

156772

VII-2

Ingeniería Química

Revista Técnica e Industrial

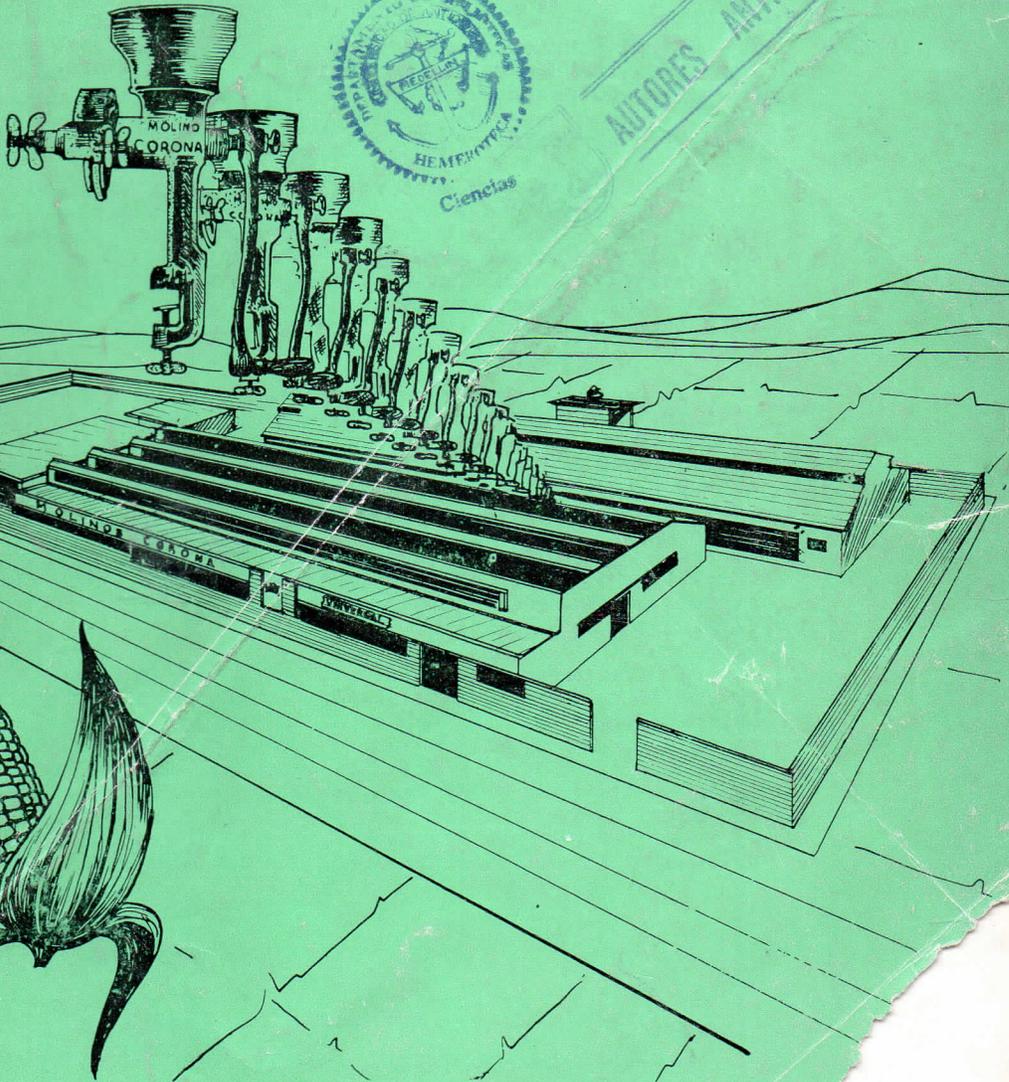
JULIO 1956

V. 6, no. 2 Jul 1956

Sala de
AUTORES ANTICQUEENOS
Biblioteca General
U. de A.



AUTORES ANTICQUEENOS



Landers, Mora & Cia. Ltda.

Una empresa al servicio de los Colombianos"

(ver página 73)

INGENIERIA QUIMICA

ORGANO DEL CENTRO DE ESTUDIANTES AL SERVICIO DE LA ESCUELA
DE INGENIERIA QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA.

DIRECCIÓN:
RAFAEL L. DE FEX

Apartado:
UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA

PROPAGANDA Y DIBUJO:
RAMIRO DUQUE R.

GERENCIA:
JAIME VEGA V.

Tel. 177-10

MONOGRAFÍAS INDUSTRIALES:
JULIO ENRIQUE CHAUX

AÑO VII — Medellín, Julio de 1956 — Volumen VI — Nº 2

Tarifa postal reducida — Licencia número 1718 del Ministerio de Comunicaciones.

La Dirección no asume responsabilidad por los conceptos emitidos por sus colaboradores.

COMENTARIOS

INVESTIGACION CIENTIFICA

La investigación es eslabón decisivo en el desarrollo de la humanidad. Su influencia sobre el nivel de vida de un país es un axioma y el apoyo que los gobiernos y los capitales privados le dan, se traduce en progreso material.

La investigación técnica debe ser mirada como una forma de seguro para proteger el futuro de toda organización; por esto la Industria Colombiana debe introducirse, cuanto antes, en su vasto campo, por medio de la preparación de sus actuales técnicos y de un programa de apoyo a la Universidad, madre de sus futuros técnicos.

Mucho se habla de la investigación, pero todo queda en papeles. Colombia tiene urgencia de poner en práctica un plan de formación de técnicos y a la vez de comenzar a investigar y experimentar en terreno propio y dejar de ser un plagio industrial en muchos aspectos.

Estamos en el momento oportuno, cuando nuestra industrialización toma cuerpo. Pero que no se quede nuestro país a la zaga y que años más tarde no despertemos muy distantes de aquellos países que no sólo han previsto la necesidad, sino que han formado el suficiente personal técnico para comandar la ciencia y la economía mundial.

No esperemos que llegue la nueva y "revolucionaria" maquinaria o que nos cedan un nuevo proceso. Porque estas innovaciones implican una mayor inversión que se podría economizar si estuviéramos montados en el tren de la investigación. La época de los grandes inventos personales ha pasado. La ciencia y la tecnología modernas, complicadas pero no insondables, están basadas en el trabajo de equipo.

Grupos de investigadores e inventores colombianos, guiados por los adelantos internacionales, podrían hacer lo mismo o mucho más por Colombia, que la técnica foránea.

Necesitamos en forma urgente y definitiva que se trace un plan Universitario-Técnico que comprenda estas consideraciones y empiece a actuar desde los Institutos técnicos colombianos, formando organismos investigativos concadenados y ampliando, luego, su campo de acción al progreso industrial; ya sea por el influjo directo del laboratorio Universitario o por la implantación de células de experimentación en cada centro industrial.

La ciencia se ha convertido en uno de los factores más poderosos de la vida moderna. Los avances económicos, políticos, filosóficos e incluso artísticos se hallan mezclados con los avances técnicos. Por esto, el país está en el siguiente dilema: o comienza a desarrollar un plan encadenado de tecnicismo e investigación, que abarque la influencia oficial y la privada, o decididamente se somete a la pérdida sistemática del nacionalismo y a la estrechez económica.

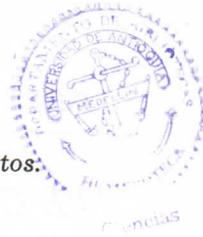
Las ventajas y los cambios favorables de esta operación técnico-científica, los podemos ver a continuación:

Para el país:

- 1) Un mejor nivel de vida para los Colombianos.
- 2) Nueva fuente de divisas.
- 3) Nuevos descubrimientos de fuentes minerales.
- 4) Nuevas Industrias.
- 5) Estímulo para la inversión de capital extranjero y nacional.
- 6) Universidades de mayor prestigio y personal técnico más especializado.
- 7) Mejores laboratorios de investigación.

Para la Industria:

- 1) Materia prima de mejor calidad y más barata.
- 2) Desarrollo de procesos más eficientes.
- 3) Utilización de subproductos.
- 4) Mejoras en los métodos de control de materia prima,



procesos y producción.

- 5) Mejores productos elaborados.
- 6) Nuevos usos y nuevos mercados para sus productos.
- 7) Más prestigio para las empresas.
- 8) Personal más científicamente especializado.
- 9) Y una llama viva siempre lista a resolver problemas, a mejorar producción y a reducir costos.

Nos vemos tentados a traer aquí, las palabras del Dr. Hernando Cai-cedo, prestigioso industrial vallecaucano, que parecen condensar el contenido de este comentario: "Sigo considerando que mientras no conozcamos nues-tra naturaleza y mientras no dispongamos de técnicas modernas para ha-cerle rendir sus frutos, la economía nacional permanecerá, en su aspecto industrial, supeditada a los productores extranjeros de materia prima".

■

"La Ingeniería Química no es, ni puede ser, un título de mera expresión novedosa, sino que responde a postulados técnicos fundamentales para poder llevar a cabo un estudio responsable de los diferentes procesos industriales".

Instituto Colombiano de I. Q.

■

"La Ingeniería Química es aquella rama de la Ingeniería que se ocupa del desarro-llo y operación de los procesos manufactureros en los cuales ocurren cambios físicos y químicos en los materiales que se tratan. Estos procesos pueden descomponerse en una serie coordinada de operaciones Físicas Unitarias y Procesos Químicos Unitarios. El tra-bajo del Ingeniero Químico se relaciona principalmente con el diseño, construcción y operación del equipo y de las plantas en las cuales se aplican estas operaciones y proce-sos unitarios. La Química, la Física y las Matemáticas son las ciencias fundamentales de la Ingeniería Química y la Economía, su guía práctica".

EL CONTROL DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE Y LA CELULA DE HULL

Por el Dr. JULIAN CALVO V.
Departamento de Química
Facultad de Ingeniería Química
Universidad del Valle

AGRADECIMIENTO:

Agradezco profundamente la valiosa cooperación del Dr. Gabriel Poveda R. y de mi alumna Srta. María Nelly Jiménez G., con cuya ayuda me fue posible resolver importantes puntos de este trabajo.

J. Calvo V.

"Dijo pues, Dios: Sea hecha la luz.
Y la luz quedó hecha".

Génesis I, 3

Merecen nuestro respeto y admiración, aquellos hombres que merced a las circunstancias de su Genio y al Ingenio de sus facultades, fueron capaces de darnos creaciones, tan Simples como para ser interpretadas por cualquier inteligencia, y tan Utiles como para substituir cualquier otro método operatorio.

Es curioso observar que el producto de la imaginación y los hechos de los hombres, adquieren tanta más importancia relevante y trascendental, cuanto más simples son en apariencia. Pero cuando queremos conocer el origen y circunstancias que les dieron a luz, nos encontramos indefectiblemente ante gentes en cuyas almas se coordinan dotes espirituales para analizar y resumir a la vez, las consecuencias de ciertos fenómenos, capacitándoles así para simplificar su interpretación hasta un máximo posible, en donde encontramos precisamente lo admirable de tales hechos.

Ante tales creaciones espontáneas o concienzudas, decimos, o al menos pensamos, que son descubrimientos Geniales.

Los antiguos llamaban Génesis (del latín *genēsis*), al origen o principio de las cosas.

Genio (de *geniūs*), la aptitud o circunstancias para una cosa.

Ingenio (de *ingenium*), a la facultad en el hombre para inventar con prontitud o facilidad.

Nosotros llamamos Ingeniero al que discurre con Ingenio los trazos y modos de conseguir o ejecutar una cosa.

Vemos pues que el vocablo ingeniero debe significar, por lo menos en

un sentido puramente etimológico, la determinación de capacidades creadoras reunidas en un mismo individuo.

Y es por esto por lo que queremos dedicar una atención especial, dentro de la modestia de nuestros conocimientos, a la sencilla y genial célula electrolítica de Hull.

No es extraño que entusiasme este sencillo aparato a todo aquel que llegue a conocer las múltiples aplicaciones que de él se pueden hacer, cuando se trata de ensayar en un baño electrolítico todas las formas y características propias de los baños industriales.

Nos sorprende y admira a la vez, poder encontrar en un mismo aparato, conjugados todos los aspectos ideales de la aspiración técnica.

La sencillez de la construcción que se reduce a una cajita de forma irregular, apenas algo superior a 250 cc. de capacidad.

La utilidad de sus servicios es tan amplia, que nos permite ensayar por separado o en conjunto, las propiedades tan interesantes en los baños galvánicos como son la calidad del depósito metálico, la velocidad de disolución de los ánodos, el poder de penetración, todo ello en función de la densidad de corriente anódica o catódica, composición del baño, temperatura y pH, y lo que es más interesante aún, la facilidad de controlar, combinar y medir estas variables.

Su economía es algo tan evidente, que hace ocioso cualquier comentario en este sentido.

Todas las consideraciones anteriores, nos han impulsado a discutir algunos principios teóricos de esta célula, para tratar de encontrar su aplicación racional, cuantitativa y general de la misma.

Consiste la célula de Hull en una cuba pequeña de base trapezoidal con dimensiones dadas por la figura 1. Su capacidad exacta es de 267 cc.

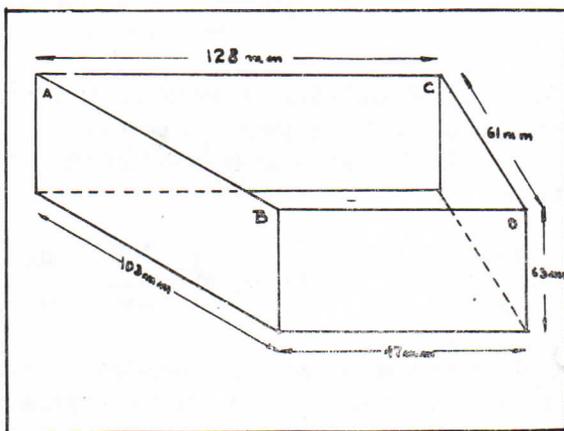


Figura 1

La placa AB actúa de cátodo y la CD de ánodo. Es lógico que para una d. d. p. entre ambos electrodos, habrá entre los puntos B y D mayor intensidad de corriente que entre los puntos A y C, ya que la resistencia entre BD es menor que entre AC.

Ello nos dice que entre AB tendremos una serie escalonada de intensidades, las cuales, divididas por la fracción de superficie considerada, nos darán una serie de densidades de corriente catódica, que nos permitan estudiar y valorar los fenómenos producidos por éstas.

Pero antes de pasar adelante, será conveniente "desempolvar" algunos conocimientos electroquímicos que indudablemente nos ayudarán a interpretar cada uno de los fenómenos producidos en los electrodos de una cuba electrolítica, cuando varía la densidad de corriente, y las aberraciones que cometemos si ésta no se controla debidamente.

Sin entrar a discutir la derivación de la conocida ecuación de Nernst, vamos a partir de ella para ir estudiando algunos puntos de vista importantes y necesarios para nuestra finalidad.

Dicha ecuación es:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

en donde: F = faraday
n = n° de equivalentes/ mol.
T = temp. absoluta
R = const. de los gases
P = presión de disolución del metal considerado
p = presión osmótica de los iones en solución
ln = log. natural

Cuando el proceso se considera en sentido directo, es decir, que se verifica el paso de estado metálico a iónico, el potencial es negativo porque el electrodo cede de su energía interna un trabajo isotérmica y reversiblemente. Entonces se tiene:

$$-E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}, \text{ de donde: } E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{P}$$

Cuando en el proceso se emiten iones negativos, como es el caso del yodo, entonces el electrodo queda cargado positivamente, con lo que el potencial tendrá signo positivo:

$$+ E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

Si tomamos valores para 25°C y logaritmos decimales, las ecuaciones anteriores se transforman en:

$$\text{para iones positivos, cationes: } E = \frac{0.0582}{n} \log \frac{p}{P}$$

$$\text{para iones negativos, aniones: } E = \frac{0.0582}{n} \log \frac{P}{p}$$

Pero la presión osmótica se puede expresar: $p = C.R.T = C.K$, cuando se considera la temperatura fija. Entonces:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C.K}{P} = \frac{0.0582}{n} \log \frac{K}{P} + \frac{0.0582}{n} \log C$$

El primer término del segundo miembro es todo constante, y su valor, como ya sabemos, se determina haciendo que $C = 1$.

De este modo el potencial de un metal en función de la concentración de equivalentes, viene dada por:

$$E = \pm E_o + \frac{0.0582}{n} \log C, \text{ siendo } E_o \text{ el potencial normal del metal a } 25^\circ\text{C.}$$

Cuando la substancia es un gas, entonces esta ecuación toma la forma según estos ejemplos:

$$\text{para iones positivos: } E = E_{oH} + 0.0582 \log [H^+] - 0.0291 \log \left(\frac{P}{H_2} \right)$$

$$\text{para iones negativos: } E = E_{oO} - 0.0582 \log [\bar{O}H] + 0.0291 \log \left(\frac{P}{O_2} \right)$$

Pero si los potenciales se consideran a la presión atmosférica, entonces

$$\left(\frac{P}{H_2} \right) = 1 \text{ y } \left(\frac{P}{O_2} \right) = 1, \text{ de donde:}$$

$$E = E_{oh} + 0.0582 \log [H^+]$$

$$E = E_{oo} - 0.0582 \log [\bar{OH}]$$

Si ahora consideramos el proceso en el sentido inverso, es decir, la precipitación de los iones sobre el electrodo, se tiene, al menos teóricamente, que el potencial necesario para precipitar un ión a su estado neutro, es el mismo que necesita para su paso de metal a ión. A este potencial le llamamos potencial de Separación o Descomposición.

Pero la experiencia demuestra que el potencial necesario para separar un ión a su estado metálico, siempre es mayor que el calculado por las ecuaciones anteriores. Ello es debido al conocido fenómeno de Polarización.

Para poner en evidencia el fenómeno de polarización, basta aplicar una d.d.p. E , a los bornes de los electrodos de una cuba electrolítica. Si hacemos crecer desde cero el valor de E , veremos que no se cumple la ley de Omm:

$$I = \frac{E}{R}, \text{ siendo } R \text{ la resistencia interior de la cuba, sino que se verifica:}$$

$$I = \frac{E'}{R} = \frac{E-e}{R}$$

La diferencia $e = E - E'$, es lo que llamamos fuerza contraelectromotriz, y no puede ser considerada como una caída óhmica en el electrólito, puesto que ella es un fenómeno de superficie entre el electrodo y el líquido.

Consta de dos valores, e_a y e_c , de modo que $e = e_a + e_c$; siendo e_a la polarización anódica y e_c la catódica.

Cuando la cuba tenga dos zonas, C_a y C_c , separadas por un tabique poroso, entonces existe una tercera fuerza contra electromotriz, e_f , debido a la polarización por difusión. La polarización total será:

$$e = e_a + e_c + e_f$$

Este fenómeno representado gráficamente (Fig. 2) demuestra que en la parte OA de la curva, el fenómeno es reversible, es decir, cuando cese la acción del potencial menor que e , la cuba actúa de pila, porque el metal de-

positado tiende a pasar a la solución dejando sus electrones en el electrodo y quedando éste cargado negativamente.

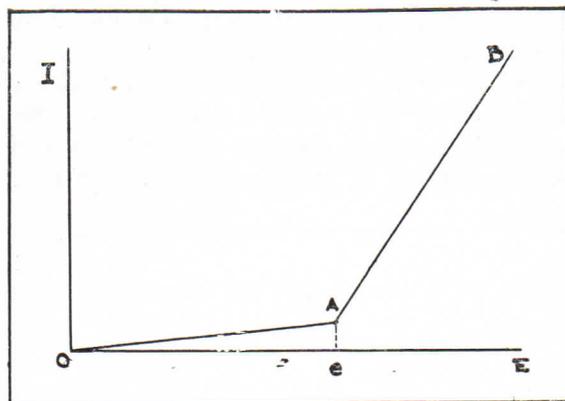
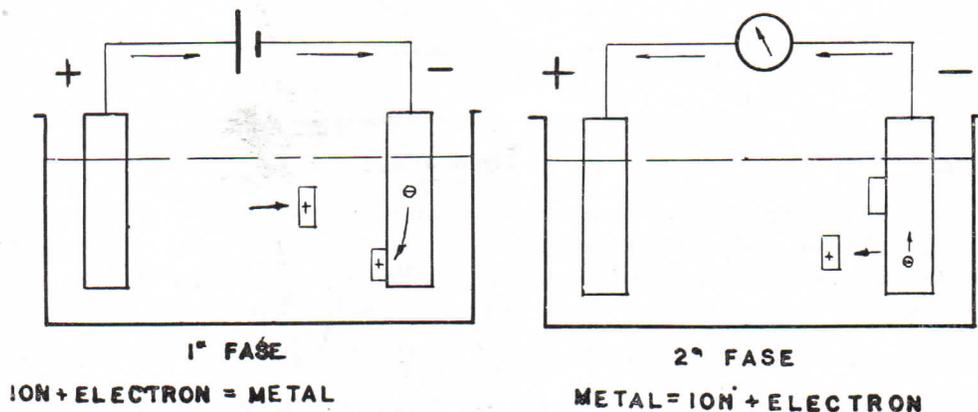


Figura 2

Estos electrones se oponen a la llegada de los que proceden de la fuente externa, y por lo tanto tienden a "frenar" el proceso electrolítico, siendo esta la causa física principal de la polarización.

De un modo esquemático este proceso se puede representar así:



Para potenciales mayores que e , el proceso se vuelve irreversible y entonces ya se cumple la ley de Ohm:

$$E' - e = I'.R$$

$$E'' - e = I''.R$$

Como se ve, el potencial a que debe trabajar el generador será $E' + e$,

y por tanto la potencia representada por $e.I$ no es utilizable desde el punto de vista galvánico, o sea, que representa una pérdida en el rendimiento.

Esto nos indica la importancia que tiene estudiar bien los fenómenos de polarización y el modo de suprimirlos.

Ahora bien, existe otra forma de polarización llamada Polarización por concentración, que es variable con la densidad de corriente. Para encontrar su explicación física, podemos suponer que aplicamos una d.d.p. a los electrodos de una celda. (Fig. 3). Los iones metálicos marcharán hacia el

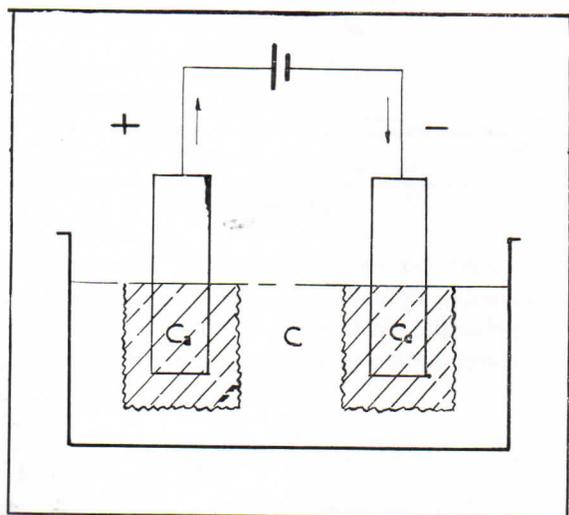


Figura 3

cátodo por atracción electrostática (los más cercanos), y por difusión (los más alejados). Para valores crecientes de la intensidad, puede ocurrir que se descarguen más iones de los que pueden llegar por difusión, es decir, que lleguen de la zona C a la C_c iones con una velocidad determinada por la difusión y la atracción electrostática, pero de C_c al electrodo es tan grande esta velocidad, que deja a la zona C_c casi "vacía" de cationes, por lo que siempre se verificará que C es mayor que C_c .

Entonces el potencial del cátodo aumenta negativamente (cargas negativas), porque al disminuir la presión osmótica de los cationes en la zona C_c , la posibilidad de emitir iones el electrodo aumenta, y éste adquiere cargas negativas que se oponen a las de la corriente externa.

En el ánodo, por el contrario, se forman más iones de los que pueden emigrar por difusión, luego se cumplirá que C es menor que C_a , por lo que el potencial de este electrodo se hace más positivo.

La fuerza contraelectromotiz creada por estas alteraciones viene dada por la ecuación:

$$e_f = \frac{0.0582}{n} \log \frac{C_a}{C_c}$$

Con una intensa agitación tendemos a igualar las concentraciones, o sea,

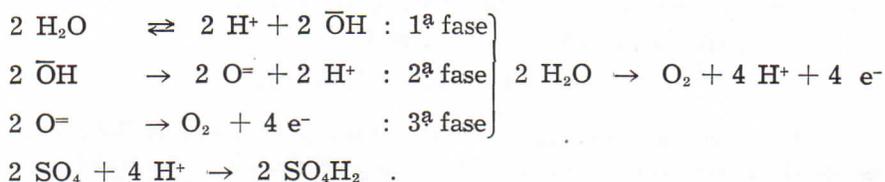
$$\frac{C_a}{C_c} = 1, \text{ de donde } e_f = 0$$

Por esta razón para aumentar el rendimiento en los baños galvánicos se usa la agitación en cualquiera de sus métodos. No obstante es utópico pretender eliminar esta forma de polarización, siempre que existirán las zonas C_a y C_c para cualquier valor de la densidad de corriente que apliquemos.

Los fenómenos de polarización resultan más complejos cuando los productos de descomposición del electrolito son gases. La polarización se llama entonces Sobretensión.

Vamos a estudiar el caso particular de la descomposición del agua, porque es el más importante e influyente en todos los baños galvánicos.

La cinética de estas reacciones se puede considerar así:



Los potenciales de separación de los iones en cuestión serían, como vimos anteriormente:



$$E_h = E_{oh} + 0.0582 \log [H^+] ; E_{oh} = 0$$

$$E_o = E_{oo} - 0.0582 \log [\bar{OH}] ; E_{oo} = + 0.41 \text{ voltios}$$

El potencial de separación sería la F.E.M. que formarían estos electrodos: $e = E_o - E_h$, pues para encontrar la F.E.M. se restan los valores de los potenciales individuales, poniendo como sustraendo al más negativo.

$$e = + 0.41 - 0.0582 \log \frac{K_w}{[H^+]} - 0.0582 \log [H^+] = 0.41 - 0.0582 \log [H^+]$$

K_w ; lo que significa que para cualquier pH de la solución, el potencial de descomposición es siempre el mismo. Tomando valores se tiene:

$$e = 1.23 \text{ voltios}$$

En cambio la experiencia demuestra que este potencial difiere bastante en su valor real, y así, para el platino pulido se sube a 1.70 voltios, de modo que la diferencia $1.70 - 1.23 = 0.47$ voltios, se debe a la sobretensión del oxígeno e hidrógeno en el platino pulido.

Este fenómeno puede explicarse de un modo parecido a la polarización de los metales, admitiendo que cuando se descarga un gas sobre un electrodo, este gas queda absorbido por el electrodo en forma atómica, para tender luego a pasar otra vez a la solución en forma iónica.

Claro está que la reacción de absorción del gas por el metal depende de la naturaleza del gas y el metal considerados, así como también de la temperatura y estado de la superficie del metal.

Con los gráficos Nos. 1 y 2 podemos darnos cuenta de la influencia que tienen los metales en la sobretensión del oxígeno e hidrógeno.

En el ejemplo de sobretensión expuesto anteriormente sobre el platino pulido, podemos ahora comprobar en el gráfico N° 1 que el punto de flexión máxima de la curva es aproximadamente $- 0.40$ voltios.

En el gráfico N° 2 correspondiente al oxígeno, la sobretensión en la flexión máxima del platino pulido vale 1.30 voltios.

Por tanto la sobretensión total será:

$$e = 1.30 - (-0.40) = 1.70 \text{ voltios.}$$

La experiencia demuestra de un modo general que la Sobretensión depende de la naturaleza del gas que se desprende, de la naturaleza del metal del electrodo, del estado de la superficie del metal, de la temperatura, de la concentración y de la densidad de corriente.

Observamos pues que este fenómeno no es nada fácil de estudiar ana-

líticamente, puesto que la modificación de una de las variables enunciadas, implica un cambio en todas las demás, por estar éstas íntimamente relacionadas.

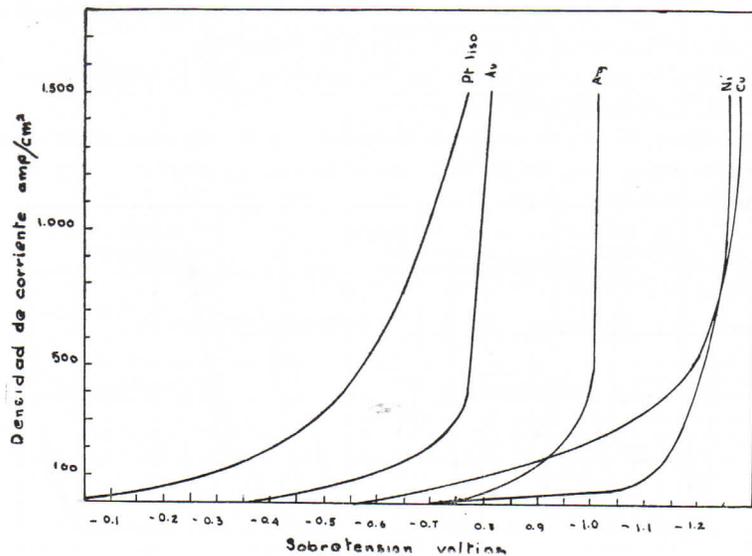


GRAFICO N° 1 SOBRETENSION DEL HIDROGENO A 25° C

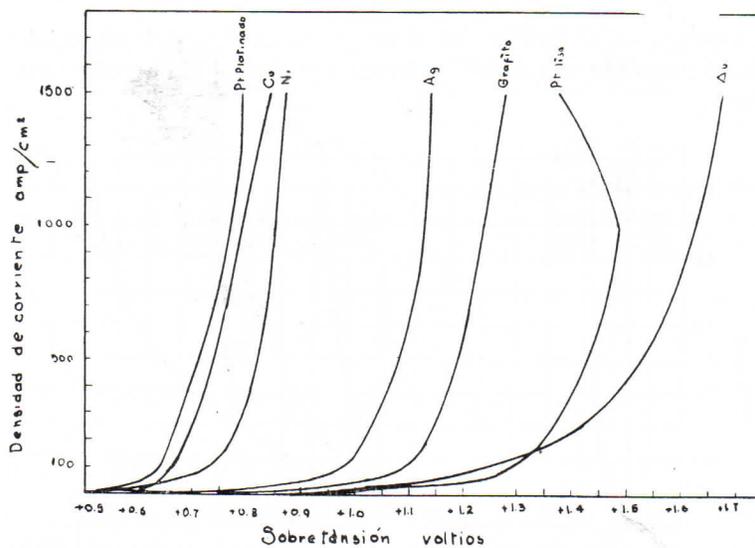


GRAFICO N° 2 SOBRETENSION DEL OXIGENO A 25° C

Ahora bien, considerando un solo gas o metal, la variable correspondiente a la naturaleza del elemento, se convierte en constante porque la presión de disolución del elemento se mantiene constante en todo el proceso.

En cuanto a la temperatura y estado de la superficie del electrodo, podemos hacer referencia a un estado fijo y permanente.

Nos quedan pues dos variables importantes que estudiar, y son la Concentración y la Densidad de Corriente.

El Gráfico N° 3 nos indica la polarización de algunos metales a distintas concentraciones, cuando varía la densidad de corriente.

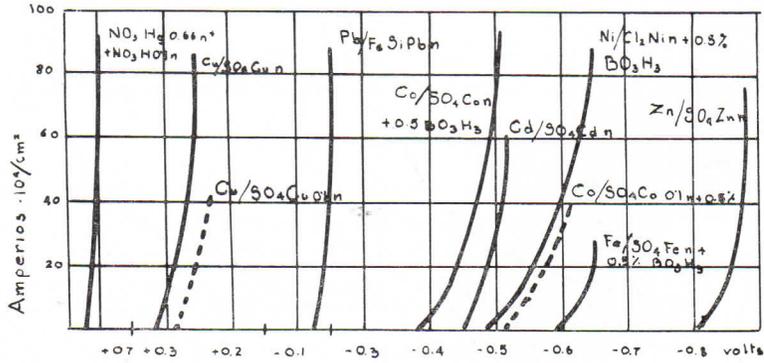


GRAFICO N° 3 (Tomado de la Electroquímica de Gaetner, pág. 145)

En cambio, en el Gráfico N° 4 vemos el cambio del potencial para algunos metales, cuando sus iones están en soluciones cianuradas, con un pH mayor que 7.

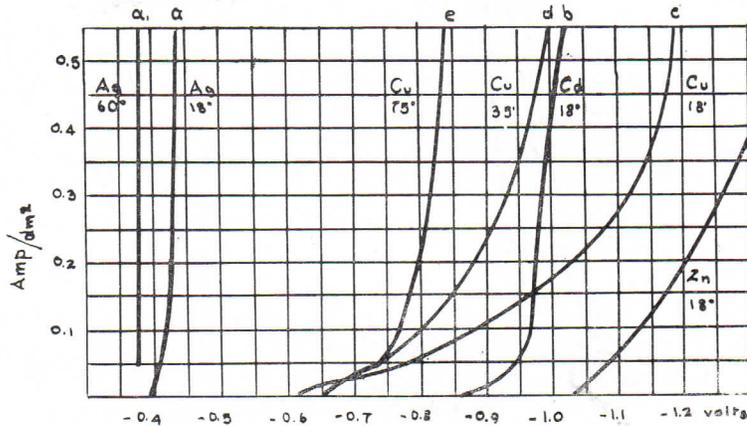


GRAFICO N° 4 (Tomado de la Electroquímica de Gaetner, pág. 145)

El Gráfico N° 5 nos ilustra cómo varía el potencial normal de un elemento en función de su concentración, y cómo podemos variar a voluntad el valor del potencial, y hasta su signo, con sólo variar la concentración.

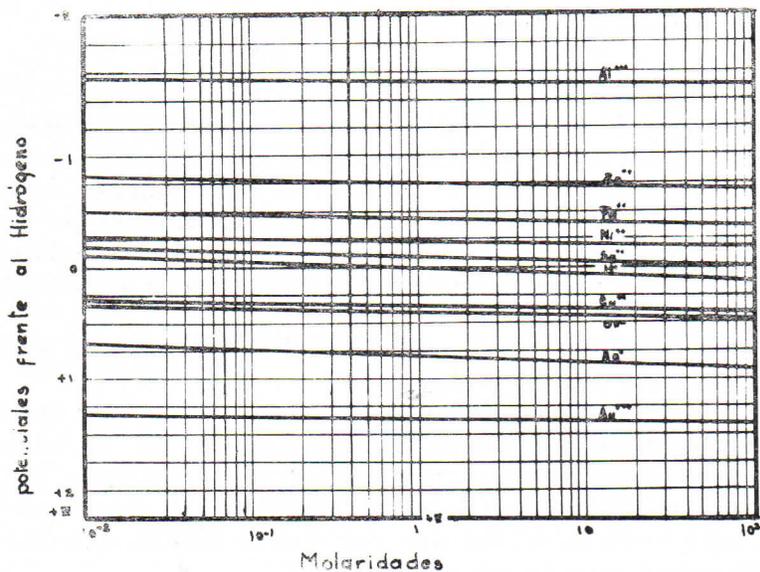
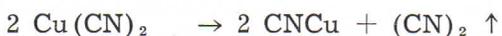
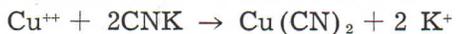


GRAFICO N° 5

Es un caso típico los depósitos de dos metales simultáneamente, por ejemplo, los recubrimientos de latón. El Zn tiene un potencial normal de -0.76 voltios y el Cu para la misma temperatura, $+0.345$ voltios.

Observamos que una diferencia de 1.105 voltios harían imposible el depósito de los dos metales en un mismo electrodo. Esto se resuelve con el empleo de sales cianuradas que forman complejos con el cobre, con lo que el Cu, como ión libre, “desaparece” de la solución según estas reacciones:



Pero si existe CNK libre en la solución, entonces la concentración del CN^- aumenta con lo que el equilibrio se desplaza de modo que el Cu^+ desaparece.

De este modo el potencial se hace más negativo según la ecuación de Nernst:

$$E = E_o - \frac{0.0582}{n} \log C ; \quad \text{cuando } C \rightarrow O$$

$$\log C \rightarrow \text{negativo}$$

$$E \rightarrow \text{negativo}$$

Del estudio detenido de las consideraciones anteriores y sus gráficos, deducimos la importancia que tiene regular correctamente la densidad de corriente en un baño galvánico, de composición y concentración dadas, siempre que por el paso de la corriente se producen polarizaciones que perturban el depósito precipitado, variando, a veces considerablemente, su calidad y cantidad, rendimiento de corriente, desprendimiento de gases y alteración de la composición.

A continuación se exponen algunos aspectos y casos más comunes en galvanostegia, que justifican lo dicho.

De todos es bien conocido las perturbaciones en los baños de niquelado excesivamente ácidos, o en los de cobreado muy básicos. Se sabe que en estos casos se obtienen depósitos muy frágiles y poco adherentes, debido a la polarización catódica, por la consecuente absorción de hidrógeno que forma hidruros con los metales del depósito, muy duros y frágiles, dificultando además la adherencia entre los metales.

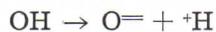
A esta causa se debe la presencia de sales amónicas en los baños de níquel, cuya función es regular el pH del mismo para impedir la formación de hidrogeniones que perturbarían la solución. Esta acción está basada en la disociación hidrolítica de las sales de amonio:



A nadie le descubriríamos que en los baños cianurados hay siempre presencia de sales reductoras como son los hiposulfitos y sulfitos. Ello se debe al objeto de impedir una polarización anódica, siempre que el CNK se puede hidrolizar así:



Estos oxhidrilos con la densidad de corriente pueden hacer que el potencial del ánodo y el del oxígeno varíen, como ya vimos, llegando a igualarse, entonces ocurran las siguientes reacciones:



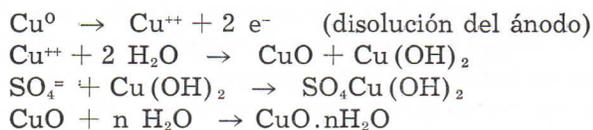
Este oxígeno atómico queda absorbido por el metal del ánodo polarizándolo y "frenando" la disolución del mismo en el baño. Para evitar este inconveniente se añaden sales reductoras que corrigen el efecto polarizante del oxígeno:



Todas las recetas de galvanoplastia en cobre giran alrededor de la clásica fórmula:

Sulfato de cobre	250 grs.
Acido sulfúrico	25 „
Agua	1 litro

El empleo del ácido sulfúrico, desde el punto de vista teórico, es obvio, pero si nos acordamos de los efectos de polarización por concentración, veremos que en las proximidades del ánodo, cuando el baño es neutro, pueden ocurrir estas reacciones:



Cualquier galvanizador que haya observado un baño de cobre neutro en galvanoplastia, recordará los depósitos verde-oscuros que se forman en los ánodos impidiendo el paso de la corriente. Se trata pues de los productos de las anteriores reacciones. La presencia del ácido sulfúrico soluciona estos trastornos:

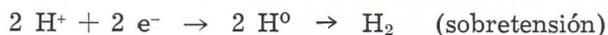
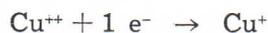


Las llamadas "sales conductoras" en los baños galvánicos tienen una acción similar.

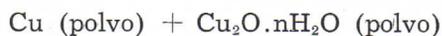
Todo aquel que se inicie en la práctica de galvanoplastia en cobre, aparte de los obstáculos más comunes (moldeado, metalización, etc.), puede tropezar con uno muy importante que en la mayoría de las veces lo "zancadillea".

A todos nos ha ocurrido que luego de poner en el baño una pieza debidamente metalizada, el depósito de cobre no "quiera" extenderse sobre la superficie, formándose entonces sobre los hilos conductores un polvo rojizo que viene a impedir todo el trabajo. La causa es la polarización.

Si al operante se le ocurre calcular, con la intensidad de corriente que puso al baño, la densidad de corriente que tienen los hilos en ese momento, verá que es excesivamente grande, y si acude al gráfico N° 1 de sobreten- sión del hidrógeno, verá que son muy lógicas las reacciones que siguen:



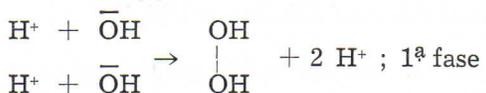
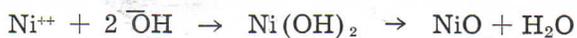
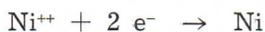
Resultado final:



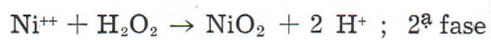
Cuando se niquelan piezas pequeñas y no se regula bien la corriente, las piezas se "queman". Por tal término se entiende la aparición, en las puntas de las piezas, de un depósito negrozco y mate.

No es sino el efecto de la polarización y sobretensión por el exceso de la densidad de corriente en esos puntos.

Las reacciones que pueden ocurrir son:



en presencia de $\text{SO}_4^{=}$ y Ni .



Resultado final:



La teoría primero y la experiencia después, nos muestran la importante necesidad de establecer una relación entre las superficies electródicas, que nosotros llamaremos r , es decir:

$$r = \frac{\text{superficie catódica}}{\text{superficie anódica}}$$

Por lo tanto, para una intensidad de corriente que atraviese el baño, se necesitará una superficie catódica tal que tengamos la densidad de corriente catódica correcta, que no produzca perturbaciones en el depósito metálico.

Del mismo modo, necesitaremos una superficie anódica tal que nos dé la densidad de corriente anódica correcta, para que el ánodo se disuelva regularmente y no se altere la composición del electrolito.

Así pues, dos magnitudes (superficies), relacionadas con una tercera (intensidad total), tienen una relación mutua, que es precisamente la relación r antes apuntada.

Es claro que para cada clase de baño, y dentro de una misma clase para cada tipo de composición, se necesitará un valor específico para r .

Como composición experimental de esta conclusión anterior, anexamos un cuadro con los valores de r para distintos baños, procedentes de los datos obtenidos en los libros de Phanhauser y Salauze:

Autor	Densidad corriente catódica Amp/dm ²	Densidad corriente anódica Amp/dm ²	Valores de r	Tipo de baño
Phanhauser Salauze	0.5 - 0.3 0.2 - 1.5	1.0 - 0.3 — —	2/1 - 1/1 — —	Niquelado „
P. S.	0.3 - — 0.5 - 1.2	0.3 - 0.15 2.0 - 3.0	1/1 - 1/2 1/3 - 3/1	Cobreado alcalino
P. S.	3.0 - 4.0 1.5 - 5.0	3.0 - 1.0 1.5	1/1 - 1/3 1/1 - 1/3	Cobreado ácido
P. S.	0.3 0.4 - 0.8	0.9 0.4	3/1 1/1 - 1/2	Plateado „
P. S.	0.1 0.1 - 0.5	0.2 0.3	2/1 - 3/1 3/1 - 1/2	Dorado „
P. S.	0.2 0.6	0.2 0.5	1/1 1/1	Estañado „
P. S.	1.0 - 3.0 2.1 - 5.4	2.0 1.6 - 3.2	2/1 - 2/3 1/1 - 1/2	Cincado „
P. S.	10.0 - 15.0 5.0 - 15.0	5.0 2.5 - 3.0	1/2 - 1/3 1/2 - 1/5	Cromado „

Y es aquí precisamente donde tiene su principal aplicación la célula de Hull.

Vamos a tratar de encontrar una relación entre las variables de esta célula, mediante un procedimiento matemático analítico, estudiando por separado dos casos distintos, a saber:

- 1º Cuando la relación r es constante.
- 2º Cuando la relación r es variable.

En el primer caso la relación r tiene el siguiente valor:

$$r = \frac{\text{superficie catódica}}{\text{superficie anódica}} = \frac{63 \times 103}{63 \times 61} = 169$$

Supongamos la célula con la disposición y nomenclatura que se indica en la Figura 4.

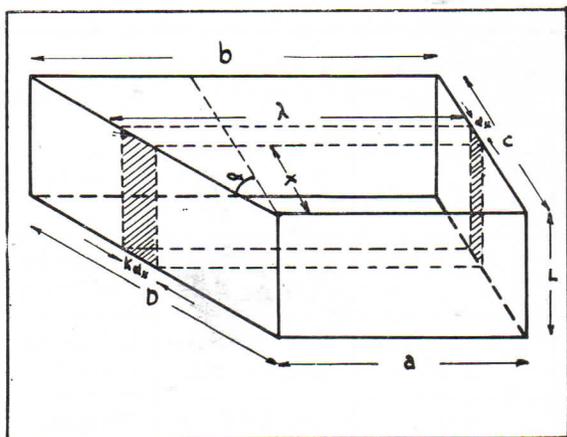


Figura 4

Diferenciando la conductividad en la zona que encierra la amplitud dx , se tiene:

$$dG = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\sqrt{L \cdot dx \cdot L \cdot K \cdot dx}}{\lambda} ; \quad \lambda = a + \frac{b-a}{c} x ;$$

$$dG = \frac{c}{\rho} \cdot \frac{L\sqrt{K}}{ac + (b-a)x} dx ; \quad \text{al integrar nos queda:}$$

Llamamos:

G = conductividad total.

V = voltaje total.

S = distancia (en el cátodo), desde el punto B a la zona considerada.

$$K = \frac{D}{c} = \sec \alpha$$

Así pues tenemos:

$$x = S \frac{c}{D} = \frac{S}{K}$$

$$G = \frac{c}{\rho} L\sqrt{K} \int_{k=0}^{k=c} \frac{dx}{ac + (b-a)x} = \frac{c}{\rho} \cdot \frac{L\sqrt{K}}{b-a} \ln \frac{b}{a} ;$$

La diferencial de la intensidad total es: $dI = V \cdot dG$; sustituyendo dG :

$$dI = V \frac{c \cdot L\sqrt{K}}{\rho [ac + (b-a)x]} dx ; \text{ la densidad de corriente catódica sería:}$$

$$J_c = \frac{dI}{L \cdot K \cdot dx} ; \text{ sustituyendo el valor de } dI, \text{ se tiene:}$$

$$J_c = \frac{V \cdot c}{\rho \sqrt{K}} \cdot \frac{1}{ac + (b-a)x} \quad (1) ; \text{ pero: } I = V \cdot G, \text{ de donde:}$$

$$I = \frac{V \cdot c \cdot L\sqrt{K}}{\rho (b-a)} \ln \frac{b}{a} \quad (2) ; \text{ dividiendo miembro a miembro la ecuación (1) por la (2), se tiene:}$$

$$\frac{J_c}{I} = \frac{b-a}{\sqrt{K} [ac + (b-a)x] L\sqrt{K} \cdot \ln b/a} ; \text{ de donde:}$$

$$J_c = \frac{(b-a) I}{L [aD + (b-a) S] \ln b/a}$$

Si llevamos a esta ecuación los valores conocidos, nos da la siguiente expresión:

$$J_c = \frac{2.64 I}{1+1.67 S} \quad \text{cuyas dimensiones son Amp/dm}^2 .$$

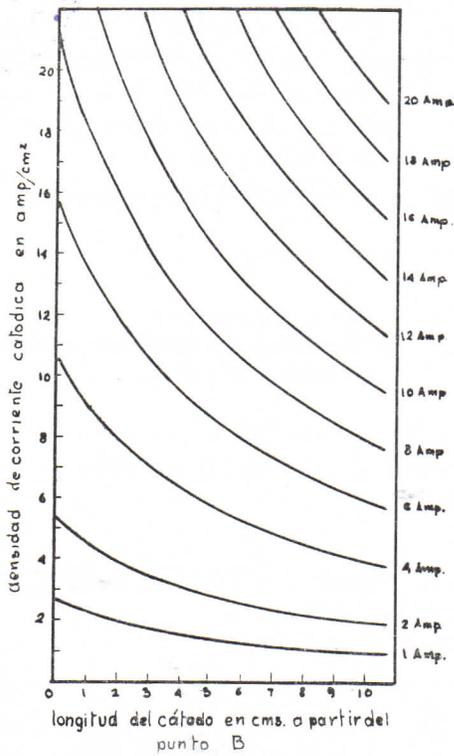


Gráfico N° 6

En el gráfico N° 6 se tienen en ordenadas los valores de las densidades de corriente en Amp/dm² y en abscisas las longitudes en cms. del cátodo a partir del punto B.

Cada curva corresponde a una intensidad total que atraviesa el baño.

Con ayuda de este gráfico podemos precisar y elegir la densidad de corriente catódica óptima para un baño dado, puesto que sobre la placa catódica aparecerán toda una gama de efectos producidos por distintas densidades de corriente.

Desde luego, este gráfico sólo es aplicable para baños cuya r no discrepe mucho del valor 1.69.

En este gráfico, dividiendo la escala de la Intensidad Total, por 10, se obtendrá la escala de Densidades de Corriente dividida también por 10, con lo que se consiguen valores comprendidos entre 0.1 y 22 Amp/dm², para 0.1 y 20 Amp. totales.

Como hemos visto anteriormente en el cuadro de las relaciones de superficies electrónicas para varios baños, la relación r debe tener un valor específico para cada composición de baño, puesto que si sólo atendemos a regular correctamente la densidad de corriente catódica, sin preocuparnos de la anódica, corremos el riesgo de alterar la composición del baño, siempre que se puede disolver demasiado metal, alcalinizándose, o en caso contrario, se precipita más metal del que se disuelve, con lo que el electrolito se acidifica.

Por lo tanto la aplicación más amplia de la célula de Hull es cuando r es variable.

Para encontrar la ecuación de este segundo caso, seguimos el mismo método anterior, pero con las siguientes variaciones (Fig. 5):

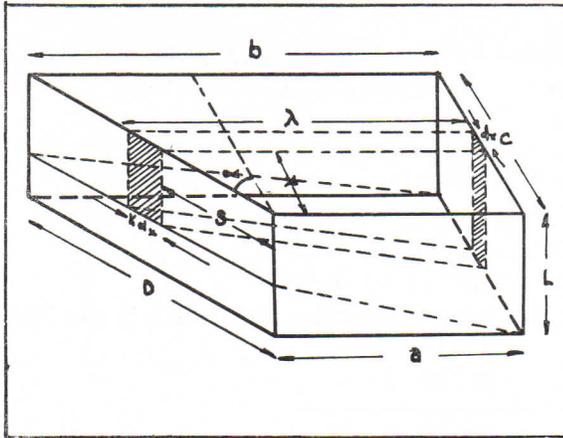


Figura 5

Llamamos:

G = conductividad total
 V = Voltaje total
 S = distancia al punto B

$$K = \frac{D}{c} = \sec \alpha$$

$$r = \frac{D \cdot y}{L \cdot C} ; \quad y = \frac{L \cdot c}{D} r$$

Del mismo modo anterior tenemos:

$$dG = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\sqrt{L \cdot dx \cdot y \cdot K \cdot dx}}{\lambda} ; \quad \lambda = a + \frac{b-a}{c} x ;$$

$$dG = \frac{c}{\rho} \cdot \frac{\sqrt{L \cdot y \cdot K}}{ac + (b-a)x} dx ;$$

$$G = \frac{c}{\rho} \sqrt{L \cdot y \cdot K} \int_{x=0}^{x=c} \frac{dx}{ac + (b-a)x} = \frac{c \sqrt{L \cdot y \cdot K}}{\rho (b-a)} \ln \frac{b}{a}$$

dI = V . dg ; sustituyendo dG por su valor, tenemos:

$$dI = V \frac{c}{\rho} \cdot \frac{\sqrt{L \cdot y \cdot K}}{ac + (b-a)x} dx ; \text{ de donde la densidad de corriente catódica es}$$

$$J_c = \frac{dI}{y \cdot K \cdot dx} ; \text{ sustituyendo dI por su valor:}$$

$$J_c = \frac{V \cdot c \sqrt{L}}{\rho \sqrt{y \cdot K}} \cdot \frac{1}{ac + (b-a)x} \quad (1) ; \text{ pero } I = V \cdot G, \text{ de donde:}$$

$$I = \frac{V.c\sqrt{L.y.K}}{\rho (b-a)} \ln \frac{b}{a} \quad (2) ; \text{ dividiendo la ecuación (1) por la (2) se tiene:}$$

$$\frac{J_c}{I} = \frac{b-a}{y.K [ac + (b-a) S/K] \ln b/a}$$

$$J_c = \frac{D(b-a) I}{L.c.r. [D.a + (b-a) S] \ln b/a}$$

Aplicando a esta ecuación los valores conocidos, llegamos a la siguiente expresión:

$$J_c = \frac{2.175 I}{r(0.484 + 0.81 \cdot S)}$$

A continuación se expone un nomograma que relaciona las cuatro variables de esta última ecuación, o sea, J_c , I , r , S .

Consta de cuatro escalas y una línea de referencia. La escala S está dada en decímetros contados a partir del punto B sobre la placa catódica, y sus límites están comprendidos entre 0.01 y 1 dm.

La escala r da la relación $\frac{\text{superficie catódica}}{\text{superficie anódica}}$ y sus límites están comprendidos entre 0.1 y 2.

La escala I da valores de la intensidad de corriente total que atraviesa la célula. Sus unidades son amperios.

La escala J_c da densidades de corriente catódica en los puntos situados a la distancia S del punto B . Vienen sus unidades en Amp/dm².

En la clave de este nomograma se combinan dos pares de escalas, a saber, las escalas $I - S$, y las $r - J_c$. Como puntos de referencia se usa la línea auxiliar q .

Sea por ejemplo el siguiente caso:

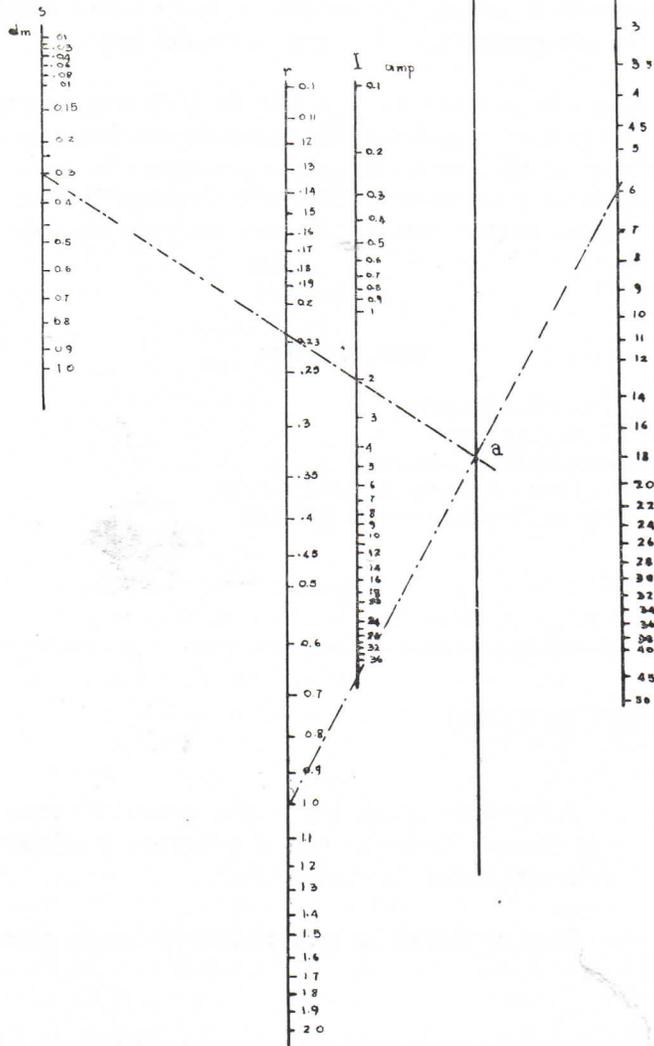
Se hizo un experimento y la intensidad total que atravesaba la célula era de 2 Amp. La relación de superficies electródicas era $r = 1$. Queremos averiguar la densidad de corriente catódica en los puntos situados a 3 cms. del punto B .

Solución:

Se toma el punto 0.3 en la escala S y se une con el punto 2 de la escala I . Se prolonga esta recta hasta cortar en a la línea q . Se une el punto 1 de la escala r con a , y se prolonga hasta cortar la escala J_c . Lee-mos allí y tenemos 5.97 Amp/dm² que es el valor buscado.

NOMOGRAMA PARA LA CELULA DE HULL

r superficie catodica / superficie anodica
 I_c intensidad de corriente catodica
 I intensidad total
 g distancia desde el punto B



CONCLUSIONES

De todo lo visto en la exposición preliminar al estudio de la célula de Hull, resaltan tres puntos importantes:

- 1º Influencia de la densidad de corriente en los electrodos, sobre la polarización catódica y anódica.
- 2º Influencia de la polarización catódica en el aspecto del depósito metálico.
- 3º Influencia de la polarización anódica en la disolución regular del ánodo, y en consecuencia, en la composición del baño.

Como aplicación práctica de la célula de Hull, vemos que, luego de realizado su estudio teórico, podemos hacer uso de sus deducciones matemáticas, para ensayar en ella, conjuntamente o por separado, cualquiera de los tres puntos anteriores, y así poder establecer los valores óptimos en las densidades de corriente, temperatura y pH, para un baño de composición definida.

BIBLIOGRAFIA

Galvanotecnia de PHANHAUSER
Electroquímica de GAETNER
Traté de Galvanoplastie de SALAUZE
Introduction to Electrochemistry de GLASSTONE
Manual Práctico de Electroquímica de MÜLLER

■

Señor PROFESIONAL:

Al recibir usted un título, prometió ante Dios y la Patria "trabajar por el progreso y adelanto de la Universidad de Antioquia".

En qué forma ha cumplido usted esta promesa?

Por JULIO ENRIQUE CHAUX
De nuestra Redacción.

Landers, Mora & Cia., Ltda.

Una empresa al servicio de los colombianos

Año de fundación: 1951.

Gerente: Ingeniero *Colin Stanley*.

Miembros de la Junta Directiva:

Mr. R. L. White

D. Jesús Mora

Dr. Horacio Ramírez Gaviria

Dr. Eduardo Uribe Botero

Secretario General: *Dr. Tiberio Mejía*

DEPARTAMENTO TECNICO:

Ingeniero *Colin Stanley*;

Admor. de la fábrica, *Dr. Javier Posada*;

Jefe de Planta, Ingeniero mecánico *Theodor Grossegger*;

Control de Laboratorio Químico: *Dr. Walter Raymond*.

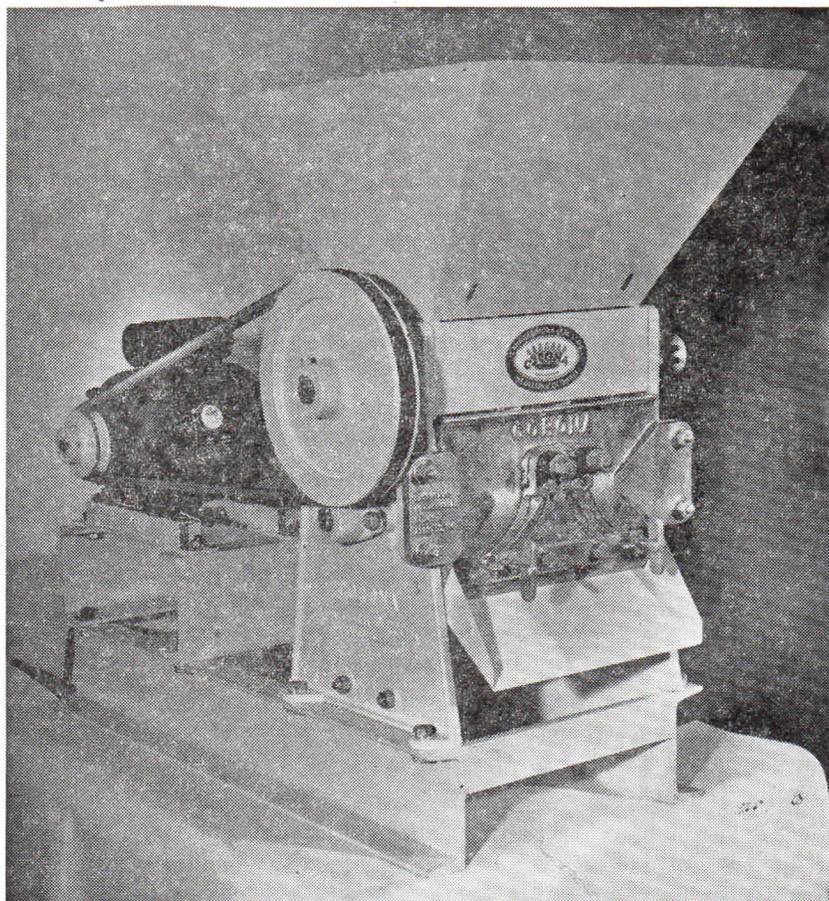
■

Esta empresa, fruto del acertado y patriótico decreto del Gobierno Nacional, expedido para protección del capital extranjero, en beneficio de las posibilidades económicas de nuestro país, y realizado por el industrial colombiano de más méritos, es hoy día una de las pocas industrias —si no la única de la América Latina— que da al mercado productos de gran prestigio popular, como son los molinos y despulpadoras “Corona”, las ollas a presión y las planchas “Universal”.

El 1º de octubre de 1951 adquirió existencia jurídica la Sociedad LANDERS, MORA & CIA., LTDA., con un capital inicial de un millón de pesos (\$ 1'000.000.00) que poco después fue aumentado a dos y medio millones de pesos (\$ 2'500.000.00) y hoy día a tres millones doscientos mil pesos (\$ 3'200.000.00), teniendo que agradecer su financiación a D. Jesús Mora, quien viajó a los Estados Unidos para iniciar las negociaciones con Mr. R. L. White presidente de la compañía Landers, Frary & Clark, y a D. Rafael Jugo, gerente de exportaciones para la América Latina de dicha firma, quien des-

de un principio comprendió la magnitud de la oferta del industrial colombiano, y con gran entereza de ánimo ayudó al convencimiento de Mr. White para la realización de la obra.

La parte técnica y el montaje correspondió efectuarlo al ingeniero inglés Colin Stanley, hombre no sólo de gran preparación sino también buen conocedor de todos los problemas técnicos que debe afrontar toda industria naciente. Bajo su dirección se entrenó en poco tiempo el personal nacional, que hoy día trabaja con una perfecta coordinación, pudiendo en esta forma, en menos de 5 años, haber dado al mercado más del millón de unidades, de una envidiable calidad. Es interesante anotar el hecho de que "Molinos Corona" produce el mejor tipo de fundición con que cuenta el país.



DESPULPADORA "CORONA" PARA CAFE

Con la extensión permisible por estas páginas describiré el funcionamiento y los procesos que se llevan a cabo en la fábrica.

Las operaciones básicas son: Fundición, Maquinado y Cobertura.

FUNDICION:

Casi el 90% de los productos que saca al mercado LANDERS, MORA & Cía. LTDA., son hechos de hierro gris o blanco que es elaborado por la misma empresa, a partir de la chatarra o "Scrap" nacional, parte del cual se compra ya clasificado y otra parte la integran deshechos de la misma fábrica ya que se tiene un control absoluto sobre la calidad de los productos, y cualquier defecto, por leve que sea, que presente una pieza hace que se descarte inmediatamente.

El hierro se funde en una cúpula, que tiene una capacidad máxima de cinco toneladas por hora; pero ésta se carga de acuerdo con el número de moldes que se vayan a vaciar en el día.

El material se calienta con coque hasta una temperatura de 1.500°C, se le agrega caliza como fundente y para ayudar a desoxidar la escoria. El



SECCION DE MOLDES

revestimiento interno de la cúpula es de ladrillo refractario de naturaleza ácida (SiO_2). Por la parte media entra aire desde un ventilador, la admisión de éste está regulada automáticamente de acuerdo con el peso de la carga.

Una vez la carga tiene las condiciones requeridas por el tipo de fundición que se vaya a sacar, la cúpula se sangra por la parte delantera, existiendo en ésta una trampa que separa la escoria del fundido, el cual cae sobre pequeños crisoles que lo llevan hasta los moldes; éstos se dejan enfriar de 10 a 15 minutos antes de ser desbaratados. Hoy día en "Molinos Corona" se están fundiendo 25.000 piezas diarias.

La manufactura de los moldes es una de las operaciones más delicadas en estos tipos de fábrica ya que en un 80% depende de ellos la calidad del producto.

LANDERS, MORA garantiza esta calidad no sólo usando materias primas que ofrecen inigualables ventajas para el moldeo, tales como las arenas que explota en Titiribí, la bentonita extranjera etc., sino con el control riguroso de laboratorio, donde la mezcla de arcillas y arenas es sometida a pruebas como resistencia a compresión, permeabilidad, humedad, etc. Cuenta también con un equipo que se ajusta rigurosamente a la técnica moderna para tratamiento de aquéllas.

Los moldes son hechos en máquinas que trabajan con aire comprimido.

Después de elaborados los moldes las piezas se someten a una limpieza inicial con una máquina "Wheelabrator" que inyecta por unas boquillas una fina lluvia de granalla que golpea la pieza; al salir de esta máquina está libre de la arena de moldeo pero todavía no está completamente limpia, esto se logra después de un proceso largo en unos tambores giratorios, en los cuales las piezas son golpeadas con pequeñas estrellas de acero endurecido.

De esta sección algunas piezas pasan directamente a la de maquinado como el cuerpo del molino, otras pasan a estañado antes de ir a la sección de maquinado como los ejes de los molinos.

MAQUINADO:

En esta sección LANDERS, MORA cuenta con un equipo moderno de máquinas, operado por personal especializado. Sería largo y pesado describir el funcionamiento de todas y cada una de ellas; es suficiente decir que el equipo consta de taladros, tornos, fresadoras, roscadoras, esmeriles, remachadoras, etc.

COBERTURA:

En la Fábrica de LANDERS, MORA & Cía. hay dos tipos de cobertura que son: estañado para los molinos; cromado para las ollas a presión y las planchas.



VISTA PARCIAL DE LA SECCION DE MAQUINADO

ESTAÑADO:

La fábrica sigue el proceso de estañado en caliente. La pieza se somete a unos baños ácidos y a otros de sales antes de sumergirse en el baño de estaño. Aquí se lleva un control en cada una de las piezas (lo mismo en la sección de níquelado y cromado) y cualquier defecto en la cobertura hace que la pieza sea eliminada y fundida de nuevo.

CROMADO:

Esta cobertura se hace por deposición electrolítica del metal sobre la pieza. LANDERS, MÓRA cuenta con un equipo moderno para estas operaciones.

Hay que observar que los mangos de madera también son hechos en la misma fábrica, para lo cual cuenta con un equipo de tornos y brocas. Después de todos estos procesos el producto pasa a la sección de empaque para unirse al resto del molino, plancha, olla, etc.



LABORATORIO:

La fábrica tiene un laboratorio especializado moderno en el cual se hacen los siguientes análisis de rutina: Carbón en la fundición, dureza, permeabilidad, resistencia a la compresión en las arenas, etc.

Está demás hablar sobre los productos que LANDERS, MORA & Cía. LTDA. tiene en el mercado ya que indiscutiblemente, no sólo por su calidad inigualable, sino por su duración y por ser artículos de uso familiar, en toda la república son bien conocidos.

Es interesante señalar que la despulpadora "Corona", de diseño nuevo, tiene un sistema de acople especial de manera que pueden ser movidas por el mismo motor varias de ellas al tiempo; además tiene poleas para bandas planas y poleas acanaladas para ser movidas por motores eléctricos o de gasolina y también volante para su accionamiento manual. Ahora está haciendo un ensanche para abrir nuevos renglones, como son planchas de lujo, y de carbón.

Desde el punto de vista técnico "Molinos Corona" es una fábrica completamente moderna, que por su montaje ofrece toda la seguridad a sus obreros para que rindan una eficiencia máxima.

C | D

"La industrialización de un país trae aparejada a la economía industrial neoformada, una reorganización social, una técnica industrial, un derecho industrial, una Ingeniería Industrial, y una Medicina Industrial o del trabajo".

Dr. Ramón Carrillo (Argentino)

C | D

"La coexistencia hoy día del sistema métrico decimal y los sistemas inglés y americano (distintos entre ellos), no obstante la condena que de estos últimos hizo Lord Kelvin, es un drama de la racionalización de la Ciencia y es de desear que, por un acuerdo internacional sincero, se llegue pronto a conseguir la universalidad del sistema métrico decimal".

*Ingo. Federico Beighedir A.
"Conversiones Metrológicas"*

C | D

LOS PELIGROS DEL MERCURIO PARA LA SALUD

Por: EDGARD GONZALEZ GONZALEZ
Ingo. Químico.
Ministerio de Salud Pública
Servicio de Higiene Industrial
Servicio Cooperativo Interamericano de Salud Pública

A causa de sus propiedades, es importante el uso del mercurio en las industrias del país, lo cual constituye un riesgo de exposición potencial para un número de trabajadores y representa un problema de salubridad industrial de alguna importancia. Por eso nos proponemos dar a conocer los efectos perjudiciales de este metal que es a la vez útil y peligroso: lo primero, cuando nos permite conocer la temperatura de un enfermo; lo segundo, al producir envenenamientos que pueden acarrear la muerte. El envenenamiento con mercurio se llama mercurialismo.

El mercurio es un metal líquido a la temperatura ambiente, es pesado, de color blanco plateado, su presión de vapor es tal que se evapora a la temperatura ambiente y más rápidamente si se calienta. Es obvio que cuando el mercurio metálico se expone al aire en un cuarto de trabajo, el aire inspirado por los obreros contendrá cantidades de mercurio, que a veces pueden ser apreciables, con grave riesgo para la salud. Cuando el mercurio se arroja sobre pisos o mesas se facilita la evaporación: el polvo y la grasa evitan la formación de los pequeños globulillos, produciéndose entonces largas capas, en tal forma que una gran superficie queda expuesta al aire. El mercurio se asocia con ciertos metales como el cobre, la plata y el oro; los productos resultantes se conocen con el nombre de amalgamas, compuestos que tienen una presión de vapor apreciable y que a elevadas temperaturas son una fuente importante de vapor de mercurio en el aire.

Las fuentes actuales de exposición al mercurio son muchas, hay alrededor de 100 ocupaciones que implican ese riesgo. Las más comunes son:

- 1) La minería del oro, en la cual el mercurio se amalgama con el oro y después es recobrado por destilación.
- 2) El uso de amalgamas en dentistería.
- 3) En los laboratorios químicos.
- 4) En la fabricación de termómetros, barómetros, lámparas eléctricas y aparatos científicos.

- 5) En la producción y uso de compuestos orgánicos del mercurio como fungicidas.
- 6) En los preparados farmacéuticos.
- 7) En la fabricación de sombreros de fieltro.
- 8) En la manufactura de cápsulas de percusión que emplean fulminato de mercurio (explosivos).
- 9) En fotografía.
- 10) En la manufactura y uso de soldaduras para pilas secas.
- 11) En el dorado y plateado al fuego.
- 12) En litografías.
- 13) En tenerías, pinturas, plateado de espejos, minería del mercurio.
- 14) En la fabricación de lámparas de vapor de mercurio.
- 15) En los trabajos de bombas al vacío, etc.

Toxicológicamente el mercurio se clasifica como un veneno irritante, actúa como veneno protoplasmático general, forma albuminatos con el protoplasma celular y probablemente circula en la corriente sanguínea como oxiclouroalbuminato de mercurio. Es almacenado por los riñones, hígado, bazo y huesos; característicamente la manifestación de mercurialismo se nota en el punto de excreción y la rata de excreción del mercurio está influenciada por el ejercicio, contenido de calcio en el organismo y concentración de iones hidrógeno en la sangre. La juventud, el sexo femenino, el alcoholismo y las infecciones parecen ser factores etiológicos que incrementan la susceptibilidad o disminuyen la resistencia al veneno. La toxicidad del mercurio y de los compuestos de mercurio depende no sólo de las propiedades físicas y químicas (solubilidad, disociación y volatilidad) sino también de la cantidad de exposición, del tiempo de exposición, sensibilidad individual y ruta de introducción.

Para consideraciones industriales prácticas, la introducción en el organismo puede limitarse casi enteramente a la inhalación de vapores y menos frecuentemente, a la inhalación de polvo finamente dividido. La ingestión, frotamiento e introducción subcutánea, aunque reconocidos como fuentes clínicas de entrada, son poco frecuentes en la industria. La absorción del mercurio por la piel se realiza por la vía de los folículos pilosos y glándulas sudoríparas únicamente cuando la piel se agrieta; en la piel intacta ocurre cuando el mercurio es vigorosamente frotado con sustancias grasas (operaciones de limpieza industrial). Subcutáneamente sucede la introducción únicamente por accidente, esto es, cuando el bulbo de un termómetro se rompe, penetra la piel y pone en contacto el tejido subcutáneo con mercurio.

La sintomatología del mercurialismo es voluminosa y puede arbitrariamente clasificarse como causado por envenenamiento agudo (dosis rela-

tivamente grandes del veneno durante cortos períodos de tiempo) y envenenamiento crónico (pequeñas dosis absorbidas en un intervalo de tiempo más o menos largo).

El envenenamiento agudo producido por la inhalación de vapor de mercurio en alta concentración se caracteriza por un sabor metálico en la boca, náuseas, dolor abdominal, vómitos, diarrea, dolor de cabeza y algunas veces debilidad cardíaca. La orina puede contener albúmina y puede ocurrir un aumento de la cantidad de orina (poliuria) y después ausencia de ella (anuria). A los pocos días las glándulas salivales se hinchan, la mucosa bucal se inflama (estomatitis) y se decolora, hay salivación y gingivitis; en las encías inflamadas se observa la formación de una línea negra de sulfato de mercurio; puede ocurrir caída de los dientes y ulceración de los labios y mejillas. En los casos no graves en 10 o 14 días hay recuperación de la salud y siempre y cuando haya cesado la exposición; pero en otros puede continuar un envenenamiento de tipo crónico, acompañado por temores musculares y disturbios psíquicos. Los síntomas del mercurialismo agudo varían, por supuesto, con la cantidad y rata de absorción del veneno y el modo de introducción al organismo.

La forma crónica insidiosa del mercurialismo es actualmente la más comúnmente encontrada; aparece después de unas pocas semanas de exposición, o sus efectos pueden demorarse por uno o dos años y se caracteriza por los disturbios psíquicos y emocionales. El paciente se vuelve excitable e irascible, especialmente cuando es criticado; pierde la facultad de concentrarse y se hace tímido, miedoso, indeciso o deprimido y esto puede estar acompañado de dolor de cabeza, fatiga, debilidad, pérdida de la memoria y también somnolencia o bien, insomnio; además se presentan disturbios digestivos, pérdida de peso, aumento de la cantidad de orina, la línea oscura de las encías, y entre las mujeres, trastornos de la menstruación y el climaterio. Objetivamente, el envenenado exhibe un fino temblor o tremor y es inseguro al intentar realizar pequeños movimientos. El tremor puede afectar las manos, los labios, la cabeza, la lengua o la mandíbula. El enfermo es capaz de escribir unas pocas palabras normalmente, después de las cuales la escritura tiende a hacerse ilegible; esto es fácil de observar en los cambios progresivos que ocurren al hacerles repetir su firma; puede omitir o substituir una letra. También ocurren otros disturbios neurológicos como calambres musculares (parestias), afecciones del gusto y del olfato, neuralgias y dermografismo. Además, son menos frecuentes: enfermedad de los riñones, catarro nasal crónico, hemorragia nasal, lesiones oculares como visión doble de los objetos (ambiopía) y manchas en el campo visual (escotomas).

Si un trabajador expuesto a la acción del mercurio sospecha que tie-

ne mercurialismo, debe inmediatamente consultar a un médico. Los casos deben ponerse en conocimiento del Servicio de Higiene Industrial -Ministerio de Salud Pública- a fin de tomar las medidas necesarias para proteger a los demás trabajadores.

Son necesarias muchas precauciones para evitar el envenenamiento con mercurio. Podemos dividir las de la siguiente manera:

- 1) Construcción de los cuartos de trabajo.
- 2) Ventilación.
- 3) Evitar el derrame del mercurio.
- 4) Prevención de la vaporización.
- 5) Facilidades sanitarias.
- 6) Equipos de protección personal.
- 7) Educación.

El primer punto hace referencia a los materiales que deben emplearse en la construcción de paredes, pisos, masas, sillas, bancos, etc. con el propósito de evitar el depósito del mercurio en esos sitios y objetos, el cual es un riesgo potencial para los obreros. En general, debe evitarse el empleo de materiales porosos, o efectuar un recubrimiento con un compuesto que no lo sea; así mismo, no son aconsejables las irregularidades en el piso o cualquiera otra superficie que puedan permitir la formación de depósitos.

El mejor sistema de ventilación es la exhaustiva, ya que permite eliminar los vapores y el polvo de mercurio en el mismo sitio de origen. No es satisfactoria la introducción de aire fresco a los recintos de trabajo pues con ello sólo se logra diluir los vapores y el polvo. En caso de que no sea posible la ventilación exhaustiva, puede aislarse el proceso en el cual se trabaja mediante campanas, cubiertas o caperuzas.

Deben tomarse todas las precauciones posibles a fin de evitar que se derrame el mercurio. Si esto ocurre, el piso debe cubrirse con agua y el mercurio debe recogerse tan pronto como sea posible utilizando un tubo de acero conectado con un frasco de succión.

Se previene la vaporización del mercurio mediante sencillas reglas como son:

- a) La cantidad de mercurio que se use, deberá ser la mínima requerida y la superficie expuesta debe conservarse tan pequeña como sea posible.
- b) Debe evitarse cualquier aumento de temperatura del mercurio expuesto, que incremente la cantidad de vapor presente.
- c) Todos los recipientes que contengan mercurio deben estar tapados.
- d) Los pisos y mesas de trabajo deben rociarse con un compuesto hu-

mectante de azufre, diariamente o tan a menudo como sea necesario, antes de efectuar la limpieza que debe hacerse al vacío.

Las facilidades sanitarias consisten en el suministro de toallas individuales, duchas de agua fría y caliente, armarios y comedores apropiados para el fin a que se destinen, o sea, que los obreros hagan uso de ellos tan pronto como salgan de la faena; así mismo deben lavarse los dientes, las manos y la cara antes de comer o fumar, y por ningún motivo deben comer en los sitios de trabajo; los vestidos de trabajo y de calle deben guardarse separadamente en los armarios.

El empleo de respiradores como equipo de protección personal debe evitarse y más bien reemplazarlos por un método efectivo de control ambiental tanto como se pueda. No hay que olvidar que el uso de los respiradores está únicamente indicado en períodos intermitentes cortos de exposición o en caso de emergencia. Cualquier respirador no sirve, deben emplearse respiradores específicamente diseñados para la protección contra el polvo impregnado de mercurio y aprobados por el U. S. Bureau of Mines. Más convenientes son las máscaras con suministro de aire. En atmósferas que contengan vapor o polvo de mercurio los trabajadores usarán ropas u overoles cerrados, especialmente en la garganta, muñecas y tobillos y guantes fabricados de material no poroso.

No siempre se reconoce que la técnica para evitar varios tipos de riesgos requiere una amplia divulgación. Un programa educacional debe desarrollarse a este respecto por medio de avisos, carteles, panfletos, afiches, conferencias e instrucciones para que el personal pueda apreciar los riesgos a que está expuesto y la manera de evitarlos. Así mismo puede repartirse manuales de operación y seguridad.

Podemos recalcar la conveniencia de los exámenes médicos pre-ocupacionales, periódicos y post-ocupacionales a los trabajadores y la continua vigilancia médica a fin de prevenir las funestas consecuencias del mercurialismo. Quienes estén afectados deben transferirse a otros trabajos y ponerlos bajo tratamiento.

De gran ayuda para la prevención del mercurialismo son los aparatos detectores que determinan el grado de exposición. Su empleo debe hacerse periódico con el fin de conocer en cualquier momento el estado del aire en los lugares de trabajo. La máxima concentración permisible para vapor o polvo de mercurio es de 0.10 miligramos por metro cúbico de aire en una exposición de 8 horas diarias.

En esta forma dejamos señalados los peligros del mercurio para la salud, junto con algunas medidas prácticas para evitarlos. Una información más detallada puede solicitarse al Servicio de Higiene Industrial, Ministerio de Salud Pública -Bogotá-.



Orígenes de la Teoría de los Cuantos

Por ANGEL ZAPATA C.
I. Q. de la U. de A.
Profesor de la Univ. del Valle.

(continuación del número anterior)

CAPITULO II

SOLUCIONES TEORICAS APROXIMADAS

(33)—Se puede afirmar que con los trabajos de Wien el problema alcanzó la solución empírica más aproximada. La Termodinámica no parecía ofrecer posibilidad de solución al “enigma” pues siendo ella una ciencia de estados iniciales y finales, y sus leyes de naturaleza estadística no permite entrar en un esquema microscópico para decir cómo se emite la energía en un cuerpo radiante. Tal era el problema. Había que abandonar las leyes generales de la Termodinámica e intentar un camino distinto que no podía ser sino cinético-corpúscular.

(34)—El primer intento para una solución analítica del problema lo hizo Wien. Sucede, empero, que la ecuación encontrada no concordó con los datos experimentales de Lummer y Pringsheim sino para bajos valores de (λT) y se cumple por tanto en la zona visible y región ultra violeta, pero falla enteramente en radiaciones de gran longitud de onda, es decir, para ondas de calor. En su forma más conocida la ecuación se escribe:

$$E_{\lambda} = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}} \quad (25)$$

Donde C_1 y C_2 son constantes y e es la base de logaritmos naturales. Compárase la forma de esta ecuación con la expresión (24). Wien reconoció la limitación de su propia ley, aparte de que en su deducción supuso mecanismos en la emisión de energía que otros sabios consideran insatisfactorios. Se ha comprobado que la ecuación es exacta entre los límites $\lambda = 0.92 \mu \rightarrow \lambda = 0.5 \mu$ y para temperaturas entre $100^{\circ} - 1.300^{\circ} C.$, Rayleigh en 1900 escribió: “la ecuación de Wien vista desde el lado teórico es... un poco más que una conjetura”. (*Partington*, tomo I pág. 482).

(35)—Un intento rigurosamente analítico para hallar la función E , fue indicado a finales del siglo XIX por Rayleigh y Jean. Fue este, en verdad, el punto de partida para la solución del problema. La Ecuación Rayleigh-

Jean demostró la invalidez de las leyes Newtonianas en el análisis de micro-sistemas y creó esa actitud de recelo que caracterizó la física de fines del XIX, actitud que desembocó en la revolución científica: Cuantos-Relatividad que guía las actuales investigaciones.

A fin de poder hacer una exposición pormenorizada de la ley Rayleigh-Jean se definirán algunos postulados o principios que gobernaban la filosofía científica por la época dicha:

a) PRINCIPIO DE LA EQUIPARTICIÓN DE LA ENERGÍA. - Como consecuencia de los trabajos teóricos matemáticos de J. Clerk Maxwell y L. Boltzmann sobre cinética molecular, y por la suposición no contradicha de ninguna ley clásica de la variación *continua* de la energía, se llegó a un postulado general según el cual "en un sistema formado por un gran número de constituyentes y mantenido a una temperatura T, la energía se reparte entre los diversos grados de libertad del sistema, de modo que cada uno de esos grados de libertad posea en promedio la misma cantidad de energía proporcional a T".

Qué son los grados de libertad? Si un sistema mecánico puede referirse a n coordenadas independientes, se dice que tiene n grados de libertad. Según la teoría cinética de los gases, la energía promedio de las moléculas de un gas a cualquier temperatura T. es:

$$E_k = \frac{3RT}{2N} = \frac{3}{2} KT \quad \dots\dots\dots (26)$$

En que R = const. universal de los gases por mol.

N = Número de Avogadro.

K = Constante de Boltzmann.

La dirección de movimiento que corresponde a esta energía de tras-

lación puede representarse sobre tres coordenadas especiales. Si $\left[\frac{\delta x}{\delta t} \right]$, $\left[\frac{\delta y}{\delta t} \right]$, $\left[\frac{\delta z}{\delta t} \right]$, son, competentes de la velocidad a lo largo de los tres

ejes, entonces la energía cinética viene dada por la relación:

$$\frac{3}{2} KT = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m \left[\left(\frac{\delta x}{\delta t} \right)^2 + \left(\frac{\delta y}{\delta t} \right)^2 + \left(\frac{\delta z}{\delta t} \right)^2 \right]$$

.....donde m = masa



molecular. Es evidente que en una masa gaseosa la energía cinética a lo largo de cada uno de los ejes es la misma, o sea que para cada grado de libertad masa molecular. Es evidente que en una masa gaseosa la energía cinética a lo largo de cada uno de los ejes es la misma, o sea que para grado de libertad $E = \frac{1}{2} KT$. Es claro que si el sistema posee n grados de libertad, la energía total será $E = nKT$ y se distribuirá igualmente en sumas cinéticas y potenciales. Un caso especial es la energía total en un oscilador armónico lineal, para el cual existen dos grados de libertad o sea que su energía puede darse con relación a dos ejes; se puede demostrar que $E = \frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$. (Véase suplemento matemático D).

b) PRINCIPIO DE CAUSALIDAD EN FÍSICA. - La física, y en general toda la ciencia clásica operó hasta principios del siglo XX sobre la base implícita o explícita, del principio de causalidad. Tal principio puede enunciarse así: *Si se conocen con precisión los valores de las magnitudes que caracterizan un sistema en un instante dado, se pueden conocer los valores de dichas variables en un instante ulterior*". Esta posibilidad de prever en forma inexorable el porvenir de un sistema mecánico, cuando se tienen datos seguros sobre su estado inicial, y se dispone de una función matemática que ligue las variables, constituye en esencia un determinismo que habilita la idea de que el futuro está contenido, en cierta forma, en el presente. Ello supone, además, funciones enteramente continuas y lleva implícita la idea de que la naturaleza no da saltos, según la gráfica expresión aristotélica. Hasta en las ramas de la física en las que se había introducido el cálculo de probabilidades (*Distribución de velocidades moleculares* de J. C. Maxwell), se suponía siempre que los fenómenos elementales obedecían a un determinismo riguroso y que "Solamente el número muy elevado y la incoordinación de los fenómenos elementales contenidos en el fenómeno global estudiado, permitía la intervención de los métodos estadísticos y de la noción de probabilidad" (Brogie).

Este determinismo parece nacer de la idea clásica de que es posible representar el estado del universo físico por elementos distribuidos en el marco espacial de tres dimensiones y que evolucionan en continua en el curso del tiempo. Magnitudes como la energía se suponían derivadas de los cambios de posición con el tiempo, dando a éste y al espacio valores enteramente absolutos.

(36)—*Deducción de la Ley Rayleigh*: En vista de que la base de la deducción es la onda electromagnética es necesario determinar el n de grados de libertad que ha de asignarse a la onda. Se puede entender el mecanismo del problema mediante ondas sonoras:

Para una cuerda fija en ambos extremos los diversos modos de vibrar

los determina la relación $\frac{n\lambda_n}{2} = L$ Donde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ Armónicas del del tono fundamental.

$\lambda_n =$ Longitud de onda
 $L =$ Longitud de cuerda

Esto quiere decir que la cuerda, bajo una tensión determinada, sólo resuena para longitudes de ondas especiales. Si U es la velocidad de propagación de la onda (velocidad de fase) y V_n la frecuencia correspondiente

a λ_n ; $n = \frac{2L}{\lambda_n}$ $\therefore V_n = \frac{nU}{2L}$ Para grandes valores de n se puede escribir:

$$\Delta n = 2L \frac{\Delta \lambda}{\lambda^2} \dots \dots \dots (27)$$

La (27) expresa la relación entre el cambio en la longitud de onda y el cambio correspondiente en el número de modos de vibrar (proper vibration).

Puesto que las vibraciones son transversales se requieren sólo dos coordenadas (en ángulo recto a la dirección de L) para definir la posición instantánea de un segmento cualquiera de la cuerda. Hay por lo tanto 2 grados de libertad asociados con cada modo de vibrar. Se deduce de la ecuación (27) que el número de grados de libertad, por unidad de longitud de la cuerda, en el rango de longitud de onda comprendido por $\lambda - (\lambda - \Delta\lambda)$ es:

$$\frac{2\Delta n}{L} = f \therefore f = \frac{4\Delta L}{\lambda^2} \quad (28) \quad f = \text{grados de libertad.}$$

Considérese ahora el "número posible de modos de vibrar de un sistema 'bidimensional'." Sea una placa metálica. Es condición para que la vibración sea continua y uniforme que el número de nodos a lo largo de cada lado de la placa sea un valor entero. Sea L , el lado de la placa y n_1 el número de nodos a lo largo de un lado, y n_2 para el otro lado en ángulo recto al primero. Este estado de vibración corresponde a un grupo de ondas estacionarias cuyas líneas nodales son paralelas e inclinadas respecto de los lados del cuadrado en ángulos $\theta_1 - y - \theta_2$. Se cumple:

$$\text{Cos}^2 \theta_1 + \text{Cos}^2 \theta_2 = 1 \dots \dots \dots (29) \text{ por Geometría analítica}$$

Si d_1 y d_2 designan las proyecciones de $\frac{1}{2} \lambda$ (la distancia entre dos líneas nodales sucesivas), entonces la condición para la ocurrencia de ondas estacionarias es que se cumplan las siguientes relaciones *simultáneamente*:

(Véase figura 6)

$$\left. \begin{aligned} d_1 &= \frac{L}{n_1} = \frac{\lambda}{2 \cos \theta_1} \\ d_2 &= \frac{L}{n_2} = \frac{\lambda}{2 \cos \theta_2} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Combinando las ecuaciones (29) - (30)

$$n_1 + n_2 = \left[\frac{2L}{\lambda} \right]^2 = \left[\frac{2LV}{U} \right]^2 \therefore$$

$$n_1 + n_2 = \left[\frac{2LV}{U} \right]^2 \dots\dots (31)$$

donde $V = \frac{1}{\lambda}$; $U =$ velocidad de fase.

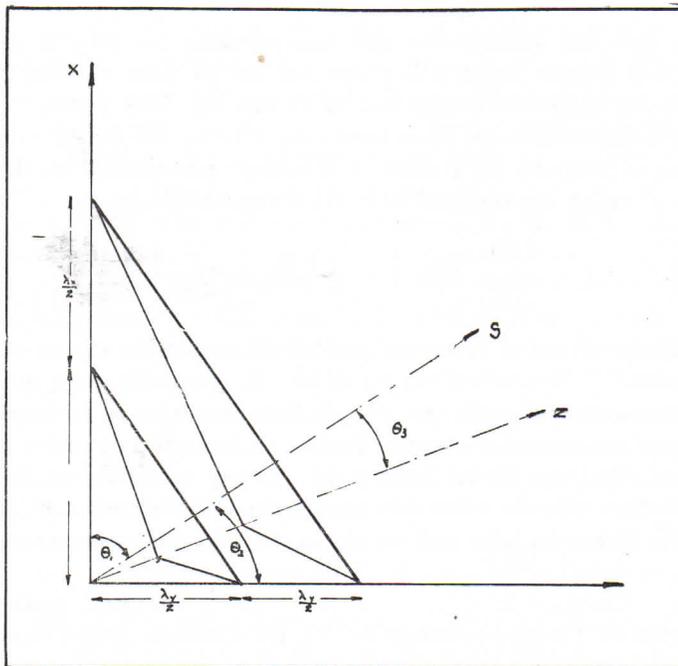


Figura 6

Si escogemos un par de ejes cartesianos y consideramos que n_1 y n_2

representan distancias a lo largo de los respectivos ejes, entonces dos valores que satisfagan la ecuación (31) satisfarán la ecuación de un *Círculo* de radio $\left[\frac{2LV}{U} \right]$ con centro en el origen. Además, todos los valores de estos enteros corresponden a valores positivos de n_1 y n_2 , están por consiguiente localizados en el primer cuadrante del círculo.

De las consideraciones anteriores se concluye que el *Número total de modos posibles de vibrar* (N) con frecuencias entre $V = 0$ y $V = V_m$ está dado por el área del cuadrante:

$$N = \frac{\Pi}{4} \left[\frac{2LV_m}{U} \right]^2 = \frac{\Pi L^2 V_m^2}{U^2}$$

El número de modos de vibrar, por unidad de área, con frecuencias entre V y $(V + dV)$ es:

$$\frac{dN}{L^2} = \frac{2 \Pi V}{U^2} dV \quad \dots\dots\dots (32)$$

Aplicando la misma línea de razonamiento para un sistema que vibra en *tres dimensiones* se tiene lo siguiente: La condición para la ocurrencia de ondas estacionarias en un cubo de lado L es que se cumplan simultáneamente las tres condiciones

$$n_1 = \frac{2L}{\lambda} \cos \theta_1, \quad n_2 = \frac{2L}{\lambda} \cos \theta_2, \quad n_3 = \frac{2L}{\lambda} \cos \theta_3$$

$$\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_3 = 1, \quad \text{por Geometría Analítica.}$$

$$\text{Luego: } n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \left[\frac{2L}{\lambda} \right]^2 = \left[\frac{2LV}{U} \right]^2 \quad \dots\dots\dots (33)$$

Siendo la ecuación (33) la de una esfera de radio $\frac{2LV}{U}$, se deduce que los

modos de vibrar N , con frecuencias entre $V=0$, $V=V_m$, correspondientes a

$(\frac{1}{8})$ del volumen es $N = \frac{1}{8} (\frac{4}{3}) \Pi \left[\frac{2LV}{U} \right]^3$ y por unidad de volumen

$$\frac{dN}{L^3} = \frac{4 \Pi V^2}{U^3} dV \quad \dots\dots\dots (34)$$

Al aplicar la ecuación (34) a la onda electromagnética (o sea la radiación) es necesario tener en cuenta el hecho de que la onda lumínica tiene *dos direcciones* de Polarización que están entre sí en ángulo recto y por tanto el modo de vibrar en este caso es *dos veces* el encontrado. Además, puesto que U velocidad de fase, será ahora la velocidad C de la luz. Entonces los grados de libertad son:

$$df = \frac{8 \Pi V^2}{C^3} dV \dots\dots\dots (35)$$

La consideración básica en la deducción Rayleigh-Jean es la siguiente:
Si se supone el cuerpo radiante hecho de osciladores armónicos moleculares o atómicos y se supone válido el principio de la equipartición de la energía, entonces cada frecuencia de la radiación está asociada con vibraciones de uno de estos osciladores, de manera que las frecuencias de tales vibraciones son del orden de magnitud de las presentes en la radiación de un cuerpo negro. Puesto que el sistema está en equilibrio térmico, la energía por oscilados, promedia, debe ser K.T. Luego la energía, por unidad de volumen, asociada a (df) grados de libertad es:

$$\rho_v dV = KTdf = \frac{C^3}{8 \Pi V^2 KT} dV \dots\dots\dots (36)$$

(En el próximo número publicaremos la parte final de este capítulo cuyo título es **HIPOTESIS DE PLANCK** (Solución exacta).

$$\frac{C | \text{D}}{C | \text{D}}$$