 C$, con lo cual se evita el excesivo calentamiento del acumulador y con ello, el deterioro del mismo. El estado de la carga se estima controlando la densidad del electrolito, durante el proceso de carga.

Esto es:

$$d \text{ H}_2\text{SO}_4 = 1.19 \text{ g/ml}$$

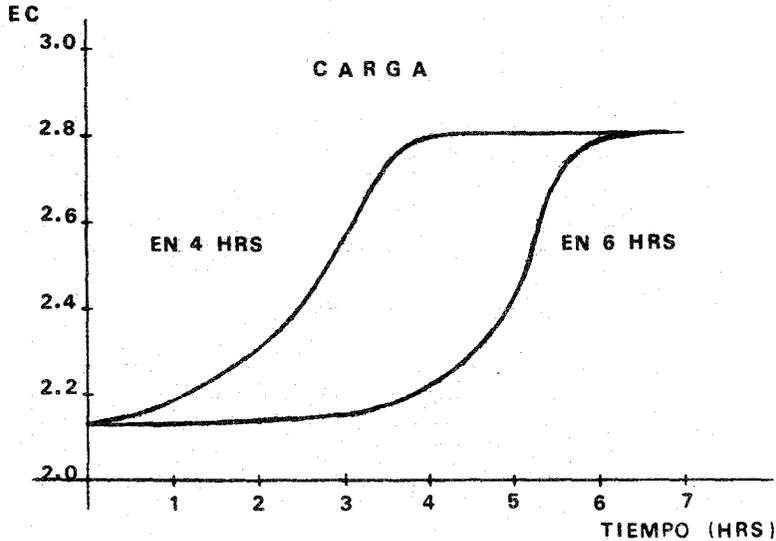
media carga

Un acumulador se somete a varias cargas y descargas antes de utilizarse, con el fin de lograr el equilibrio de óxido-reducción en las placas.

Para cargar un acumulador se emplean los convertidores de corriente alterna a corriente directa. El circuito más común para cargar un acumulador es el tungar, otro circuito es el rectificador de arco de Hg.

El comportamiento de la carga se observa en la fig. 3.

FIG 3



Capacidad coulombica: en general los acumuladores plomo-ácido poseen regímenes de amperaje que oscilan entre 80 y 100 Ah, para intensidades de descarga del 10% de la capacidad coulombica (8 a 10A); sin embargo este valor disminuye al aumentar la corriente de descarga de modo que, cuando la intensidad es de unos 80 A, la capacidad apenas excede los 40 Ah, así que el tiempo de descarga en tales condiciones, resulta de:

$$\text{Capacidad} = \text{amperes} \times \text{hrs}$$

$$\text{Horas} = \frac{40 \text{ Ah}}{80 \text{ A}} = 0.5 \text{ hr}$$

en vez de $100/80 = 1.25$ horas como podría esperarse si la capacidad fuera de 100 Ah.

La capacidad de una batería de este tipo, depende también de:

- a) La cantidad de materia activa en las placas.
- b) La superficie de las placas.
- c) El espesor de las placas.
- d) La temperatura del acumulador en la carga.
- e) Densidad máxima del electrolito.
- f) Historia de trabajo del acumulador.

Por otra parte, en condiciones moderadas de intensidad ($I = 0.1 C$), no debe descargarse un acumulador en más de un 80% para asegurar las condiciones óptimas de reversibilidad en la carga, lo que significa que el tiempo deducido de la capacidad y de la intensidad de trabajo, es mayor por lo menos en un 20% que el tiempo real durante el cual conviene descargar a una batería o acumulador.

Por ejemplo si se carga el acumulador hasta 2.2 volts, y se quiere descargar hasta un 80% para asegurar las condiciones de reversibilidad, se hace lo siguiente $2.2 \times .80 = 1.76$ este es el valor al cual se debe de descargar. (16)

Resistencia interna. Sin tomar en cuenta el fenómeno de polarización, la resistencia eléctrica de un acumulador depende:

- a) El electrolito.

- b) Los separadores.
- c) las rejillas con la pasta activa.
- d) Los colectores y los postes.

y varía además, en base al estado de carga de la batería, ya que esto modifica la concentración del electrolito y la composición de los electrodos.

4.1.4 El electrolito convencional.

Para el acumulador se emplea el aceite de vitriolo químicamente puro, pero como algunas veces se usa la expresión aceite de vitriolo para designar el grado más impuro, es mejor usar el término ácido sulfúrico con el que nos referimos al ácido químicamente puro.

El ácido hecho de azufre puro, es preferible al que es hecho a base de pirita. No siempre se puede determinar cuál es la fuente del ácido, y, por lo tanto, es importante contar con las especificaciones para asegurar de que se obtiene un grado adecuado de pureza.

El H_2SO_4 concentrado es un líquido claro, incoloro e inodoro que tiene la consistencia de aceite ligero. Su gravedad específica es de 1.84 a 15 °C, y contiene un 95% de ácido. Es miscible en todas las proporciones con el agua, formando una serie de hidratos, varios de los cuales son de interés en las investigaciones sobre los acumuladores.

El ácido sulfúrico es un agente deshidratador que tiene una afinidad tan fuerte por el agua.

El ácido concentrado hierve a 338 °C, dejando escapar un gas de la misma composición, que aparece como un denso vapor blanco debido a la absorción de vapor de agua del aire.

4.1.5 Preparación del electrolito.

El electrolito para baterías de Pb se prepara diluyendo H_2SO_4 puro con H_2O pura. El ácido se vende ordinariamente como ácido concentrado de gravedad específica 1.835 a 1.840 o parcialmente diluido a 1.400. Este último es más luminoso, lo que representa una desventaja para el embarque, pero tiene la marcada ventaja de ser más fácil de preparar para su uso. Cuando se diluye el ácido concentrado, la solución se calienta mucho. El ácido deberá vaciarse siempre en el agua, nunca el agua al ácido.

Una corriente de agua que fluya en el ácido concentrado hace que se libere una gran cantidad de calor, el cual, debido al reducido calor específico del ácido, produce un gran aumento local de temperatura.

El ácido que fluye en el agua no puede causar un aumento tan grande de temperatura debido a que el calor específico del agua es elevado. Hay que remover continuamente la solución mientras se vacía el ácido en el agua a fin de impedir que el ácido, que es más pesado, llegue al fondo del recipiente sin mezclarse con el agua.

Para almacenar grandes cantidades de ácido sulfúrico -

se recomiendan los tanques recubiertos de Pb. No deberán usarse recipientes que no sean de Pb.

Una vez que se ha diluido el ácido, es necesario esperar hasta que la mezcla se ha enfriado antes de vaciarla a la batería para prevenir daño a las placas y a los separadores. Puede acelerarse el enfriamiento con chorro de aire comprimido, pero el aire debe ser puro.

Para medir la densidad del ácido, éste debe estar a una temperatura de 15 a 30 °C.

4.1.6 Es importante considerar en las soluciones de H_2SO_4 para acumuladores lo siguiente:

a) Calor de dilución: el contenido relativo de calor de las soluciones de H_2SO_4 tiene gran importancia en la teoría de los acumuladores debido a la relación que existe entre el voltaje y la concentración del ácido.

El voltaje de un acumulador de Pb varía de manera muy definida con la concentración del ácido en los poros de las placas.

Aunque se conoce con exactitud la cantidad de calor que se desprende cuando se diluye el ácido con una proporción dada de agua, la temperatura a la que se eleva dependerá del calor específico del líquido (que varía un poco con la temperatura) y la pérdida de calor de la solución. Cuando se prepara una gran cantidad de ácido para usarse en acumuladores por dilución en un tanque recubierto de Pb, la

pérdida de calor es proporcionalmente menor que cuando se mezclan cantidades menores en recipientes que tengan menor aislamiento al calor.

b) Punto de congelamiento.

El punto de congelación del electrolito varía con su concentración.

En consecuencia, suele decirse que varía con el estado de carga de la batería. Ha aumentado la importancia de conocer los puntos de congelación debido al uso de acumuladores en automóviles y aeroplanos, que a menudo se ven sometidos a bajas temperaturas en climas fríos y a grandes alturas.

Los puntos de congelación de las soluciones de H_2SO_4 puro no son exactamente los mismos que los puntos de congelación del electrolito de la misma gravedad específica tomado de un acumulador. La diferencia es pequeña. Para electrolitos de menos de 1.290 de gravedad específica, los puntos de congelación son ligeramente mayores, y para las gravedades específicas superiores los puntos de congelación son ligeramente menores que para las soluciones de ácido puro.

El punto menor de congelación es para soluciones que tengan una gravedad específica de 1.290. Cuando se congelan soluciones cuya gravedad específica sea menor que la indicada, de la solución se separan cristales de hielo ordinario; para gravedades específicas superiores, los cristales son el tetrahidrato del ácido. Como los menores puntos de conge

lación son para concentraciones de ácido que corresponden al electrolito de acumuladores de automóvil cuando están completamente cargados, es evidente que no hay riesgo de que dicho acumulador se congele aun en las condiciones más severas. Pero si la batería se descarga, se congelará aproximadamente a 10 °C, o a temperatura un poco más elevada.

El electrolito para prepararlo, deberá ser de la gravedad específica apropiada cuando se almacena en condiciones severas. El electrolito de 1.225 a 1.400 de gr. esp. se congela a +5 °C. Para el ácido concentrado, el punto de congelación es mucho menor. A 1.835, es de -34 °C.

Tabla

| Densidad | Temperatura de congelación °C |
|----------|-------------------------------|
| 1,100 | - 8 |
| 1,160 | - 17 |
| 1,200 | - 27 |
| 1,220 | - 35 |
| 1,260 | - 60 |

Esta tabla muestra que cuanto mayor es la densidad, más baja es la temperatura de congelación del electrolito. Cuando las soluciones tienen una gravedad específica menor de 1.29, congelan cristales de hielo que se separan de la solución, para gravedad específica alta los cristales son los del ácido tetrahidratado.

c) Presión de vapor. Las soluciones de H_2SO_4 tienen una presión de vapor definida, que varía con la concentración y la temperatura. Los valores de la presión de vapor, son de interés teórico en conexión con los acumuladores.

El electrolito absorberá o desprenderá vapor de agua de acuerdo con la magnitud relativa de su presión de vapor en comparación con la del aire circundante. Si la presión de vapor del electrolito excede de la del vapor de H_2O en el aire, la evaporación tomará lugar, si ella es menor la humedad será absorbida. En condiciones ordinarias, la presión de vapor del electrolito no es muy diferente a la del vapor de H_2O en el aire. Los acumuladores estacionarios, que tienen electrolito de reducida gravedad específica y celdas abiertas en la parte superior, perderán agua apreciablemente por evaporación. Los acumuladores de automóvil, en cambio, que tienen mayor gravedad específica del electrolito y están cerrados en la parte superior, salvo un pequeño respiradero, perderán muy poca agua por evaporación en el sentido estricto de la palabra.

d) Viscosidad: es importante conocer la viscosidad de las soluciones de H_2SO_4 , porque de ella depende la difusión del ácido por los poros de la placa. A este respecto, la viscosidad ejerce una poderosa influencia sobre la capacidad, pero rara vez se hace referencia a ella.

El intervalo usual de viscosidad de los electrolitos para acumuladores se encuentra entre 20 y 40%. La viscosi--

dad aumenta más rápidamente, lo que explica la causa de que la capacidad de los acumuladores descienda con tanta rapidez a bajas temperaturas.

e) Gravedad específica y densidad: se usa el término densidad para representar la masa por unidad de volumen y suele expresarse como gramos por mililitro cuando se refiere a líquidos. Se usa la gravedad específica para expresar las masas relativas de volumen iguales del líquido y el agua, a una temperatura determinada.

La gravedad específica de las soluciones de H_2SO_4 que se usan para el electrolito varía apreciablemente con la temperatura, por lo que se sigue la costumbre de expresarlo de la siguiente manera:

gravedad específica $\frac{15\text{ }^\circ C}{15\text{ }^\circ C}$ o gravedad específica $\frac{25\text{ }^\circ C}{25\text{ }^\circ C}$

La temperatura que se encuentra sobre la línea es la temperatura de la solución, y la temperatura debajo de la línea es la del H_2O que se toma como norma.

Las gravedades específicas que se usan en los acumuladores se miden más convenientemente con hidrómetros. Los hay de diversas variedades, pero todos consisten de un flotador de cualquier clase.

El hidrómetro deberá flotar verticalmente, para hacer la lectura, el ojo deberá estar al mismo nivel que la superficie del líquido, haciendo caso omiso de la curvatura debida a la tensión superficial.

Elección de la gravedad específica para servicio de baterías. Se observa comúnmente que la gravedad específica del electrolito de baterías portátiles es mayor que la de las baterías estacionarias, pero la selección no depende enteramente de las condiciones de espacio y peso. Las reacciones químicas, la temperatura, la clase de servicio y la vida de la batería son de importancia para determinar la gravedad específica apropiada.

Hay que poner suficiente ácido en un espacio dado dentro de la celda para dar el rendimiento requerido. Se ha calculado el número teórico de amperio-hrs por litro para varias concentraciones, y se da en la tabla 3. Pero no es posible usar todo el ácido de la celda.

Tabla 3. Equivalente electroquímico de soluciones de ácido sulfúrico

(Valores teóricos por litro calculados para soluciones a 25 °C suponiendo utilización completa del ácido de acuerdo con la reacción de un acumulador).

| Gravedad específica | Amperio-hrs por litro | Gravedad específica | Amperio-hrs por litro |
|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| 1.040 | 17 | 1.220 | 100 |
| 1.060 | 26 | 1.240 | 110 |
| 1.080 | 35 | 1.260 | 120 |
| 1.100 | 44 | 1.280 | 130 |
| 1.120 | 53 | 1.300 | 141 |
| 1.140 | 62 | 1.320 | 151 |

| Gravedad específica | Amperio-hrs por litro | Gravedad específica | Amperio-hrs por litro |
|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| 1.160 | 71 | 1.340 | 162 |
| 1.180 | 81 | 1.360 | 173 |
| 1.200 | 90 | | |

Los requerimientos de espacio y peso para las celdas portátiles no permiten usar grandes volúmenes de electrolito. En las celdas estacionarias, el espacio y el peso tienen menos importancia.

Las reacciones químicas que ocurren dentro de la celda durante el tiempo en que está en descanso, limitan las concentraciones de ácido que pueden usarse. La acción local aumenta rápidamente cuando aumenta la concentración del ácido. Esto sucede especialmente en la placa negativa.

El rendimiento de las baterías que se cargan y descargan a intervalos frecuentes, como las baterías de arranque y alumbrado o las baterías de vehículos, no se afectan seriamente por las ligeras acciones químicas que se traducen en la formación de sulfato de plomo. Las baterías que se cargan con menos frecuencia deben estar libres en lo posible de acción local.

Las temperaturas a que está sujeta la batería en servicio influyen de manera importante en la gravedad específica. Las baterías expuestas a temperaturas reducidas, como las de automóviles en climas fríos o las de aeroplanos, requieren una elevada densidad del ácido para que pueda usar-

se su capacidad sin agotar su electrolito a tan reducida -
gravedad específica que haya congelación. En cambio, las ba-
terías que se usan en climas fríos o en barcos que pasan -
por trópicos requieren una menor gravedad específica debido
al aumento de actividad química en las temperaturas eleva--
das.

Una intensa investigación Greenbur y Osornio realizaron
para determinar la mejor concentración de electrolito para
baterías de automóvil, como resultado recomiendan usar el -
electrolito de 1.260 sp.gr.

f) Efecto nocivo de las impurezas en el H_2SO_4 .

Es importante obtener información exacta acerca del efec-
to de las impurezas, ya que muchas de estas producen efec--
tos nocivos, sobre las características de operación y vida
del acumulador.

Impurezas que afectan a las placas negativas:

Entre ellas están los metales que se depositan rápida-
mente en estado metálico y producen considerable formación
de gas, y aquellos compuestos químicos que se reducen más -
lentamente en las placas negativas y se traducen en poca o
ninguna liberación de hidrógeno. Se forma un circuito cerra-
do entre el Pb de la placa y la impureza que se deposita en
él. Se forma sulfato de plomo en proporción con la cantidad
de electricidad que fluye, y la placa aumenta de peso. Se -
deposita hidrógeno en la superficie de las impurezas no me-
tálicas.

El potencial requerido para la liberación de hidrógeno en los diversos metales es variable, pero siempre es en exceso con respecto al potencial del electrodo de hidrógeno reversible. Este exceso recibe el nombre de sobrevoltaje. El hidrógeno se libera más fácilmente en metales que tengan un sobrevoltaje reducido, como el Pt y los otros metales del grupo Pt. Por lo tanto, éstos son los más perjudiciales para la batería. El Cu y el Sn tienen sobrevoltajes más elevados y son menos perjudiciales, y aquellos metales que tienen un sobrevoltaje que los sitúa sobre el potencial de descarga para el hidrógeno en el Pb, como el Cd, Zn y el Hg, producen poco o ningún efecto. En algunos casos puede haber depósito de hidrógeno en la formación de otros compuestos químicos.

El Pt: se considera siempre como una de las impurezas más perjudiciales, pero en la actualidad no es una impureza tan común como antes debido a que el H_2SO_4 no se concentra ya en recipientes de Pt. Cuando las placas negativas se sumergen en electrolito que contenga aunque sea una cantidad muy pequeña de Pt, se inicia al momento la formación de gas y la placa se descarga rápidamente. La presencia de 0.0001% de Pt produjo una formación tan violenta de gas que la superficie de la placa se reventó y con ello se eliminó gran parte de Pt, lo que explica el hecho de que 0.00003% que actuaba más lentamente produjo una mayor descarga de las placas.

Las placas negativas contaminadas con Pt son inútiles. Se agregaron cantidades de Cu y Ag al electrolito y se observó que estos no producen tan marcado efecto como el Pt. Una cantidad considerable del Cu y la Ag se depositó en las placas como masa esponjosa que después se desprendió. El aumento de peso de las placas era principalmente sulfato de Pb.

El Bi: es otra impureza, reacciona el trióxido de Bi con el ácido sulfúrico para formar sulfato de bismuto, el cual es reducido en la placa negativa a Bi con la formación de una cantidad equivalente de sulfato de plomo. El Bi es depositado como un polvo café sobre las placas.

Arsénico y antimonio: ambos afectan las placas negativas - particularmente el Sb. las reacciones de As y Sb son probablemente análogas a las de Bi, pues el material reducido se hace visible en corto tiempo.

Cuando hay Sb en la superficie de las placas negativas, produce acción local que se traduce en la formación de sulfato de plomo y liberación de hidrógeno. Jamau lo reconoció así en 1898, y 2 años más tarde Strasser y Gahl demostraron que el hidrógeno se libera más fácilmente en el Sb - que en el Pb, es decir, el sobrevoltaje del hidrógeno en el Sb es menor.

Los experimentos de Vinal, Crig, Crennel, Shubert y Snyder mostraron que la corrosión de la rejilla positiva en operación normal puede dar suficiente Sb a las placas nega-

tivas para afectar su rendimiento. Como consecuencia de cada período de carga, se deposita Sb de las rejillas positivas en cantidades pequeñas en las placas negativas. Este Sb recién depositado es muy activo, pero afortunadamente para la operación de la batería, las cargas y descargas sucesivas de la celda cubren el Sb previamente depositado con plomo o sulfato de plomo, y con ello reducen el efecto. Las placas viejas contienen más Sb en el material activo que las placas nuevas y, por lo tanto, están sujetas a más acción local, pero ésta no suele ser proporcional a la cantidad de Sb que lleva el material activo.

El voltaje máximo de carga de una celda sin Sb (u otros materiales de sobrevoltaje reducido para el hidrógeno) es normalmente mayor que para la celda ordinaria, debido a que la polarización de las placas negativas, que son catódicas durante la carga, es mayor cuando noa hay Sb. Se dice que los voltajes máximos de la celda en carga son de 2.8 y 3.0 voltios, pero el valor en cualquier caso particular dependerá de la densidad de corriente, la resistencia y otros factores.

Estibina: La estibina no se forma muy facilmente, y son necesarias densidades de corriente bastante elevadas y altas concentraciones de ácido.

Haring y Compton hicieron determinaciones directas de la estibina reproducida durante la carga de una batería. La cantidad de estibina formada aumenta abruptamente cuando se

completa la carga y se inicia la sobrecarga. Se produce al mismo tiempo que se desprende hidrógeno. Los requisitos para la formación de estibina son la presencia de antimonio metálico e hidrógeno naciente.

Nitratos: el ácido nítrico agregado al electrolito se redujo en las placas negativas y produjo un marcado aumento en la intensidad de sulfatación. Hasta una cantidad tan pequeña como 0.001% produjo un resultado mensurable. La reducción del ácido nítrico se traduce en la formación de sulfato de plomo y sulfato de amonio. En las pruebas estáticas, el ácido nítrico no tuvo efecto sobre las placas positivas, pero esto no sucedería en una batería que estuviera funcionando. En este caso, serían atacadas las rejillas de las placas empastadas.

Impurezas que afectan a las placa positivas.

Son principalmente, compuestos orgánicos, como el almidón, la dextrosa, la sucrosa y los extractos de los separadores de madera.

Quizá los efectos del ácido acético en los acumuladores parezcan contradictorios, pues no son proporcionales a la cantidad de ácido acético. En algunas condiciones puede agregarse 1% o más si la temperatura no es muy elevada a las celdas sin que hayan efectos nocivos, pero en otras condiciones, cantidades mucho menores destruirán rápidamente las placas positivas. Los experimentos muestran que las pla

cas positivas cuyas rejillas están protegidas adecuadamente con un recubrimiento de dióxido de plomo son relativamente inmunes a la acción del ácido acético, pero las porciones de la reja que no están cubiertas o lo están sólo por sulfato de plomo, son atacadas fácilmente. Durante la carga ocurren efectos electrolíticos del ácido acético y otros materiales que dan iones de acetato. El ácido acético, como impureza en el electrolito, tiene poco efecto sobre la intensidad de sulfatación de las placas que se encuentran en el electrolito, pero tienen un efecto muy corrosivo sobre el plomo y las aleaciones de plomo cuando son anódicas.

Cuando las rejillas están sujetas al ataque, se forma acetato de plomo, el cual es soluble y aumenta los iones de plomo, con la consecuencia de que se deposita considerable sulfato de plomo. El ión acetato, emigra al ánodo, que en este caso es la placa positiva de la batería, y ataca repetidamente al Pb. Debido a que la densidad del sulfato de plomo es menor que la del plomo, hay dilatación y se dice que la placa crece, al mismo tiempo que la rejilla pierde su resistencia mecánica y acaba por desintegrarse.

El alcohol etílico: a primera vista, el alcohol etílico es una impureza que no suele asociarse con el electrolito de un acumulador, pero se hizo un número sorprendente de investigaciones sobre los efectos que produce. El alcohol se encontró dentro de la batería de automóvil como resultado de un error cuando se debió adicionar H_2O .

Experimentos en el laboratorio muestran que el alcohol que se oxida a ácido acético en las placas positivas cuando la batería está cargada, produce efectos corrosivos semejantes a los del ácido acético.

El Fe: es quizá la impureza más común. Se oxida en las placas positivas y se reduce en la placa negativa, dando como resultado la descarga de ambas. Cuando se agrega Fe en condición ferrosa a la solución, es oxidado por el material activo de las placas positivas a sulfato férrico, acompañado por la formación de sulfato de plomo y agua. Se supone la siguiente reacción:



El Fe tiene una acción corrosiva destructora sobre las placas positivas, especialmente las de la variedad de Planté, porque aumentan la intensidad de sulfatación.

La acción del Fe sobre las placas negativas es mucho más pronunciada que sobre las positivas, y la acción local producida excede a la cantidad que se calcularía a partir de la reducción del sulfato férrico.

El efecto es, probablemente, la consecuencia de 2 reacciones simultáneas, que pueden representarse con las siguientes reacciones:



Manganeso: las reacciones que ocurren en las placas, son el decoloramiento del permanganato, la formación de sulfato de plomo y dióxido de manganeso.

Se cree que la siguiente reacción está de acuerdo con los hechos observados:



Se observó de ésta un sedimento que cayó al fondo del recipiente, y se encontró que era dióxido de manganeso hidratado. No se vió formación de gas en las placas.

Aunque puede expulsarse el manganeso de la solución como dióxido de manganeso relativamente insoluble, una pequeña cantidad de manganeso que persiste en la solución como permanganato tiene una fuerte y destructura acción oxidante sobre la materia orgánica.

Hay varias posibles fuentes de manganeso en un acumulador. El ácido sulfúrico que se usa para preparar el electrolito puede contenerlo en pequeñas cantidades, el material de que está hecho el recipiente es una fuente más probable. Algunas veces las cubiertas y los puentes contienen más manganeso que las paredes laterales. Hay manganeso en algunas aguas naturales que tienden a ser ácidas. Nunca debe usarse un agua semejante en los acumuladores.

Cloro y cloruros: El ácido clorhídrico se parece al nítrico por su capacidad para disolver al plomo. El ácido clorhídri

co ataca tanto al plomo esponjoso de la placa negativa como al dióxido de plomo de la placa positiva. En cualquiera de los 2 casos se produce sulfato de plomo. En la placa positiva se libera gas cloro y ello tiende a mitigar el efecto del cloro en la batería, pero muchos piensan que se conserva una parte de cloro como un perclorato cuando la batería se somete al ciclo de carga y descarga.

Crennell y Milligan hicieron un estudio sobre el efecto del cloro como impureza en los acumuladores y observaron que produce pérdida de capacidad en ambas placas, si bien es un poco mayor en las positivas. El sedimento es de color claro cuando hay cloro.

Cobalto y níquel: el cobalto reduce la polarización de las placas positivas, disminuyendo el voltaje requerido de carga, pero tiene efecto destructivo sobre los separadores de madera. El níquel, en cambio, reduce la polarización de las placas negativas sin daño aparente a los separadores.

Amoniaco: puede haber amoniaco en el electrolito como consecuencia de la absorción de gas amoniaco por el electrolito, o puede provenir del uso del sulfato de amonio para preparar la pasta de las placas empastadas, o de la reducción del ácido nítrico. Ejerce cierta acción formadora sobre la placa positiva y se ha dicho que es causa de autodescarga de las placas positivas y negativas.

Combinaciones de impurezas: Kugel encontró que las combina-

ciones de impurezas tales como el tungsteno y el cobre producen acción local en las placas negativas que exceden a los efectos de cualquiera de esos elementos por separado.

Se revelaron otras combinaciones que ocurren con más probabilidad, las cuales se traducen en la rápida descarga de las placas negativas. Todas esas combinaciones incluyen al Cu como uno de sus ingredientes, siendo los otros Hg, Mo, Zn, As y Sb. Por lo tanto, el efecto perjudicial del Cu en una batería depende más de las combinaciones con otras impurezas que del efecto producido por el Cu solo.

Los gases que se producen cuando las celdas están en carga, oxígeno e hidrógeno, producen acción local. El oxígeno oxida los materiales activos de la placa negativa, y el hidrógeno reduce parte del dióxido de plomo de la placa positiva.

4.1.7 Acción local (Corrosión interna de las placas).

Los acumuladores del tipo Pb-ácido pierden carga cuando están ociosos como consecuencia de la acción local en las placas. La cantidad no debe ser excesiva. La intensidad de la acción local que puede esperarse de las baterías para automóviles en buenas condiciones es aproximadamente como sigue:

| Temperatura | Pérdida por día |
|-------------|-----------------|
| 38 °C | 0.003 g. sp |
| 27 °C | 0.002 g. sp |
| 10 °C | 0.0005 g. sp |

Las celdas donde la acción local se reduce a un mínimo fue descrita por Rose y Zachlin, éstas están libres de Sb - en las rejillas teniendo placas gruesas y relativamente - - blandas diseñadas para descarga a régimen reducido por largos períodos de tiempo.

Varias investigaciones sobre la acción local y sus causas se han ocupado de las pérdidas que varían con la temperatura, composición de las rejillas y tiempo de inactividad.

La acción local aumenta con el incremento de la temperatura y contenido de antimonio. Se forma cierta cantidad de sulfato de plomo como consecuencia de la acción local cada vez que las placas se sumergen en cualquier solución de H_2SO_4 , aunque sea el más puro que pueda obtenerse.

Las impurezas perjudiciales pueden: a) corroer la placa, b) acelerar la formación de sulfato de plomo o c) depositarse en los poros de la placa.

La acción local en la placa positiva es esencialmente electroquímica, pues resulta de la diferencia de potencial entre el óxido y la aleación de plomo y antimonio de la rejilla. Las impurezas metálicas no son precipitadas por el óxido, y Dolezalek afirma que no se observa solubilidad del dióxido en soluciones de gravedades específicas usadas ordinariamente. Por lo tanto, la reacción en la placa positiva en estos experimentos se considera como expresión general para la descarga de una celda, con la advertencia de que el electrodo negativo puede ser plomo y antimonio lo que depen

de de la construcción de la placa.



4.1.8 Límite de impurezas de H₂SO₄ de H₂O

Las especificaciones para el ácido sulfúrico, tanto en la forma concentrada como cuando está diluida para usarse en los acumuladores, difieren mucho en cuanto a la cantidad de las diversas impurezas que se consideran tolerables.

Se asume que, cuando se diluye el ácido concentrado a una gravedad específica de 1.400 (50 por ciento) con agua destilada pura, el porcentaje de impurezas en la solución diluida se reducirá aproximadamente a la mitad. No hay regla precisa para los electrolitos de las baterías.

Los límites que se dan en la tabla 1 son aproximadamente, lo que puede esperarse para las baterías nuevas cuando están completamente cargadas. Algunas impurezas tienden a acumularse al aumentar la edad de la batería, pero no todas ellas permanecen en el electrolito.

El Pt, la Ag, el Cu, el As y el Sb se depositan en las placas negativas; los nitratos se reducen a amoníaco; los cloruros se eliminan como cloro, en parte cuando menos, durante la carga; el manganeso se deposita como dióxido de manganeso, pero puede conservarse el suficiente en el electrolito para causar daño en las materias orgánicas; el Fe y el NH₃ permanecen en la solución y tienden a aumentar con el tiempo.

La pureza del electrolito se puede obtener satisfactoriamente cuando el electrolito es de un alto grado de pureza.

Es necesario por tanto que el H_2SO_4 y el H_2O que se usan en la preparación del electrolito sean puros.

El agua destilada se prefiere al agua natural.

Las impurezas contenidas en el H_2O natural pueden ser pequeñas en cantidad, pero su efecto en el acumulador es cada vez mayor porque la evaporación da lugar a la pérdida de O_2 e H_2 , que son los constituyentes del H_2O , dejando el mineral y otras impurezas en la solución. Las aguas naturales varían considerablemente de pureza de un año a otro y en diferentes localidades. El H_2O de lluvia se puede usar en baterías de Pb si no se colecta de techos metálicos.

Límite de impurezas en el H_2O .

El H_2O destilada se prefiere para los acumuladores, pero no siempre es posible obtenerla. Por ello surge el problema de determinar cuál es el máximo tolerable de impurezas que puede contener el H_2O natural para que pueda usarse sin riesgo en las baterías. la tabla 2 recomienda el máximo de impurezas permisibles que puede contener el H_2O para usarla en el acumulador.

El Fe es una impureza importante en el H_2O , otra impureza es el Mn, éste es quizá raro en el H_2O natural suministrada pero se encuentra en el H_2O de río que esté ácida, va

riando en ciertas localidades de 0.2 partes por millón a 10, que es el máximo observado. El límite de manganeso para el agua que se usa en las baterías es de un 0.00006 por ciento.

Para purificar el H_2O se empleó el principio del cambio iónico, después se emplearon las zeolitas y más tarde las resinas sintéticas. El proceso del cambio iónico es un método de eliminar iones cargados positiva o negativamente introduciendo grandes moléculas insolubles que se cambian como cargas con los iones que hay que eliminar. El H_2O pasa por un lecho de los cambiadores, y éstos, con el tiempo, requieren regeneración. Mediante la selección apropiada de los cambiadores que hayan de usarse, es posible purificar mucho el H_2O y hacerla completamente adecuada para usarla en los acumuladores, así como para otros fines.

Tabla I Pureza de H₂SO₄ y soluciones para acumuladores.

(Las gravedades específicas son a 60 °F)

Límites máximos, porcentaje

| | Calculado como | g.sp 1.835 | 49.5 a 50.5 % | g.sp 1.280 en batería nueva |
|-------------------------------------|-------------------|------------|------------------|-----------------------------------|
| % de H ₂ SO ₄ | | | | |
| no menor de | | 93.19 | 50.0 | 36.8 |
| Materia orgánica | | † | † | † |
| Residuo fijo | | 0.03 | 0.015 | |
| Materia suspendida | | | | Compuesto de Pb |
| Fierro | Fe | 0.005 | 0.003 | 0.012 |
| Acido sulfuroso | SO ₂ | 0.004 | 0.002 | |
| Arsénico | As | 0.0001 | 0.00005 | 0.00005 |
| Antimonio | Sb | 0.0001 | 0.00005 | 0.0005 |
| Manganeso | Mn | 0.00002 | 0.00001 | 0.00002 |
| Nitratos | NO ₃ | 0.00050 | 0.00030 | |
| Amoníaco | NH ₃ | 0.00100 | 0.00050 | 0.006 |
| Cloruro | Cl | 0.00100 | 0.00050 | 0.012 |
| Cobre | Cu | 0.00500 | 0.00300 | 0.005 |
| Zinc | Zn | 0.00400 | 0.00200 | |
| Selenio | Se | 0.00200 | 0.00100 | |
| Platino | Pt | † | † | † |
| Níquel | Ni | 0.0001 | 0.00005 | |

Las especificaciones de algunos fabricantes permiten - que haya ligeramente más arsénico, antimonio y amoníaco en las baterías nuevas. Los límites superiores son As 0.0001; Sb 0.001; NH₃ 0.012

† = para pasar, se tienen que hacer pruebas de capacidad, régimen de descarga, voltaje final, retención de la carga.

Tabla 2 Impurezas máximas permisibles recomendadas en el agua para acumuladores.

| Impureza | Calculado como: | Partes por millón Indicios claro y blancos. |
|--------------------------------|-----------------|---|
| Color | | |
| Materia suspendida | | |
| Sólidos totales | | 100 |
| Oxidos de calcio y magnesio | CaO y MgO | 40 |
| Fierro | Fe | 5.0 |
| Amoniaco | NH ₃ | 8.0 |
| Materia orgánica y volátil | ... | 50 |
| Nitratos | NO ₃ | 10 |
| Nitritos | NO ₂ | 5.0 |
| Cloruro | Cl | 5.0 |

El acumulador Pb - ácido con electrolito gelificado.

4.2.1 Antecedentes.

La mayoría de los acumuladores Pb - ácido, usan electrolitos líquidos, pero desde hace tiempo se han hecho pruebas tendientes al empleo de electrolitos gelificados que facilitan el manejo de las baterías, sin el riesgo de que las soluciones ácidas se derramen causando problemas de destrucción y corrosión de las partes de los equipos que requieren de su empleo, como fuentes de corriente, y sin el problema de estar reponiendo el H₂O evaporada. (2)

En otros países ya se fabrican baterías Pb - ácido con electrolito sólido, para emplearlos en equipos de computación, instrumentos científicos y juguetes electrónicos inclusive. (12)

No se sabe con precisión, de los primeros intentos por preparar electrolitos gelificados para baterías Pb - ácido: sin embargo Fery y sus colaboradores, en 1925 se refieren a ellas, describiendo la formación del gel de sílice, a partir de asbesto y silicato de potasio con H₂SO₄ y más tarde, Vinal describe el uso de muy diversos materiales como el almidón, arena, celulosa, asbesto, tierra de infusorios, yeso y silicato de sodio, como agentes compactantes del electrolito ácido en cuestión.

Sin embargo de todas las sustancias mencionadas, quizá la más útil con tal propósito es el silicato de sodio, ya sea como solución acuosa del $n \text{Na}_2\text{O} \cdot m \text{SiO}_2$ o simplemente -

Na_2SiO_3 o bien como SiO_2 hidratado o ácido silícico. (7)

(17)

4.2.2 Técnicas para la fijación del electrolito en las baterías Pb - ácido.

a) Cuando se emplea la solución acuosa del Na_2SiO_3 , ésta reacciona con una parte del H_2SO_4 de acuerdo con la siguiente reacción:



cuyo producto es una gel de aspecto opalescente pero semiincolora cuando los reactivos son puros.

El tiempo de gelado depende de las proporciones de silicato y de ácido adicionados. Cuando se trabaja con soluciones de 1.275 y 1.210 de densidades relativas (gravedad específica) para el H_2SO_4 y el silicato de sodio respectivamente, a mayor proporción de silicato en la mezcla, menor tiempo de gelado y mayor solidez de la gel.

Esta técnica para la fijación del electrolito en las baterías Pb - ácido, da un problema hasta ahora no resuelto, como es la fractura de la gel y la contracción de las partes con la evaporación de H_2O y el consiguiente deterioro del sistema.

b) Técnica para mantener al electrolito en forma semi-sólida, consiste en mezclar el electrolito, esto es, la solución de H_2SO_4 con la gel de sílice amorfa, libre de cloru

ros, hasta constituir una pasta cuya composición sea por ejemplo, de 20 g de sílice amorfa por litro de solución, para tamaños de partícula entre 10 y 50 micras.

Esta técnica presenta el inconveniente de que con el tiempo, se separa la solución ácida perdiendo homogeneidad la pasta. Así cuando esto sucede y la batería modifica su posición natural, por transporte o por cualquier otra causa, la solución sobrenadante baña los colectores de las placas y corroe las válvulas de seguridad del contenedor, impidiendo su funcionamiento, en perjuicio de la vida del sistema.

c) Técnica para mantener al electrolito gelificado. - Desde luego los componentes básicos siguen siendo el metasilicato de sodio y el H_2SO_4 cuya reacción como ya se mencionó, da lugar a la formación de SiO_2 hidratado o gel de sílice. Sin embargo, con el fin de conseguir la continuidad y la permanencia de la gel se probaron diversos materiales como la carboximetilcelulosa o la acrilamida entre otros sin haber conseguido la meta propuesta.

Se producen baterías con las técnicas a y b descritas en los Estados Unidos y otros países europeos, particularmente para capacidades que no exceden de los 25 ampere - hr teniendo en cuenta de que estas baterías de por sí poseen una resistencia interna un poco mayor que las equivalentes con electrolito líquido, y capacidades coulombicas también menores, todo ello a cambio de un régimen de descarga muy -

estable por su baja corriente de drenaje.

4.2.3 Propuesta de composición para un nuevo electrolito gelificado.

Se refiere a una formulación original para la construcción de baterías Pb - ácido con electrolito gelificado, en la cual se utilizan materiales de fácil adquisición, con ventajas sustanciales en las propiedades de la gel.

Esto se refiere a una nueva formulación ácida a base de materiales coloidales asociados al H_2SO_4 como componente activo y cuyo objeto es servir como gel electrolítica continua en baterías recargables del tipo plomo - ácido, sujetas a descargas no violentas, tal como se están adquiriendo en México para equipo electrónico moderno.

Desde luego los componentes básicos para esta formulación son metasilicato de sodio y H_2SO_4 , pero ahora adicionando una mezcla en proporciones adecuadas de pectina, como estabilizador del coloide, y de polivinilpirrolidona como coloide protector. Con esto se consiguió que la gel de sílice formada en situ, mantuviera su estructura, pero ahora como una pasta continua no fracturable y conservando su grado de humedad.

La pectina posee propiedades estabilizadoras de los coloides y es susceptible de gelificar. Su tiempo de gelado en solución acuosa depende del grado de esterificación que presente la molécula y el pH para la gelación debe ser infe

rior de 3, en virtud de que a un pH cercano a 2, la molécula adquiere una carga eléctrica próxima a cero, y en ausencia de iones polivalentes la gel adquiere su mayor consistencia.

La principal aplicación de la polivinilpirrolidona está en la preparación de soluciones coloidales, en virtud de sus propiedades como coloide protector y su estabilidad - frente a los ácidos fuertes.

Es necesario estipular la naturaleza de los materiales utilizados ya que la pectina y la PVP son sustancias que no tienen una composición única y cuyas características en el comercio dependen de las necesidades del consumidor.

El silicato de sodio que se utilizó fue el metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) comercial en solución acuosa y con una densidad relativa de 1.21.

La pectina empleada corresponde a la que se conoce comercialmente como pectina cítrica con un grado de esterificación del ácido péctico (polímero del D - galacturónico) - del orden de 30 a 35 y que se identifica como la pectina - LM.

La PVP utilizada es del tipo PVP K 30 del comercio, da das sus propiedades fisicoquímicas específicas.

Se tiene información de que cuando a la gel de sílice se le agrega pectina y PVP se obtiene una pasta continua no fracturable pero ésta con el tiempo presenta el inconvenien

te de que la solución sobrenada y cambia la composición de esta en la parte baja de las placas de la batería, con lo cual aumenta la resistencia interna de la misma.

Por lo que constituiría una innovación tecnológica de importancia cuando la gel no se fracture, conserve su grado de humedad y además no se modifique su estructura con el tiempo. En base a estas propuestas y a la información obtenida, referente a este estudio, se llevó a cabo el siguiente trabajo experimental. (6)

4.3 Trabajo experimental.

4.3.1 Para llevar a cabo lo contenido en la propuesta motivo de esta tesis se realizaron pruebas de carga y descarga, primero en el sistema tradicional $Pb/H_2SO_4/PbO_2$ para conocer los parámetros del proceso y los límites de éstos.

Posteriormente, se realizaron pruebas similares con el mismo sistema pero utilizando el electrolito gelificado. Para esto se hicieron pruebas de preparación de la gel de sílice con los aditivos empleados, la pectina, la polivinilpirrolidona, y la carboximetilcelulosa sódica.

El sistema electroquímico en cuestión está compuesto por un juego de placas que conforman a los electrodos: el juego de placas tiene 4 placas positivas y 5 negativas las cuales están intercaladas. Entre placa y placa se colocan mallas de plástico para evitar el contacto entre una y otra evitando el cortocircuito.

El sistema está dentro de un recipiente de acrílico. -
Para cargarlo se adiciona H_2SO_4 con una densidad de 1.25 -
g/ml, debidamente preparado y enfriado.

Para cargar el sistema se usó el siguiente material y
equipo.

- a) recipiente de acrílico
- b) mallas de plástico
- c) caimanes
- d) amperímetro
- e) fuente de poder

Para descargar el sistema se usó el siguiente material
y equipo.

- a) recipiente de acrílico
- b) caimanes
- c) amperímetro
- d) vóltmetro
- e) reóstato.

El sistema se carga y se descarga varias veces, hasta
que los ampere - hr (capacidad del sistema) de descarga - -
igualen o casi igualen a los de la carga, ésto se hace con
el fin de lograr el equilibrio en el sistema. Una vez logra
do esto se pone a descargar el sistema.

Descripción del proceso de descarga.

Se conecta el sistema como se muestra en la figura 4.

El sistema se descarga a 1 ampere hasta el tiempo 10 y del 10 hasta el tiempo 36 se descarga a 2 ampere, cuando apenas empieza a descargarse el vóltmetro marca la lectura de 2 volts, este valor se mantiene constante durante mucho tiempo, pero después empieza a bajar. Cuando éste marque 1 volt se desconecta el sistema.

Como el sistema se encuentra descargado se procede a cargarlo.

Descripción del proceso de carga.

Se conecta el sistema como se muestra en la figura 5. Todo el proceso de carga se mantiene a 2 ampere y se observa que para cargar éste, tiene que haber flujo de electrones que salen de la fuente de poder hacia el sistema en cuestión.

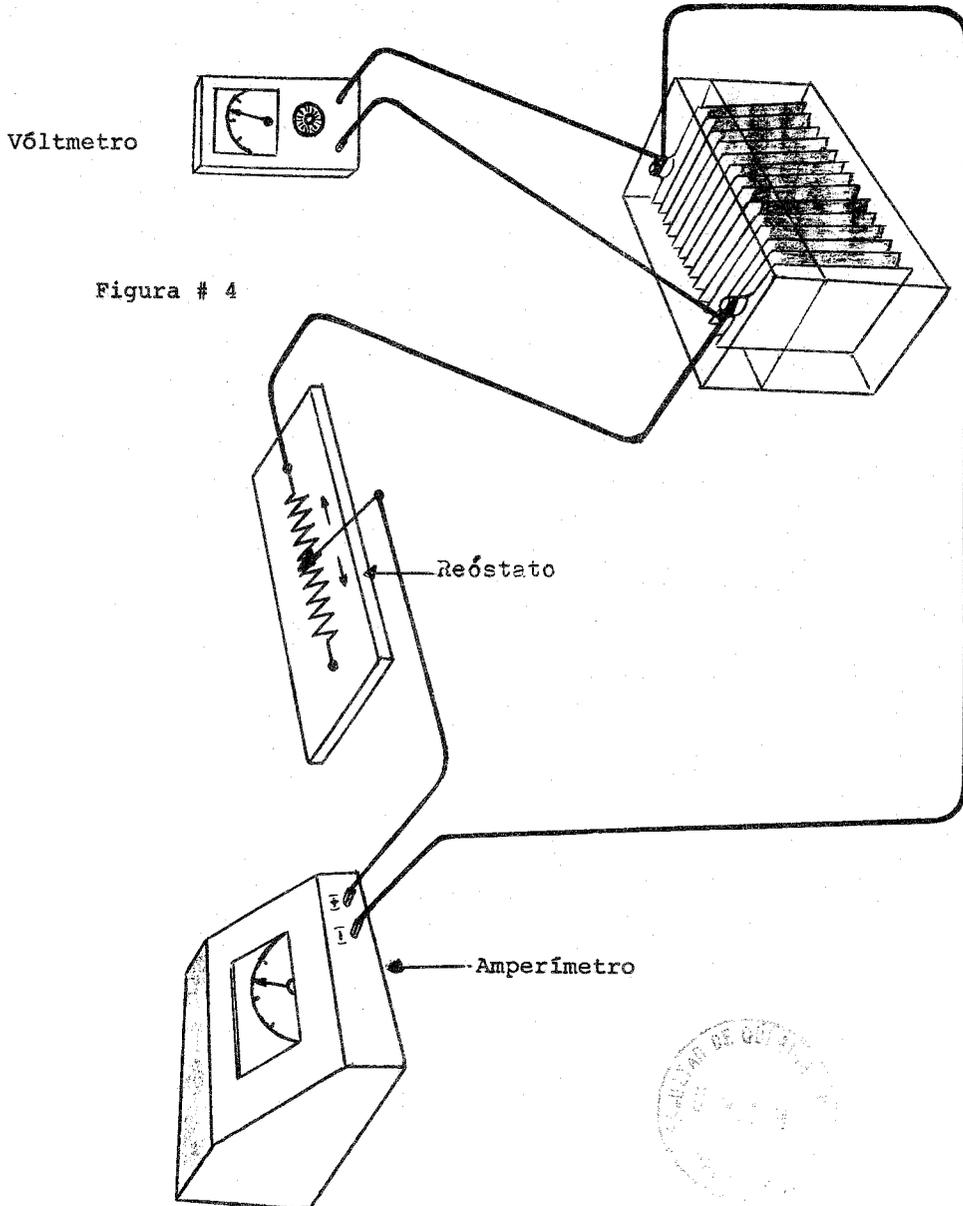
Para saber si se está cargando se usa un densímetro, el cual tiene adherida una escala que indica si éste se encuentra completamente cargado, a la mitad de la carga o completamente descargado.

El densímetro o "pesa ácido" empleado para medir la densidad del electrolito consta de una pera de goma, tubo de vidrio, flotador y tubo de goma. Fig. 6

Este consiste de un tubo de vidrio, dentro del cual hay un vástago donde tiene adherida la escala, la cual indica el estado de carga del sistema. Para usarlo se debe mantener el tubo vertical, presionar un poco la pera y soltar-

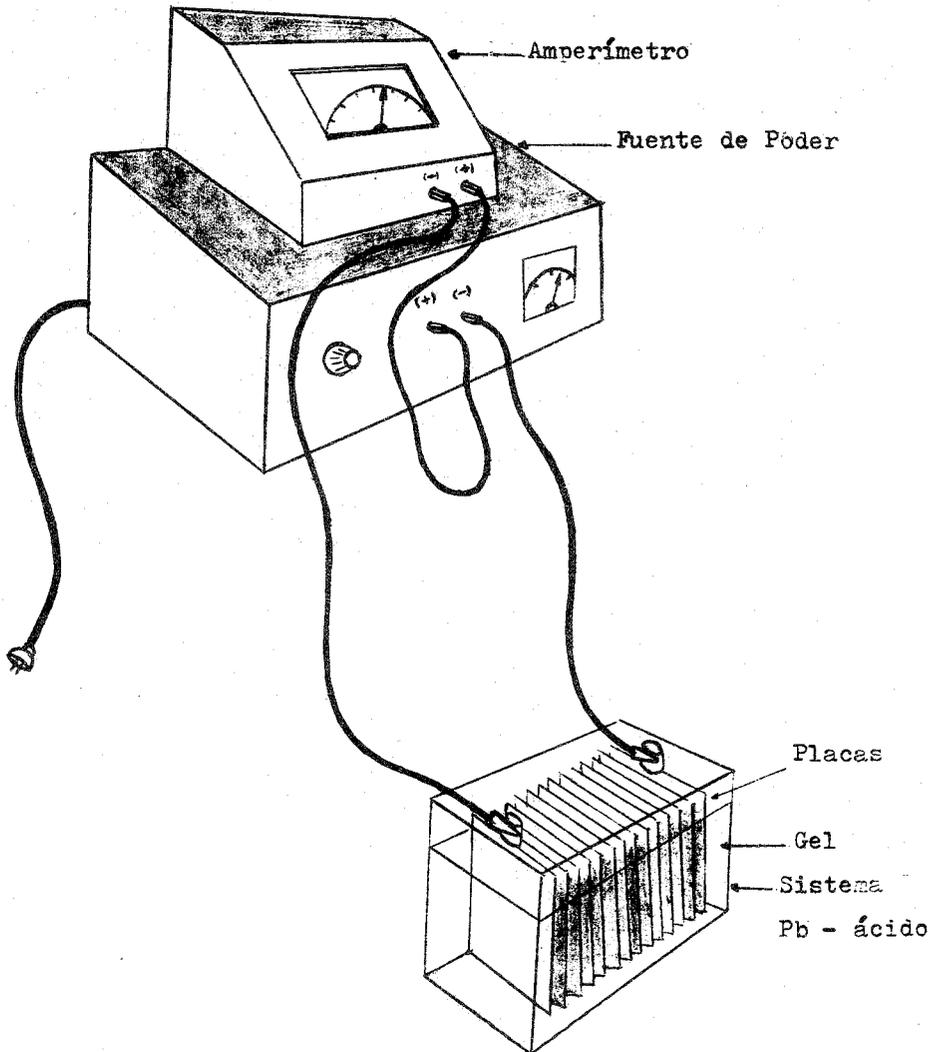
la suavemente para no aspirar demasiado electrolito, el flotador debe estar libre, para después poder observar el estado de carga del sistema que muestra la escala.

Representación esquemática del circuito empleado para
descargar el sistema.



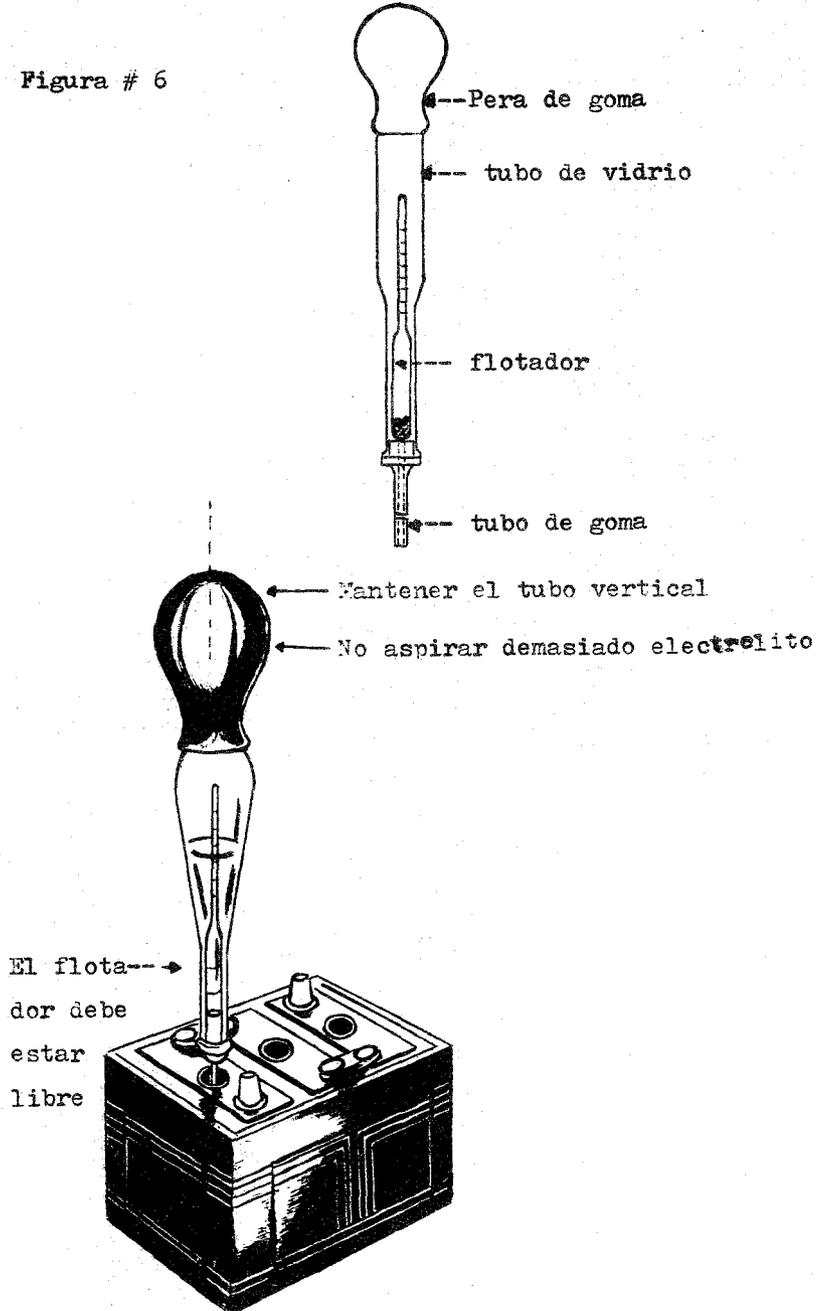
Representación esquemática del circuito empleado para cargar el sistema.

Figura # 5



Representación esquemática del densímetro y uso de este.

Figura # 6



Bloque de placas parcialmente desmontadas.

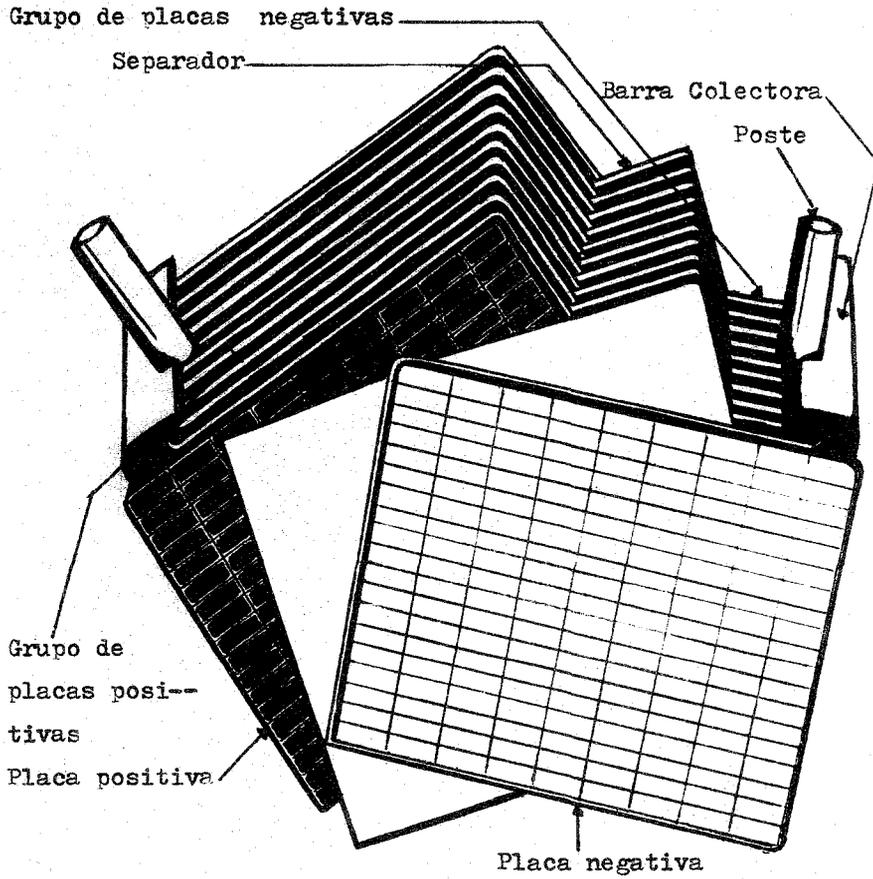


Figura # 7

De acuerdo a la carga y descarga llevada a cabo en el sistema tradicional donde el electrolito está sin gelificar, se obtuvieron datos con los cuales se hicieron gráficas de voltaje contra tiempo, para observar el comportamiento de éste durante la carga y descarga.

Los datos son los siguientes:

Para la descarga.

Nota: la medida de voltaje, se lleva a cabo a circuito abierto después de transcurrido el tiempo considerado.

| Voltaje | Tiempo (hrs) |
|---------|--------------|
| 2.1 | 1 |
| 2.09 | 2 |
| 2.09 | 3 |
| 2.09 | 4 |
| 2.09 | 5 |
| 2.09 | 6 |
| 2.09 | 7 |
| 2.075 | 8 |
| 2.075 | 9 |
| 2.065 | 10 |
| 2.053 | 11 |
| 2.050 | 12 |
| 2.049 | 13 |
| 2.048 | 14 |
| 2.048 | 15 |
| 2.048 | 16 |

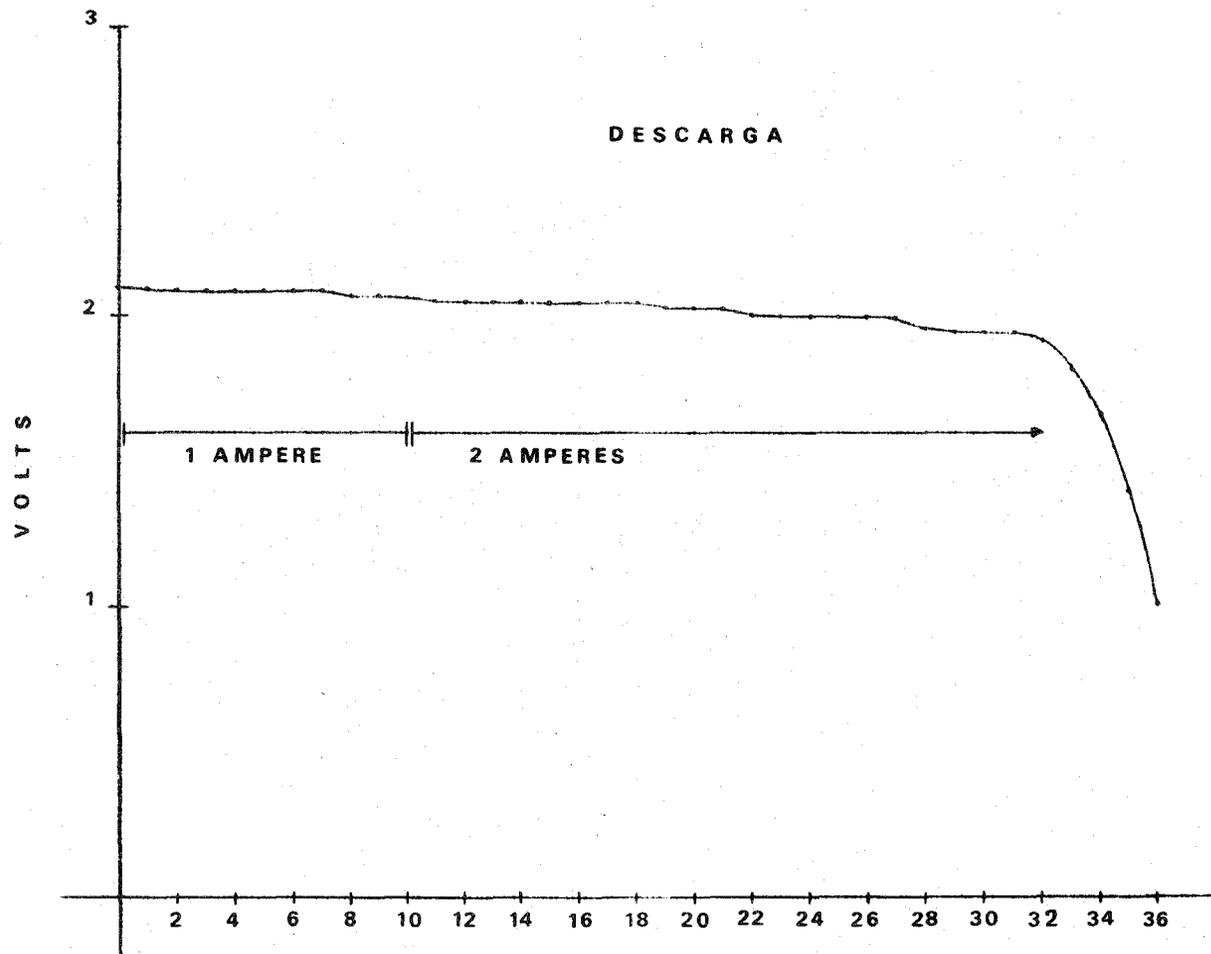
| Voltaje | Tiempo (hrs) |
|---------|--------------|
| 2.048 | 17 |
| 2.048 | 18 |
| 2.025 | 19 |
| 2.025 | 20 |
| 2.025 | 21 |
| 2.0 | 22 |
| 2.0 | 23 |
| 2.0 | 24 |
| 2.0 | 25 |
| 2.0 | 26 |
| 1.99 | 27 |
| 1.96 | 28 |
| 1.95 | 29 |
| 1.95 | 30 |
| 1.95 | 31 |
| 1.92 | 32 |
| 1.82 | 33 |
| 1.67 | 34 |
| 1.41 | 35 |
| 1.05 | 36 |

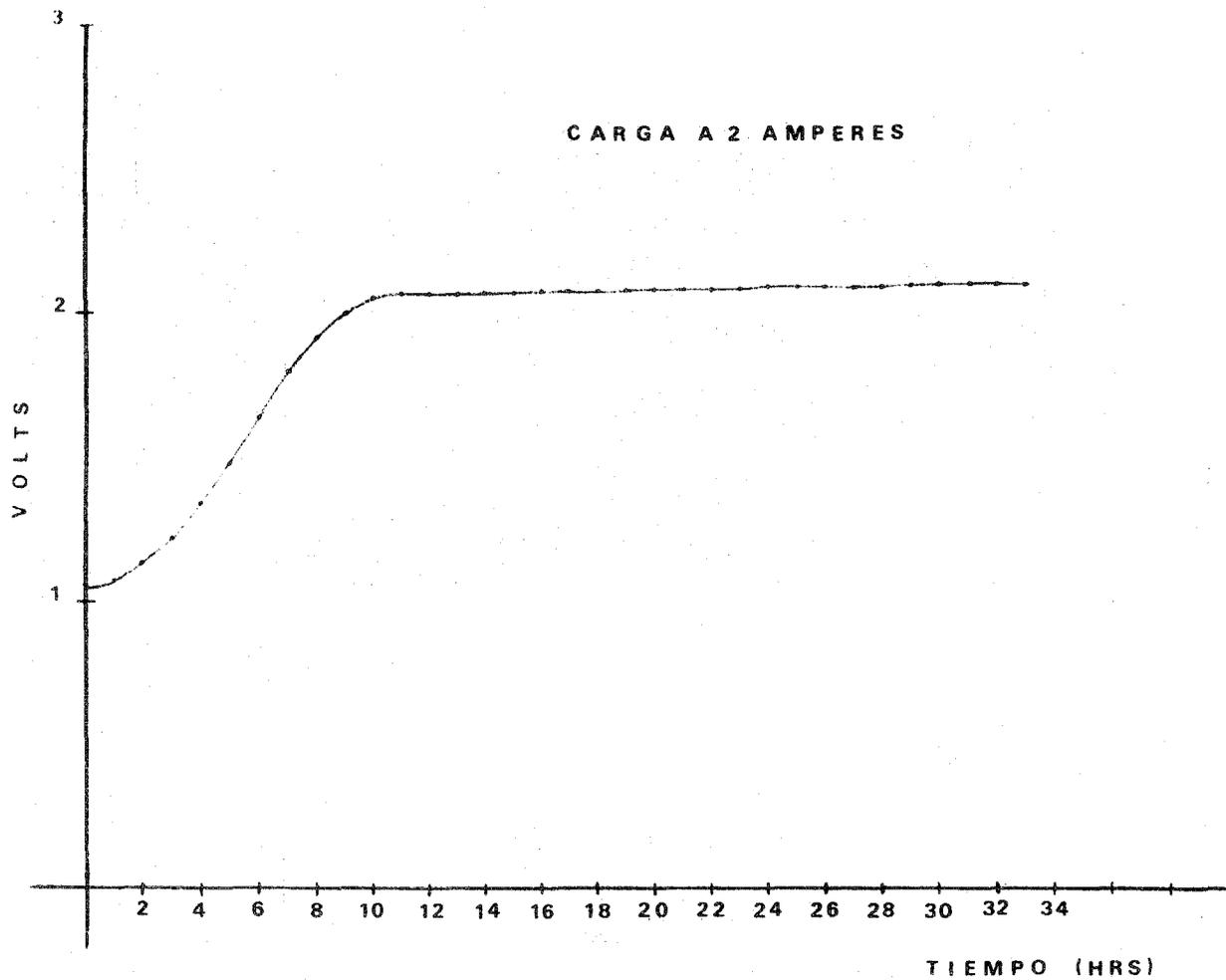
Para la carga.

Nota: la medida de voltaje se lleva a cabo a circuito abierto después de transcurrido el tiempo considerado.

| Voltaje | Tiempo (hrs) |
|---------|--------------|
| 1.05 | Inicio |
| 1.07 | 1 |
| 1.14 | 2 |
| 1.23 | 3 |
| 1.34 | 4 |
| 1.48 | 5 |
| 1.63 | 6 |
| 1.8 | 7 |
| 1.91 | 8 |
| 2.0 | 9 |
| 2.05 | 10 |
| 2.06 | 11 |
| 2.06 | 12 |
| 2.06 | 13 |
| 2.06 | 14 |
| 2.06 | 15 |
| 2.07 | 16 |
| 2.07 | 17 |
| 2.07 | 18 |
| 2.08 | 19 |
| 2.08 | 20 |
| 2.08 | 21 |

| Voltaje | Tiempo (hrs) |
|---------|--------------|
| 2.08 | 22 |
| 2.08 | 23 |
| 2.09 | 24 |
| 2.09 | 25 |
| 2.09 | 26 |
| 2.09 | 27 |
| 2.09 | 28 |
| 2.1 | 29 |
| 2.1 | 30 |
| 2.1 | 31 |
| 2.1 | 32 |
| 2.1 | 33 |





4.3.2 Pruebas de preparación de la gel de sílice con los aditivos empleados: la pectina, la polivinilpirrolidona, la carboximetilcelulosa sódica (CMC) y la sílica gel.

Se prepararon varias formulaciones de electrolito gelificable con el fin de obtener geles de consistencia adecuada que cumplieran con las siguientes características: consistencia cremosa, húmeda, pero sin que el ácido se separara de la gel.

4.3.3 Método general para la preparación de las geles ácidas, formulaciones y observaciones hechas para cada una de ellas.

Método general: a un vaso de precipitado de 100 ml se le incorpora poco a poco toda la PVP con pequeñas porciones de H_2SO_4 agitando continuamente, para ésto se utiliza un agitador de aspas ya que requiere mucho tiempo de agitación, una vez incorporada toda la PVP se adiciona la pectina con el resto del H_2SO_4 agitando continuamente hasta lograr la homogeneidad de la mezcla, después se adicionan los 20 ml de solución de metasilicato de sodio y por último se deja reposar para que al cabo de 2 minutos aproximadamente se forme la gel ácida.

Haciendo hincapié de que cuando a la formulación se le agrega sílica gel, se sigue todo el procedimiento anterior, después se deja reposar de 10 a 15 min, para adicionar por

último la sílica gel y la CMC.

En otras formulaciones que no llevan sílica gel pero -
sí llevan CMC se sigue el procedimiento general, después se
deja reposar por 15 min. para adicionar finalmente ésta.

Para la preparación de otras formulaciones que no lle-
van sílica gel, se forma la gel ácida y una vez formada és-
ta se agregan gotas de H_2SO_4 densidad= 1.35 y en otras una
cantidad de ml de éste.

Para llevar a cabo cada una de estas formulaciones se
hizo a 25 °C.

Nota para las fórmulas que se hicieron: el H_2SO_4 que se -
adiciona en cada una de ellas tiene una densidad= 1.35 y la
solución de metasilicato de sodio tiene una densidad= 1.21
Las fórmulas de la 1 a la 18 se observaron por una semana y
de la 19 a la 22 se observaron en 24 hrs aproximadamente.

Fórmula 1

PVP 0.2g

Pectina 0.2g

H_2SO_4 40 ml

$Na_2SiO_3 \cdot 9 H_2O$ 20 ml

Observaciones.

Esta gel presentó buena consistencia, cremosa y húmeda
cuando se removió con la espátula, además de que el ácido -
no se separó de la gel.

Fórmula 2

PVP 0.2g

Pectina 0.2g

sílica gel 3.0g

H₂SO₄ 40 ml

Na₂SiO₃. 9 H₂O 20 ml

Observaciones.

Esta gel no presentó buena consistencia, además de que durante el transcurso de la semana se quebró de los alrededores.

Fórmula 3

PVP 0.2g

Pectina 0.2g

CMC 3.0g

sílica gel 3.0g

H₂SO₄ 40 ml

Na₂SiO₃. 9 H₂O 20 ml

Observaciones.

Esta gel dió aceptable consistencia al ser removida - con la espátula, pero en el transcurso de la semana se resecó la CMC en las paredes de la parte superior del vaso.

Fórmula 4

PVP 0.2g

Pectina 0.2g

CMC 6.0g

H₂SO₄ 40 ml

Na₂SiO₃ · 9 H₂O 20 ml

Observaciones.

Esta gel no dió buena consistencia, además de que durante el transcurso de la semana, la gel se hizo grumosa.

Fórmula 5

PVP 0.2g

Pectina 0.2g

CMC 3.0g

H₂SO₄ 40 ml

Na₂SiO₃ · 9 H₂O 20 ml

Observaciones.

Esta gel dió buena consistencia, además de que no se separó el ácido de ésta, ni se agrietó durante el transcurso de la semana.

Fórmula 6

PVP 0.2g

Pectina 0.2g

CMC 2.0g

H₂SO₄ 40 ml

Na₂SiO₃ · 9 H₂O 20 ml

Observaciones.

Esta gel dió buena consistencia, además de que no se -
resecó durante el transcurso de la semana.

Fórmula 7

PVP 0.2g

Pectina 0.2g

CMC 4.0g

H₂SO₄ 40 ml

Na₂SiO₃. 9 H₂O 20 ml

Observaciones.

Esta gel no dió buena consistencia, se hizo grumosa y
se formaron escamas en la parte superior de la gel.

Se hicieron otras formulaciones parecidas a las ante--
riores, con la diferencia de que cuando se formó la gel áci
da se le adicionaron gotas de H₂SO₄ en diferentes proporcio
nes para cada fórmula, con el fin de observar si todavía la
gel ácida era capaz de absorber bien el ácido.

En todas estas fórmulas se vió que sí se absorbió bien
el ácido y se describen a continuación:

Fórmula 8

PVP 0.2g

Pectina 0.2g

H₂SO₄ 40 ml

CMC 2.0g

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 20 ml
10 gotas de H_2SO_4

Fórmula 9

PVP 0.2g

Pectina 0.2g

CMC 2.0g

H_2SO_4 40 ml

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 20 ml

5 gotas de H_2SO_4

Fórmula 10

PVP 0.2g

Pectina 0.2g

CMC 3.0g

H_2SO_4 40 ml

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 20 ml

10 gotas de H_2SO_4

Fórmula 11

PVP 0.2g

Pectina 0.2g

CMC 3.0g

H_2SO_4 40 ml

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 20 ml

5 gotas de H_2SO_4

Fórmula 12

PVP 0.2g

Pectina 0.2g

CMC 2.0g

H₂SO₄ 40 ml

Na₂SiO₃ . 9 H₂O 20 ml

5 ml de H₂SO₄

Observaciones.

Esta gel absorbió bien el ácido que se adicionó al final, posteriormente se colocó ésta en un baño María con el fin de que licuificara, para después dejarla en reposo y observar si logra volver a sus condiciones originales, esto no fue posible ya que ni siquiera logró fundirse. Cuando alcanzó la temperatura de 86 °C ésta se amarilló, por lo que se deduce que la CMC se quema con el ácido a esa temperatura.

Fórmula 13

PVP 0.2g

Pectina 0.05g

CMC 2.0g

H₂SO₄ 40 ml

Na₂SiO₃ . 9 H₂O 20 ml

Fórmula 14

PVP 0.2g

Pectina 0.05g

CMC 3.0g

H₂SO₄ 40 ml

Na₂SiO₃ . 9 H₂O 20 ml

Observaciones de las fórmulas 13 y 14

La fórmula 13 tiene un poco más de agrietamiento que la 14, pero de esta última, se separó el ácido de la gel, - éstas no forman geles adecuadas.

Fórmula 15

PVP 0.2g

Pectina 0.1g

Na₂SiO₃ . 9 H₂O 20 ml

H₂SO₄ 40 ml

CMC 3.0g

fórmula 16

PVP 0.2g

Pectina 0.1g

Na₂SiO₃ . 9 H₂O 20 ml

H₂SO₄ 40 ml

CMC 2.0g

Observaciones de las fórmulas 15 y 16

Presenta buena consistencia la fórmula 15 al ser removida con la espátula, no hay separación del ácido de la gel pero presenta más agrietamiento que la fórmula 16.

La fórmula 16 presentó buena consistencia cuando se re movió con la espátula, no hubo separación del ácido de la - gel, además se observó muy poco agrietamiento de ésta, en - comparación con la fórmula 15.

De estas 4 fórmulas descritas anteriormente se observa lo siguiente:

Cuando se adiciona 0.1g de pectina a la fórmula, se ob tiene un mejoramiento de la gel, en cuanto a las caracterís ticas que ésta requiere, que cuando se adiciona únicamente 0.05g de pectina.

Fórmula 17

PVP 0.2g

Sílica gel 6.0g

H₂SO₄ 40 ml

Na₂SiO₃ . 9 H₂O 20 ml

Observaciones.

Esta gel presentó buena consistencia al ser removida - con la espátula, no hubo separación del ácido, mejoró lo - cremoso de ésta, en comparación con las fórmulas que no con tienen ni pectina ni sílica gel.

Fórmula 18

PVP 0.2g

H₂SO₄ 40 ml

Na₂SiO₃ . 9 H₂O 20 ml

Observaciones.

Esta gel a la cual no se le adicionó ni pectina ni sílica gel, presenta una consistencia dura, no cremosa y hay separación del ácido de ésta.

Fórmula 19

Pectina 0.05g

CMC 2.0g

PVP 0.02g

H₂SO₄ 40 ml

Na₂SiO₃ . 9 H₂O 20 ml

Observaciones.

Una vez que se formó la gel, se tomó una pequeña porción y se colocó en una placa negativa con ayuda de un agitador de vidrio. Esta se observa después de 24 hrs aproximadamente presentando agrietamiento de manera uniforme, se quitó parte de ésta sin quedar residuo adherido a la placa.

Fórmula 20

Pectina 0.15g

CMC 2.0g

PVP 0.2g

H₂SO₄ 40 ml

Na₂SiO₃ . 9 H₂O 20 ml

Observaciones.

Ya formada la gel, se tomó una pequeña cantidad y se -

colocó en una placa negativa ayudándose de un agitador de vidrio. Se observó alrededor de las 24 hrs presentando agrietamiento de manera uniforme.

Fórmula 21

Pectina 0.2g
CMC 2.0g
PVP 0.2g
H₂SO₄ 40 ml
Na₂SiO₃ . 9 H₂O 20 ml

Observaciones.

Ya formada la gel, se tomó una pequeña porción y se colocó en una placa negativa con ayuda de un agitador de vidrio. Se observó alrededor de las 24 hrs presentando mucho agrietamiento y quedando adherido un polvo blanco en la placa después de rasparla.

Se tomó otra pequeña cantidad de gel y se colocó en otra placa negativa la cual fue humedecida con H₂SO₄ (densidad= 1.35) y se observó a las 24 hrs aproximadamente presentando agrietamiento.

Fórmula 22

Pectina 0.1g
CMC 0.2g
H₂SO₄ 40 ml
Na₂SiO₃ . 9 H₂O 20 ml

Observaciones.

Ya formada la gel, se tomó una pequeña cantidad y se colocó en una placa negativa.

Se observó a las 24 hrs aproximadamente presentando mucho agrietamiento y quedando adherido un polvo blanco en la placa después de rasparla.

Se tomó otra pequeña cantidad y se colocó en otra placa negativa la cual fue humedecida con H_2SO_4 observando a las 24 hrs mucho agrietamiento de ésta.

De todas las fórmulas descritas, se eligió la gel de la fórmula 1 porque es cremosa, húmeda, además de que ni el H_2SO_4 ni las sustancias presentes en la fórmula se separan, por lo que se considera adecuada.

La fórmula 5 también fue aceptable, pero se prefirió la 1 sin CMC para evitar la descomposición de ésta con la temperatura presente en el sistema durante la carga y la descarga, además se observó de la parte experimental realizada que las propiedades de la pectina y la PVP reúnen las condiciones necesarias para obtener una gel ácida adecuada.

4.3.4 Preparación del sistema $Pb/H_2SO_4/PbO_2$ así como de la gel ácida I, II y el comportamiento de éstas en el sistema durante la carga y la descarga.

Preparación del sistema $Pb/H_2SO_4/PbO_2$: se carga y descarga el sistema hasta lograr el equilibrio de éste, como -

ya fue explicado anteriormente, la carga total obtenida fue de 32.33 ampere-hr a éste se le extrae el H_2SO_4 densidad= 1.25 para vaciarle la gel ácida 1 que esté por formarse.

Preparación de la gel ácida 1.

Se pesaron 2.0g de pectina, 2.0g de PVP, se midieron - 600 ml de H_2SO_4 (densidad= 1.35) y 300 ml de $Na_2SiO_3 \cdot 9 H_2O$ (densidad= 1.21).

En un vaso de precipitado de 1000 ml, se mezcló poco a poco la pectina con pequeñas porciones de H_2SO_4 agitando - continuamente con un agitador de aspas hasta que quede completamente disuelta la pectina en el ácido, después se adicionó poco a poco la PVP con el resto del ácido agitando - hasta obtener una mezcla homogénea.

Toda esta mezcla se colocó en un recipiente grande de plástico y se continuó con la agitación con el fin de que - las sustancias se disolvieran bien en el ácido, después de esto se adicionó poco a poco y con agitación la solución de $Na_2SiO_3 \cdot 9 H_2O$, 2 minutos después se tomaron unos cuantos - mililitros y se vaciaron a un vaso de precipitado donde se va a formar la gel que va a servir de control y el resto de la mezcla se vació rápidamente al sistema al cual ya se le extrajo el ácido con anterioridad, formándose la gel ácida 1 al cabo de 1 a 2 minutos. La gel tanto del sistema como - del vaso de precipitado control presentó consistencia cremosa, húmeda y el ácido no se separó de la gel.

4.3.5 Comportamiento de la gel ácida I durante la carga y la descarga.

La gel presente en el sistema se dejó reposar alrededor de 24 hrs, después se llevó a cabo la descarga, una vez descargado el sistema se vuelve a cargar y así sucesivamente hasta que termine la vida de éste.

El comportamiento que tiene el sistema con la gel ácida I se observa midiendo la capacidad que va adquiriendo con la carga y descarga.

Nota: antes de que se forme la gel ácida I en el sistema, éste se encuentra cargado y su valor es de 32.33 ampere-hr.

C= carga

DC= descarga

Sistema con la gel ácida I

Capacidad

| | | | |
|-----------------|-------|----------|------------------------|
| C | 32.33 | amper-hr | (32.33 hrs x 1 ampere) |
| DC | 11.58 | " | (11.58 hrs x 1 ") |
| C | 22.33 | " | (22.33 hrs x 1 ") |
| DC | 10.08 | " | (10.08 hrs x 1 ") |
| C | 23.0 | " | (23.0 hrs x 1 ") |
| DC | 6.41 | " | (6.41 hrs x 1 ") |
| C | 23.0 | " | (23.0 hrs x 1 ") |
| DC ^x | | | |

Se comenta que cuando se tiene cargado a 23.0 ampere-hr se pone a descargar pero desde el inicio, el vóltmetro ya - marcaba 1.8 volts por lo que se tuvo que desconectar el apa-

rato, debido a que se descargó muy rápido. Se intentó cargarlo durante más tiempo, pero cuando se conectaron los aparatos para la carga, ni el amperímetro ni el voltmetro dieron lectura, de acuerdo con esto se deduce que las placas ya se habían envenenado, para asegurarse de esto, se quitó la gel de las placas, éstas fueron lavadas perfectamente junto con las mallas enjuagándose muy bien con H_2O , después se pusieron a escurrir, ya escurridas se armó el sistema y se colocó en el recipiente de acrílico, donde se adicionó H_2SO_4 (densidad= 1.25) para ponerlo a cargar nuevamente, pero el voltmetro de la fuente no dió lectura cuando el amperímetro marcó 1 ampere, se observó que cuando la aguja marcaba más de 1 ampere, apenas lograba moverse la aguja del voltmetro, lo cual indica que el sistema ya no era capaz de cargar, esto se presenta porque las placas ya se encontraban bastante deterioradas y envenenadas, por lo que ya no hubo paso de corriente y por tanto la reacción reversible ya no se llevó a cabo, por lo que en DC^x ya no fue posible obtener la capacidad del sistema ya que en pocos minutos se produjo la descarga total.

Observaciones.

En este experimento se observó que el valor obtenido en la descarga no es proporcional al de la carga, la energía liberada durante la descarga es cada vez menor, también se observó que el material activo de las placas se desprende rápidamente depositándose como lodo en la parte inferior

del recipiente, por lo que la reacción reversible va siendo menos efectiva durante las cargas y descargas sucesivas, - otra de las observaciones fue que la gel ácida tenía burbujas de aire, éstas impiden de alguna manera el paso de los electrones de un lado a otro de manera efectiva.

Preparación del sistema Pb/H₂SO₄/PbO₂ para la gel ácida II.

Se carga y se descarga el sistema hasta lograr el equilibrio de éste, la carga total obtenida fue de 27.5 ampere-hr, a este sistema se le extrae el H₂SO₄ densidad= 1.25 para vaciarle la gel ácida II que esté por formarse.

Preparación de la gel ácida II.

Se pesaron 6.0g de pectina, 3.0g de PVP, se agregaron 600 ml de H₂SO₄ (densidad= 1.35) y 300 ml de solución de - Na₂SiO₃ . 9 H₂O (densidad= 1.21).

Esta fórmula es parecida a la de la gel ácida I lo que varía es la cantidad de PVP y pectina.

La preparación de esta gel se hizo exactamente igual - que la gel ácida I.

4.3.6 Comportamiento de la gel ácida II durante la carga y la descarga.

La gel ácida II presente en el sistema se dejó reposar alrededor de 24 hrs, después se llevó a cabo la descarga, - una vez descargado éste, se vuelve a cargar y así sucesiva-

mente hasta que termine la vida del sistema.

El comportamiento que tiene el sistema con la gel ácida II se observa midiendo la capacidad que va adquiriendo con la carga y la descarga.

Nota: antes de que se forme la gel ácida II en el sistema, éste se encuentra cargado y su valor es de 27.5 ampere-hr.

C= carga

DC= descarga

Sistema con la gel ácida Ii

| | Capacidad | |
|----|----------------|-----------------------|
| C | 27.5 ampere-hr | (27.5 hr x 1 ampere) |
| DC | 26.25 " | (26.25 hr x 1 ampere) |
| C | 23.84 " | (23.84 hr x 1 ampere) |
| DC | 23.75 " | (23.75 hr x 1 ampere) |
| C | 25.0 " | (25.0 hr x 1 ampere) |
| DC | 4.0 " | (4.0 hr x 1 ampere) |
| C | 18.41 " | (18.41 hr x 1 ampere) |
| DC | 7.25 " | (7.25 hr x 1 ampere) |

Observaciones.

De acuerdo con los resultados obtenidos se dedujo que la vida del sistema es pequeña, ya que disminuye notablemente su capacidad, aún así se intentó cargarlo de nuevo para descargarlo posteriormente, pero el resultado de la capacidad del sistema fue mucho más pequeño por lo que ya no se intentó cargar a éste debido a que estaba llegando a su fin.

La gel ácida II que se tomó como control y la del sistema, presentó consistencia cremosa y húmeda como la gel ácida I, pero poco después de realizado el experimento se agrietó ésta, lo que impide que haya flujo adecuado de electrones afectando de esta forma la capacidad del sistema.

Como parte adicional al experimento se preparó una cantidad pequeña pero en proporción a la fórmula que se utilizó para preparar la gel ácida II.

Se obtuvo esta gel con el fin de medir el pH, calcular la densidad por medio de la fórmula $D = m/v$, calcular la resistividad y la conductancia específica.

Para calcular la densidad de la gel se hizo lo siguiente:

- a) Se pesó el vaso de precipitado donde se va a formar la gel.
- b) Se adicionaron las sustancias al vaso donde se va a formar la gel, se indicó con una marca el volumen que ocupan las sustancias después de ser agitadas.
- c) Se dejó en reposo la mezcla de sustancias presentes en el vaso para que se forme la gel.
- d) Se pesó el vaso de precipitado con la gel formada y por diferencia de peso se obtiene el peso de ésta.

Resultados.

Peso del vaso donde se va a formar la gel es de 85.6g

Volúmen de las sustancias que van a formar la gel es de 75 ml

Peso del vaso después de formada la gel es de 184.5

La diferencia de pesos de los vasos, da el peso de la gel -
esto es $184.5 - 85.6 = 98.9$ (peso de la gel).

De acuerdo a la fórmula $D = m/v$ se obtiene la densidad.

Densidad = $98.9/75 = 1.31$

Para medir el pH que tiene la gel, se introduce un papel indicador en el vaso que contiene la gel, ésta tiene un valor de pH muy bajo de 0.5

Para calcular la resistividad de la gel, se hizo uso -
de la ley de Ohm donde $R = \rho \times l/A$

R = resistencia

ρ = resistividad o resistencia específica

l = longitud

A = área

La resistividad es una propiedad de la sustancia misma. Esto es la resistencia de una muestra de l_{cm} de longitud y l_{cm}^2 en la sección de corte.

$$\rho = R(A/l)$$

La resistividad es el producto de una resistencia y una longitud. La unidad de la resistividad es ohm-cm y -
- otras veces se expresa como ohm-cm³.

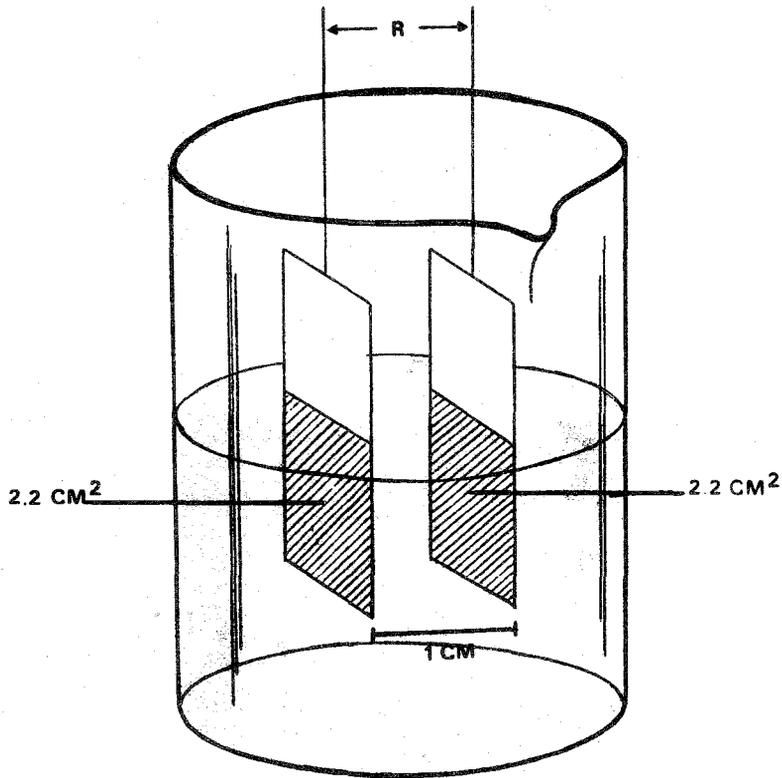
Se midió la resistencia R en un conductímetro.

R = 2.4 ohm

Cálculo de $\varphi = \frac{2.4 \text{ ohm} \times 2.2 \text{ cm}^2}{1 \text{ cm}} = 5.28 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$

K= Conductancia específica o conductividad

$\kappa = \frac{1}{\varphi} = 1/5.28 = 0.189 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$



Conclusiones:

- 1.- La vida del sistema $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}_2$ con electrolito gelificado parece corta, en comparación con el sistema Pb-ácido tradicional.
- 2.- Se preparó el sistema con una gel ácida a propósito, - que evitara la evaporación del H_2O y a la vez que permita un flujo adecuado del electrolito entre electrodos.
- 3.- Los problemas observados fueron:
 - a) El envenenamiento de las placas por la presencia de productos orgánicos en el sistema.
 - b) La formación de lodos de PbSO_4 que impiden al sistema volver a sus condiciones originales, cayendo al fondo la pasta de las placas, disminuyendo la capacidad del mismo.
 - c) La acción local es otro factor que afecta la capacidad del sistema. Este es un problema de corrosión - que se manifiesta en las placas tanto positivas como negativas, en virtud de que se forman pilas galvánicas entre las pastas en ambas rejillas y éstas, lo - que hace que se presente el típico fenómeno de des--carga a circuito abierto.
 - d) La formación de burbujas de aire en la gel es otro - inconveniente, ya que puede afectar la capacidad del sistema, debido a que éstas no permiten el flujo adecuado del electrolito, pero se puede evitar la forma

ción de ellas, adicionando la mezcla que va a formar la gel por una de las paredes del sistema, eliminando de esta forma el aire y evitando la formación de burbujas.

Los resultados del experimento aún cuando no fueron satisfactorios, sugieren seguir el estudio a partir de la información disponible en cuanto a geles para sistemas Pb-ácido con electrolito gelificado, las diferentes fórmulas empleadas, los resultados y comentarios del caso.

Para llegar al objetivo deseado es necesario obtener una gel húmeda, cremosa, no fracturable, donde no haya separación del ácido de la gel como se logró, pero que además no sufra cambios durante la carga y la descarga de tal manera que se alargue la vida del sistema.

Una de las propuestas para mejorar la gel es, haciendo este experimento en sistema cerrado para evitar la deshidratación de la gel.

Bibliografía

- 1.- Barak M Electrochemical Power Sources. The Institution of Electrical Engineers London, 1980 pág. 290
- 2.- Crompton T.R Small Batteries Vol I Secondary Cells. - The Macmillan Press. London 1982 Cap. 3.
- 3.- Charley Helen Tecnología de alimentos. Procesos químicos y físicos en la preparación de alimentos. Editorial Limusa
Capítulo: geles de pectina de fruta (jaleas) pág 727-742.
- 4.- Davidson R.L Handbook of Water Soluble Gums and resins Mc Graw Hill Book Co, N.Y. 1980 Cap 15.
- 5.- Discher Química Inorgánica Farmacéutica C.A.
Editorial Alhambra Madrid Buenos Aires 1966
Capítulo 10 Sílice amorfa, silicatos solubles pág 246-255.
- 6.- Expediente No. 203775 año 17 de Diciembre 1974.
- 7.- Fery Ch Piles Primaires Et Accumulateurs J.B Balliere et Fils. Paris, 1925 pág 410.
- 8.- Goldin B Polymers and Resins D'Van Nostrand Co, N.Y.
1959 pág 525.
- 9.- Iler R.K The colloid chemistry of silica and silicates Cornell University Press. 1955 pág 46

- 10.- Industrial and Engineering Chemistry Vol 22 # 9
Septiembre 1930 Pág 972-974
- 11.- Kirk Raymond, Donal F Othmer, Janet D Scoth y Antony
Standen
Enciclopedia de Tecnología Química tomo V, XI, XIII, XIV
Editorial Hispano Americana.
- 12.- Mantell C.L. Batteries and Energy Systems.
Mc Graw Hill Book Co, N.Y. Second Edition,
1984 pág 141.
- 13.- Miller V.E The Chemistry of Plants. Reinhold
Publishing Corporation N.Y. 1957 pág 13
- 14.- Owens S Harry Factors Influencing Gelation with Pectin,
en A.C.S. Natural Plant
Hydrocolloids Advances in chemistry
Series No. II, Washington, 1954.
- 15.- Schukin E, Pertsav A, Améline E. Química Coloidal
Editorial Mir Moscú 1988. Cap VII Propieda--
des eléctricas de los sistemas dispersos pág
191-214.
Cap. VII Sistemas Coloidales, pág 237-257
- 16.- Villarreal Domínguez E, Bello de Villarreal S
Electroquímica parte I. Editorial Edicol.
Asociación Nacional de Universidades en Ins-
titutos de Enseñanza Superior. Primera edi--
ción México, 1975.

Villarreal D.E Fuentes Electroquímicas de Corriente

Cap: Pilas secundarias pág 47-60.

17.- Wood Vinal George Acumuladores. Editorial Diana, S.A.

Primera edición 1960 México

Cap: el electrolito pág 110-167.