



Materiales y materias primas

Aluminio

Capítulo 7

Guía didáctica

Autor | Miguel Katz

Autoridades

Presidente de la Nación

Dra. Cristina Fernández de Kirchner

Ministro de Educación

Dr. Alberto E. Sileoni

Secretaría de Educación

Prof. María Inés Abrile de Vollmer

Directora Ejecutiva del Instituto Nacional de Educación Tecnológica

Lic. María Rosa Almandoz

Director Nacional del Centro Nacional de Educación Tecnológica

Lic. Juan Manuel Kirschenbaum

Director Nacional de Educación Técnico Profesional y Ocupacional

Ing. Roberto Díaz

Ministerio de Educación.

Instituto Nacional de Educación Tecnológica.

Saavedra 789. C1229ACE.

Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

República Argentina.

2011

Director de la Colección:

Lic. Juan Manuel Kirschenbaum

Coordinadora general de la Colección:

Claudia Crowe

Diseño didáctico y corrección de estilo:

Lic. María Inés Narvaja

Ing. Alejandra Santos

Coordinación y producción gráfica:

Augusto Bastons

Diseño gráfico:

María Victoria Bardini

Augusto Bastons

Martín Alejandro González

Federico Timerman

Ilustraciones:

Diego Gonzalo Ferreyro

Martín Alejandro González

Federico Timerman

Administración:

Cristina Caratozzolo

Néstor Hergenrether

Colaboración:

Jorgelina Lemmi

Psic. Soc. Cecilia L. Vázquez

Dra. Stella Maris Quiroga

“Colección Encuentro Inet”.

Director de la Colección: Juan Manuel Kirschenbaum.

Coordinadora general de la Colección: Claudia Crowe.

Queda hecho el depósito que previene la ley N° 11.723. © Todos los derechos reservados por el Ministerio de Educación - Instituto Nacional de Educación Tecnológica.

Reproducción autorizada haciendo mención de la fuente.

Industria Argentina

ADVERTENCIA

La habilitación de las direcciones electrónicas y dominios de la web asociados, citados en este libro, debe ser considerada vigente para su acceso, a la fecha de edición de la presente publicación. Los eventuales cambios, en razón de la caducidad, transferencia de dominio, modificaciones y/o alteraciones de contenidos y su uso para otros propósitos, queda fuera de las previsiones de la presente edición -Por lo tanto, las direcciones electrónicas mencionadas en este libro, deben ser descartadas o consideradas, en este contexto-.

Colección Materiales y materias primas

Serie producida por el Canal Encuentro junto con el Instituto Nacional de Educación Tecnológica (INET). A lo largo de catorce capítulos* el ciclo desarrolla el origen, las propiedades, el contexto de descubrimiento y la utilización de diferentes materiales y materias primas, y el impacto que causaron en la vida de la humanidad durante su historia.

Aire, aluminio, hierro, azufre, polímeros, madera, cerámicos son algunos de los protagonistas de esta colección.

DVD 1

Capítulo 1
Los Materiales y la humanidad

Capítulo 2
Aire

Capítulo 3
Madera

DVD 2

Capítulo 4
Azufre

Capítulo 5
Minerales de hierro

Capítulo 6
Cerámicos

Capítulo 7
Aluminio

DVD 3

Capítulo 8
Biomateriales

Capítulo 9
Polímeros

Capítulo 10
Materiales compuestos

DVD 4

Capítulo 11
Silicio

Capítulo 12
Nanomateriales

* La versión impresa de la colección **Materiales y materias primas** está constituida por doce capítulos. La parte 1 y 2 de las series **Los materiales y la humanidad** y **Nanomateriales** fueron unificadas respectivamente.

Imágenes del capítulo



Índice | Aluminio

Prólogo

7.1. Red conceptual

4.2. Presentación

7.2. La bauxita

7.3. Obtención de alúmina a partir de la bauxita. Proceso Bayer

7.4. El aluminio

7.5. Historia del aluminio

7.6. Algunas nociones de electroquímica

- ♦ 7.6.1. Las leyes de la electrólisis de Faraday
- ♦ 7.6.2. Conductividad molar

7.7. Electrolitos débiles: la teoría de Arrhenius

7.8. F.E.M. y su medición

7.9. Pilas químicas y de concentración

7.10. Pilas reversibles

7.11. Variaciones de energía libre en pilas reversibles

7.12. Potenciales de electrodos reversibles

7.13. Fenómenos eléctricos en las interfases. Doble capa eléctrica

7.14. Electrólisis y polarización: tensión de descomposición

- ♦ 7.14.1. Obtención de aluminio por el proceso Hall-Héroult
- ♦ 7.14.2. Las series de cubas en el proceso Hall-Héroult
 - 7.14.2.1 La cuba
 - 7.14.2.2. El electrolito
 - 7.14.2.3. El ánodo
 - 7.14.2.3.1. El efecto anódico y la formación de PFC
 - 7.14.2.4. El Cátodo
- ♦ 7.14.3. El producto de la electrólisis
- ♦ 7.14.4. El consumo de energía
- ♦ 7.14.5. Productos comerciales
- ♦ 7.14.6. Aluminio de alta pureza
- ♦ 7.14.7. Aleaciones de aluminio
- ♦ 7.14.8. Aluminio laminado, moldeado y extruido
- ♦ 7.14.9. Aluminio anodizado
- ♦ 7.14.10. Volúmenes de producción de aluminio por procesos Hall-Heróult
- ♦ 7.14.11. Inventarios de aluminio
- ♦ 7.14.12. La producción de aluminio primario en la Argentina
- ♦ 7.14.13. Reciclaje del aluminio
- ♦ 7.14.14. Usos y aplicaciones del aluminio
- ♦ 7.14.15. Aspectos ambientales derivados de la producción de aluminio

Prólogo

A lo largo de este trabajo veremos algunas ideas acerca de los fundamentos teóricos de la producción de aluminio, así como una descripción somera de los principales procesos industriales que en la actualidad se efectúan para obtenerlos.

En apenas 120 años, la industria del aluminio experimentó un crecimiento vertiginoso suministrando un material de múltiples aplicaciones. Ese metal, que a mediados del siglo XIX era mucho más caro que el oro, pasó a ser un constituyente de una infinidad de artículos de nuestra vida cotidiana: marcos de puertas, envases de bebidas gaseosas, baterías de cocina, etc. El método de su obtención es prácticamente único. Descubierto por un estudiante de escuela secundaria que experimentaba en el fondo de su casa, ha dado lugar a la formación de una media docena de empresas multinacionales que proveen de este material a todo el mundo. La bauxita es la materia prima que más se utiliza, es tan abundante sobre la corteza terrestre que asegura la producción de aluminio por muchas décadas. Pero el costo mayor lo constituye la energía requerida para el proceso de obtención. La búsqueda de fuentes de energía baratas han dado lugar a operaciones comerciales que parecen insólitas como, por ejemplo, que una empresa lleve la bauxita desde Australia hasta Islandia, obtenga allí el aluminio y lo exporte a los Estados Unidos.

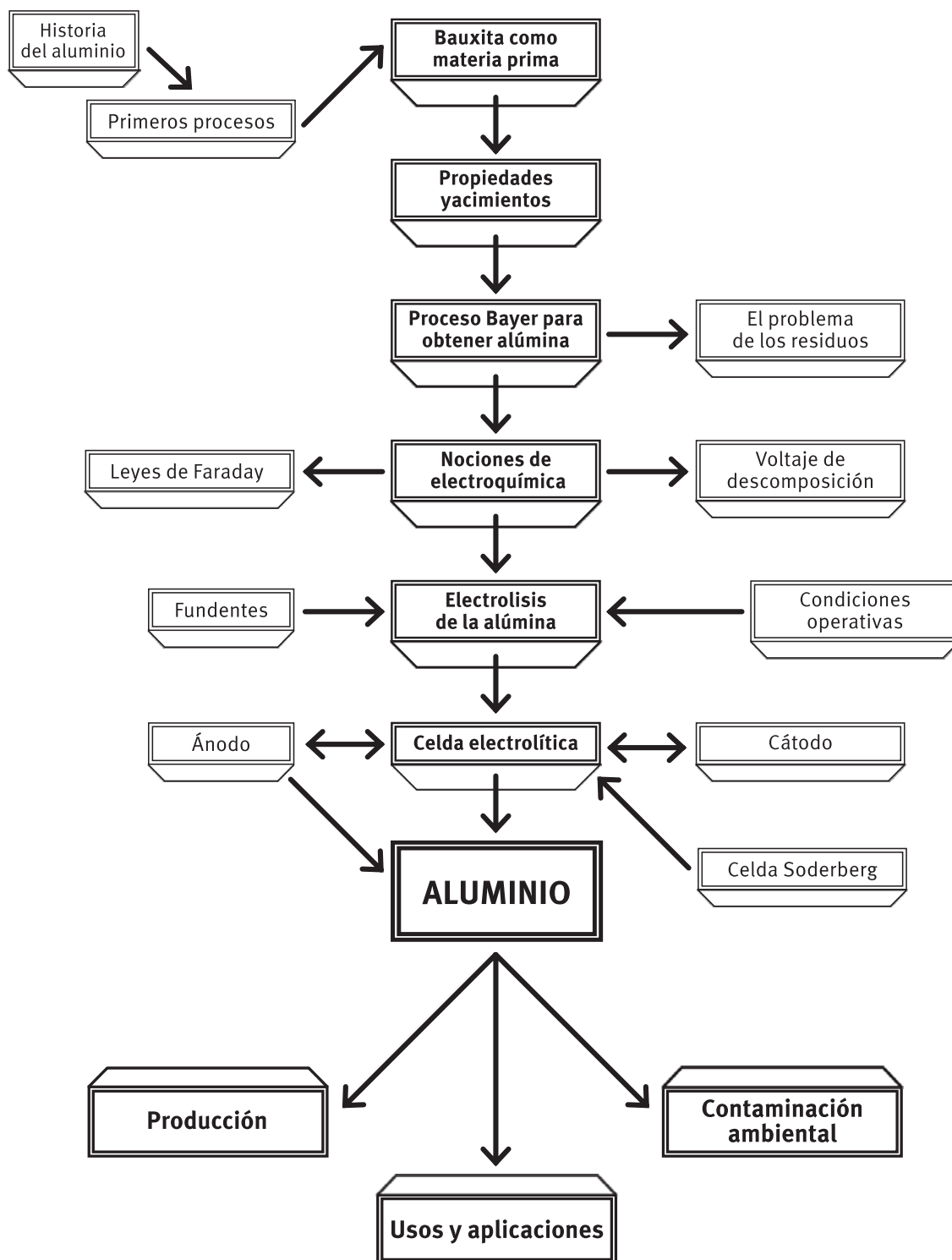
Más allá de los aspectos beneficiosos que brindan los productos de aluminio, hay perjuicios ambientales que están causando preocupación: la emisión de contaminantes atmosféricos, especialmente CO_2 y perfluorocarbonos. Estos últimos contribuyen en tal grado al efecto invernadero, que se estima que un kilogramo de tetrafluorometano contamina tanto como seis toneladas y media de CO_2 .

Para el docente que desee ampliar la información sobre algunos procesos, se indican sitios de Internet desde donde poder bajarla, así como una bibliografía de consulta.

También se agregan algunos desarrollos teóricos y algunas referencias biográficas de personas que han contribuido al desarrollo de la ciencia y la tecnología.

Esperamos que el contenido de este trabajo sea de utilidad al docente y le sugiera algunas ideas para su traslado al aula.

7.1. Red conceptual



7.2. La bauxita

La bauxita es el mineral comúnmente más usado como materia prima para la obtención de aluminio. Este mineral fue descubierto en 1821 por P. Berthier en un lugar próximo a Les Baux, en el sur de Francia, de donde deviene el nombre. La bauxita se presenta en tres formas mineralógicas, que difieren en el número de moléculas de agua de hidratación y de la estructura cristalina. Las tres formas estructurales de la bauxita se llaman gibbsita, böhmite y diásporo. La gibbsita es un verdadero hidróxido de aluminio, mientras que la böhmite y el diásporo son óxidos-hidróxidos de aluminio. La principal diferencia entre estas dos últimas radica en la estructura cristalina.

Los compuestos de aluminio en la bauxita son acompañados por: magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), siderita (FeCO_3), caolinita ($\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$), ilmenita (FeTiO_3), anatasa, rutilo y brookita (minerales de TiO_2). La naturaleza y cantidad de estos minerales presentes en la bauxita son las responsables de su aspecto físico. Así, hay bauxitas de color pardo oscuro, amarillo pálido, rosado, etc.

	Unidades	Gibbsita	Böhmite	Diásporo
Composición		$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{AlO}(\text{OH})$	$\text{AlO}(\text{OH})$
Contenido máximo de alúmina	%	65,4	85,0	85,0
Sistema cristalino		Monoclínico	Ortorómbico	Ortorómbico
Densidad	g.cm^{-3}	2,42	3,01	3,44
Temperatura para una deshidratación rápida	$^{\circ}\text{C}$	150	350	450

A fines de 1995, la U.S. Bureau of Mines estimaba en 25.000 millones de toneladas las reservas mundiales de bauxita, probadas y probables. Las estimaciones actuales apuntan a 75.000 millones de toneladas. La mayor parte de las reservas de bauxita se encuentra en zonas tropicales, en América del Sud (33%), África (27%), Asia (17%) y Oceanía (13%). De acuerdo con la U.S. Geological Survey “La magnitud de esas reservas es suficiente para asegurar un suministro accesible y fluido para el futuro”.

La producción de bauxita creció casi un 20% (de 112 a 134 millones de toneladas) entre 1994 y 2004. Australia es el mayor productor (38%), seguido por Guinea (12%). La producción de Brasil creció en ese período (7 al 10%) superando a Jamaica (9%). La producción de bauxita está creciendo rápidamente en China y la India.

Según la Africa Resources Corp. más de la mitad del costo de producción de bauxita se debe a las cargas laborales (34%) y a la energía (21%). Más del 85% de la producción mundial de bauxita se destina a la producción de alúmina y aluminio. Las empresas internacionales dedicadas a la producción de aluminio participan en más del 62% de la producción mundial de

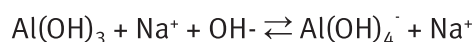
bauxita. Alcoa World Alumina and Chemicals group (AWAC), un consorcio formado por Alcoa (60%) y Western Mining Corp. (40%), produce más alúmina que cualquier otra compañía en el mundo. Luego de su fusión con Reynolds Metal Co. Alcoa controla el 38% del mercado mundial de alúmina y aluminio.

7.3. Obtención de alúmina a partir de la bauxita. Proceso Bayer

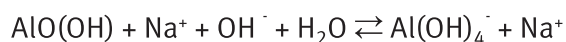
En 1889, Karl Josef Bayer, hijo del fundador de la empresa química del mismo apellido desarrolló un método para la obtención de alúmina a partir de la bauxita, proceso que desde entonces ha sufrido muy pocas modificaciones.

En la figura 1.1 se esquematiza el proceso Bayer. El mineral se hace pasar por quebrantadoras de rodillos y luego es molido en molinos de bolas. La bauxita molida es dispersada en una lejía de soda cáustica para extraer la gibbsita, la böhmita o el diásporo presente, y así separar selectivamente los compuestos de aluminio de los componentes insolubles (generalmente óxidos). Para que la separación sea eficiente se requiere que el mineral de partida contenga menos del 3% de silicatos, ya que estos compuestos tienden a solubilizarse por reacción con hidróxido de sodio.

La reacción de la gibbsita con el hidróxido de sodio ocurre según.



La böhmita y el diásporo reaccionan con el hidróxido de sodio formando también aluminato de sodio.



La solución de aluminatos, conjuntamente con los productos insolubles, forma una lechada que se envía a un digestor. Las condiciones en el digestor (temperatura, presión y concentración) se fijan de acuerdo con las propiedades del mineral de partida. Minerales con un alto porcentaje de gibbsita pueden procesarse a 140 °C. En cambio, si la bauxita contiene porcentajes importantes de böhmita o diásporo requiere que el digestor opere entre 200 y 240 °C. La presión de trabajo es relativamente elevada y depende también de los porcentajes de los tres compuestos de aluminio. Para un mineral rico en böhmita, para el cual la temperatura en el digestor es de 240 °C, la presión óptima es de unas 35 atmósferas.

Por consideraciones cinéticas sería provechoso efectuar el proceso a temperaturas elevadas. Sin embargo, en la práctica surgen algunos inconvenientes (corrosión en los aparatos, disolución de componentes del mineral que a temperatura ambiente son escasamente solubles, etc.) lo que obliga a los elaboradores a ajustar muy bien la temperatura del digestor para obtener un rendimiento óptimo en la extracción de los compuestos de aluminio del mineral.

Después de la disolución, la lejía que contiene el aluminato de sodio se separa, por sedimentación, del residuo insoluble presente en la bauxita. El barro depositado por sedimentación, llamado “barro rojo” contiene óxidos de hierro, silicato de aluminio y sodio, óxido de titanio y otras impurezas, principalmente óxidos. El tamaño de partícula del barro rojo es muy pequeño, en algunos casos, menor que 1 micrón, por lo que deben regularse cuidadosamente las condiciones en que se produce su decantación y sedimentación. Una vez separado el barro rojo, el remanente se filtra y los sólidos que quedan en los filtros se lavan para recuperar el hidróxido de sodio que se recicla al proceso principal.

Un problema bastante serio es la deposición del barro rojo. Generalmente, se lo deposita en zonas bajas y se lo cubre con agua, formando una suerte de laguna. Una planta que procese 3 millones de toneladas de bauxita por año, requiere un área de 1 km² para el depósito del barro.

La lejía purificada contiene una relación molar Na₂O:Al₂O₃ que varía entre 1,5 y 1,8. Esta lejía se transfiere a precipitadores donde se enfría a temperaturas entre 47 y 62 °C, lo que prepara una precipitación de alrededor del 50% de su contenido en alúmina. Para que la precipitación se produzca, se requiere la hidrólisis del aluminato de sodio.



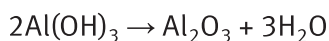
La hidrólisis del aluminato de sodio se logra mediante la siembra de cristales de hidróxido de aluminio. De esta manera, se produce una nucleación selectiva que permite la precipitación del hidróxido de aluminio. La proporción de cristales de hidróxido de aluminio debe ser 3 a 4 veces mayor que la que se encuentra disuelta. El proceso se lleva a cabo agitando la mezcla en grandes tanques de acero y dura entre 20 y 80 horas.

Las partículas de hidróxido de aluminio se depositan en el fondo del tanque, se remueven y se lavan en filtros rotatorios.

La precipitación del hidróxido de aluminio es, esencialmente, el proceso inverso a la extracción con soda cáustica. En esta etapa deben regularse cuidadosamente las condiciones operativas, tanto la temperatura como velocidad de enfriamiento.

Los cristales de hidróxido de aluminio, comúnmente llamados “hidrato”, se clasifican por rangos de tamaño. Las partículas cuyos tamaños están por debajo de los valores requeridos se reenvían a los precipitadores.

Los cristales de “hidrato” de tamaño apropiado se envían a un horno rotatorio o a un horno de lecho fluidizado para su calcinación. En esta etapa, a unos 1.100 - 1.200 °C, se forma alúmina según.



El proceso de calcinación debe ser controlado cuidadosamente, ya que determina las propiedades del producto.

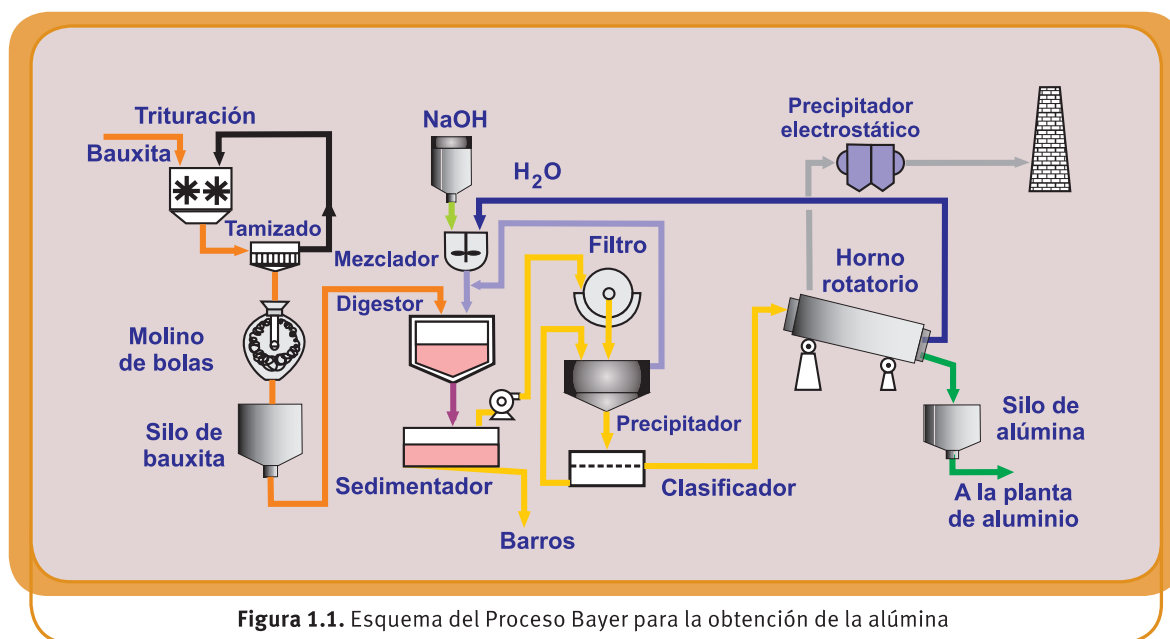


Figura 1.1. Esquema del Proceso Bayer para la obtención de la alúmina

La alúmina obtenida es la materia prima para la obtención de aluminio.

La Tabla 1.1 indica la producción mundial de alúmina informada por la Internacional Aluminium Institute agrupada por áreas geográficas.

A partir de la década de 1970, muchas refinerías de alúmina se han mudado de Europa y los Estados Unidos a las zonas donde están las minas de bauxita, especialmente a Australia, Brasil, Venezuela e India. Se ha encontrado que es más económico convertir la bauxita en alúmina in situ que afrontar los gastos de transporte de la bauxita. Cuatro países, Australia (32%), Estados Unidos, China y Jamaica producen más del 55% de la alúmina mundial.

Notas

Definición

La producción total de alúmina es el peso del óxido de aluminio trihidrato expresado como 100% de equivalente en Al_2O_3 antes de su posterior tratamiento. La producción total de alúmina se desagrega según se utilice para la producción de aluminio (alúmina de grado metalúrgico) y para otros procesos químicos.

Agrupación de datos.

Los datos han sido agrupados en las siguientes áreas geográficas

Área

Área 1	África
Área 2	América del Norte
Área 3	América Latina
Área 4	Asia
Área 5	Asia (Sur)
Área 6A	Europa Occidental
Área 6B	Europa del Este

Países

Guinea
Canadá, Estados Unidos de América
Brasil, Guyana, Jamaica, Surinam, Venezuela
China*, Japón, Corea del Sur*
Azerbaijan*, India, Irán*, Kazakhstan, Turquía
Francia, Alemania, Grecia, Irlanda, Italia, España
Bosnia & Herzegovina*, Hungría, Rumania*,
Federación Rusa, Serbia & Montenegro, Ucrania
Australia

*Los asteriscos indican que la información no fue informada directamente a la Internacional Aluminium Institute

Tabla 1.1. Producción mundial de alúmina.

Período	Grado de la alúmina		Producción de alúmina informada (Miles de toneladas métricas)						
		Área 1 África	Área 2 América del Norte	Área 3 América Latina	Área 4/5 Asia	Área 6A Europa Occid.	Área 6B Europa Oriental	Área 7 Oceanía	Total
2004 1er. Trimestre	Químico	0	239	52	227	337	140	58	1.053
	Metalúrgico	189	1.431	3.267	1.114	1.230	1.205	4.161	12.597
	Total	189	1.670	3.319	1.341	1.567	1.345	4.219	13.650
2do. Trimestre	Químico	0	236	58	239	354	156	61	1.104
	Metalúrgico	188	1.474	3.230	1.090	1.244	1.174	4.176	12.576
	Total	188	1.710	3.288	1.329	1.598	1.330	4.237	13.680
3er. Trimestre	Químico	0	266	67	232	340	159	50	1.114
	Metalúrgico	198	1.486	3.052	1.098	1.252	1.189	4.175	12.450
	Total	198	1.752	3.119	1.330	1.592	1.348	4.225	13.564
4to. Trimestre	Químico	0	251	75	239	364	155	60	1.144
	Metalúrgico	204	1.504	3.275	1.158	1.256	1.203	4.234	12.834
	Total	204	1.755	3.350	1.397	1.620	1.358	4.294	13.978
2005 1er. Trimestre	Químico	0	240	60	216	391	144	68	1.119
	Metalúrgico	160	1.509	3.239	1.136	1.195	1.203	4.311	12.753
	Total	160	1.749	3.299	1.352	1.586	1.347	4.379	13.872
2do. Trimestre	Químico	0	277	65	218	401	155	60	1.176
	Metalúrgico	195	1.499	3.259	1.115	1.180	1.194	4.450	12.892
	Total	195	1.776	3.324	1.333	1.581	1.349	4.510	14.068
3er. Trimestre	Químico	0	236	47	212	416	155	51	1.117
	Metalúrgico	195	1.464	3.246	1.145	1.289	1.208	4.439	12.986
	Total	195	1.700	3.293	1.357	1.705	1.363	4.490	14.103
4to. Trimestre	Químico	0	230	51	216	421	143	57	1.118
	Metalúrgico	186	1.473	3.221	1.137	1.267	1.228	4.484	12.996
	Total	186	1.703	3.272	1.353	1.688	1.371	4.541	14.114
2006 1er. Trimestre	Químico	0	229	64	223	374	143	69	1.102
	Metalúrgico	127	1.476	3.349	1.191	1.288	1.181	4.427	13.039
	Total	127	1.705	3.413	1.414	1.662	1.324	4.496	14.141
2do. Trimestre	Químico	0	250	40	225	458	154	62	1.189
	Metalúrgico	163	1.504	3.774	1.110	1.191	1.238	4.500	13.480
	Total	163	1.754	3.814	1.335	1.649	1.392	4.562	14.669
3er. Trimestre	Químico	0	214	53	220	450	171	73	1.181
	Metalúrgico	118	1.535	3.750	1.082	1.290	1.205	4.649	13.629
	Total	118	1.749	3.803	1.302	1.740	1.376	4.722	14.810
4to. Trimestre	Químico	0	177	48	207	468	154	62	1.116
	Metalúrgico	122	1.414	3.794	1.106	1.229	1.229	4.765	13.659
	Total	122	1.591	3.842	1.313	1.697	1.383	4.827	14.775

Período	Grado de la alúmina	Producción de alúmina informada (Miles de toneladas métricas)							
		Área 1 África	Área 2 América del Norte	Área 3 América Latina	Área 4/5 Asia	Área 6A Europa Occid.	Área 6B Europa Oriental	Área 7 Oceanía	Total
2007 1er. Trimestre	Químico	0	118	48	209	424	148	59	1.006
	Metalúrgico	102	1.252	3.671	1.178	1.253	1.212	4.496	13.164
	Total	102	1.370	3.719	1.387	1.677	1.360	4.555	14.170
2do. Trimestre	Químico	0	215	50	210	444	158	83	1.160
	Metalúrgico	133	1.272	3.735	1.129	1.223	1.218	4.683	13.393
	Total	133	1.487	3.785	1.339	1.667	1.376	4.766	14.553
3er. Trimestre	Químico	0	218	49	207	433	146	58	1.111
	Metalúrgico	154	1.308	3.715	1.162	1.279	1.249	4.820	13.687
	Total	154	1.526	3.764	1.369	1.712	1.395	4.878	14.798
4to. Trimestre	Químico	0	235	51	201	397	156	62	1.102
	Metalúrgico	137	1.458	3.792	1.268	1.356	1.241	4.988	14.240
	Total	137	1.693	3.843	1.469	1.753	1.397	5.050	15.342
2008 1er. Trimestre	Químico	0	230	47	197	433	141	61	1.109
	Metalúrgico	140	1.369	3.765	1.340	1.294	1.226	4.787	13.921
	Total	140	1.599	3.812	1.537	1.727	1.367	4.848	15.030

Fuente: International Aluminium Institute. New Zealand House. Haymarket. London SW1Y4TE United Kingdom (10 de mayo de 2008)

Propiedades de la alúmina

Fórmula	Al ₂ O ₃
Nº CAS	1344-28-1
Masa molar	101,96 uma
Densidad	3,97 g. cm ⁻³
P. fusión	2030C
P. ebullición	2977C
Solubilidad en agua	insoluble
Color	Blanco
Calor estándar de formación	-1675,69 kJ mol ⁻¹
Capacidad calorífica molar (a 25 °C)	78,766 J K ⁻¹ mol ⁻¹

7.4. El aluminio

Si bien el aluminio es el elemento metálico más abundante de la corteza terrestre, su producción industrial recién pudo llevarse a cabo hace apenas algo más de un siglo. En la Tabla 1.2. se muestran algunas propiedades del aluminio

Símbolo	Al
Número atómico	13
Familia	Elementos térreos
Grupo y período	13 (IIIA), 3

Densidad	2700 kg/m ³
Apariencia	Metálica, plateada
Masa Atómica	26,981538 uma
Radio atómico (calc.)	125 pm (118 pm)
Radio iónico Al ³⁺	68 pm
Configuración	[Ne]3s ² 3p ¹
Niveles electrónicos	2, 8, 3
Estados de oxidación (Óxido)	3 (anfotéro)
Estructura cristalina	Cúbica centrada en las caras
Modo de agregación	sólido
Punto de fusión	933,45 K (1220,58°F)
Punto de ebullición	2792 K (4566°F)
Volumen molar	10,00 ×10 ⁻⁶ m ³ /mol
Calor de vaporización	293,4 kJ/mol
Calor de fusión (a 933,45 K)	10,56 kJ/mol
Presión de vapor	2,42 E-06 Pa a K
Velocidad del sonido	5100 m/s a 933 K
Electronegatividad	1,61 (Escala de Pauling)
Calor específico a 25 °C	897,1 J/(kg K)
Capacidad calorífica del Al sólido	28,0892 - 5,414849 θ + 8,560423 θ ² + 3,42737 θ ³ - 0,277375/θ ² (θ = K/1000) en kJ/mol
Capacidad calorífica del Al líquido	31,751 + 3,936.10 ⁻⁸ θ - 1,7865.10 ⁻⁸ θ ² + 2,6942.10 ⁻⁹ θ ³ + 5,480.10 ⁻⁹ /θ ² (θ = K/1000) en kJ/mol
Conductividad eléctrica	37,7 10 ⁶ /m ohm
Conductividad térmica	237 W/(m K)
Energía de 1ª ionización	577,5 kJ/mol
Energía de 2ª ionización	1816,7 kJ/mol
Energía de 3ª ionización	2744,8 kJ/mol

Tabla 1.2. Propiedades del aluminio

7.5. Historia del aluminio

Varias civilizaciones utilizaron compuestos naturales de aluminio para diversos usos. Así, las arcillas con alto contenido de silicatos de aluminio hidratados se usaron para productos cerámicos y el sulfato de aluminio fue conocido por los egipcios, griegos y romanos quienes lo emplearon como mordientes en los procesos de teñido de las telas.

Algunos estudiosos de la historia antigua han sugerido que hace más de 2.000 años hubo

una pequeña producción de aluminio, sosteniendo que, en su enciclopedia “Historia Naturalis” Plinio el Viejo mencionó la existencia de un metal plateado particularmente sonoro:

“Un día, se le permitió a un joyero en Roma mostrar al Emperador Tiberio un plato hecho de un metal nuevo. El plato era muy liviano y, al menos, tan brillante como la plata. El joyero le dijo al Emperador que había obtenido el metal de arcilla común. También le aseguró al Emperador que sólo él y los Dioses sabían como producir ese metal a partir de arcilla. El Emperador se interesó mucho y como un experto en finanzas comenzó a preocuparse. El Emperador se dio cuenta que sus tesoros de oro y plata perderían bastante valor si la gente comenzaba a producir ese metal brillante a partir de la arcilla. Por eso, en lugar de darle al joyero la recompensa que aquél esperaba, ordenó decapitarlo.”

Obviamente, no hay manera de comprobar la veracidad de esta historia (la *Historia Naturalis* de Plinio el Viejo no se caracteriza por su rigor científico).

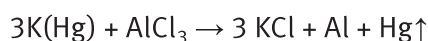
Los romanos llamaban *alumen* a toda sustancia de sabor astringente. Es por ello que, en la Edad Media, se le dio el nombre de alumen (también *alumbre*) a la sal doble $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ obtenida de un mineral llamado alunita, que contiene porcentajes apreciables de este sulfato de aluminio y potasio.

Con el desarrollo de la Química, y el entendimiento del proceso de neutralización, se sospechó que la “tierra” que por neutralización con ácido sulfúrico formaba el sulfato de aluminio debería contener un elemento metálico aún no aislado. En 1761, el químico francés Louis-Bernard Guyton de Morveau propuso que esa “tierra” debería llamarse alumine. Sir Humphry Davy, quien determinó que todas las “tierras” eran combinaciones de algún metal con oxígeno, intentó obtenerlo por destilación de una amalgama de cloruro de aluminio y potasio metálico. No logró aislar el metal pero, a pesar de ello, propuso llamarlo *aluminium*.

John Dalton, creía que el óxido de aluminio era una sustancia simple y, en su particular manera de representar a los elementos le asignó el símbolo:



En 1825, el físico dinamarqués Hans Christian Ørsted, perfeccionó la técnica de Davy y logró obtener pequeñas cantidades de aluminio haciendo reaccionar una amalgama diluida de potasio con cloruro de aluminio anhidro y separando el mercurio por destilación.



En 1827, Friedrich Wöhler, mejoró el método de Ørsted de reacción de potasio con cloruro de aluminio anhidro logrando obtener aluminio puro en polvo. Wöhler describió algunas de las propie-



dades físicas del aluminio, como ser la densidad, la conductividad eléctrica, etc.



Friedrich Wöhler
(1800 - 1882)

¿Sabía Ud. que ...

... a mediados del siglo XIX el aluminio era un metal más caro que el oro?

En 1853, el emperador Napoleón III, usó platos y cubiertos de aluminio en un banquete ofrecido al rey de Siam. En esa época, el aluminio era un metal tan precioso que esa vajilla se utilizaba para recepciones a reyes, mientras que en las recepciones a dignatarios no tan importantes la vajilla era de oro.

En 1852, Robert Wilhelm Bunsen había electrolizado cloruro de magnesio en un crisol de porcelana utilizando electrodos de grafito, obteniendo magnesio metálico en el cátodo. Henri Etienne Sainte-Claire Deville tomó la idea de Bunsen e intentó electrolizar cloruro de aluminio. Pero en esa época no había dispositivos eléctricos adecuados para ese proceso, de modo que comenzó a investigar si se podía mejorar el método de Wöhler. Para ello, luego de varios intentos, encontró que se podía obtener aluminio de buena pureza empleando cloruro doble de aluminio y sodio. El sodio no sólo era mucho más barato que el potasio sino que la sal doble es mucho menos volátil que el cloruro potasio. Presentó su memoria ante la Academia de Ciencias en marzo de 1854 y para la Exposición Universal de París de 1855 presentó un lingote de aluminio de 7 kg. Su amistad con el Ministro de Educación de Francia le permitió interesar a Napoleón III en un proyecto para instalar la primera fábrica de aluminio. El emperador contribuyó con la financiación del proyecto y la planta de elaboración, inicialmente en Javel (París), se trasladó luego en Nanterre. En 1859, la fábrica produjo unos 500 kg de aluminio, destinados principalmente a la fabricación de bijouterie. El proceso de Sainte-Claire Deville provocó una caída del precio del aluminio, que antes de su obtención industrial era mucho más caro que el oro o el platino, y a fines de la década de 1860 costaba una centésima parte que en la década anterior.



Henri Etienne Sainte-Claire Deville
(1818 - 1881)

¿Sabía Ud. que ...

Jules Verne, en su “De la Tierra a la Luna” (1865), describió al aluminio como el metal ideal para el proyectil que los norteamericanos enviarían a la Luna? Al respecto escribió:

“Este valioso metal posee la blancura de la plata, la indestructibilidad del oro, la tenacidad del hierro, la fusibilidad del cobre, la luminosidad del vidrio, se forja con facilidad, está distribuido ampliamente formando la base de la mayoría de las rocas, es tres veces más liviano que el hierro y parece haber sido creado para el expreso propósito de proveernos de material para nuestro proyectil”

Aún con métodos industriales de producción, el aluminio seguía siendo un metal caro. Así, por ejemplo, el ápice del obelisco de Washington, que se representa en los billetes de un dólar, es una pirámide de aluminio de sólo 22 cm de alto y 13,9 cm de lado de la base que pesa 2,85 kg. En 1884 costó 225 dólares cuando el salario de un operario era de 1 dólar diario.



En 1885, Hamilton Y. Cassner mejoró el proceso de Sante-Claire Deville, logrando una producción anual de 15 toneladas.

En 1886, dos jóvenes, Charles Martin Hall en los Estados Unidos y Paul Louis Toussaint Héroult en Francia, trabajando separadamente y sin conocer el uno el trabajo del otro, inventaron un nuevo proceso electrolítico, llamado “Proceso Hall-Héroult”, que es la base de toda la producción actual de aluminio.

Charles Martin Hall fue alumno de Frank F. Jewett en el Oberlin Collage de Ohio. Jewett, quien había sido discípulo de Wöhler en Gotinga, solía describir a los alumnos los trabajos de Wöhler para obtener aluminio y las dificultades de su producción industrial. Este tema le interesó al joven Hall quien eligió la obtención de aluminio como trabajo final de su curso de Química. En el fondo de su casa montó un pequeño taller, armó una batería eléctrica y un horno e intentó fundir bauxita para electrolizarla. Dada la alta temperatura de fusión del mineral, el resultado de su experimento fue negativo, por lo que se dedicó a buscar algún material que bajase la temperatura de fusión de la bauxita. Luego de varios intentos, encontró que disolviendo bauxita en criolita fundida que contenía algo de espato flúor se obtenía una masa pastosa susceptible de electrolizar. Variando el amperaje de la cuba en que se encontraba la masa fluida, el 23 de febrero de 1886, logró que se formaran unos glóbulos de aluminio en el cátodo. Ni bien el aluminio se enfrió, lo tomó y fue corriendo a mostrárselo a su maestro Jewett.

Hall patentó su invento, pero inicialmente no encontró quien financiase su producción industrial. Recién en 1888 se contactó con la Pittsburg Reduction Company (que más tarde se convertiría en la Aluminium Company of América y hoy es el primer productor mundial de aluminio) de la que fue su vicepresidente hasta su muerte.



Charles Martin Hall
(1863 - 1914)

Paul Louis Toussaint Héroult nació en 1863 en Thury-Harciurt, en Normandía, en una pequeña curtiduría, propiedad de su padre, cerca de París, transformada en laboratorio de pruebas. Disponiendo de una máquina de vapor de débil potencia y de un pequeño dinamo Gramme, realizó los primeros ensayos de electrólisis de la alúmina, experimentando diversos fundentes hasta llegar a la criolita. El procedimiento electrolítico inventado por Heroult consiste en electrolizar la alúmina, disuelta en la criolita fundida, con ánodo de carbono, para recolectar el aluminio fundido.

Con Charles Hall entablaron una amistad que duró hasta la muerte. Curiosamente ambos nacieron y murieron en los mismos años.



Paul Louis Toussaint Héroult
(1863 – 1914)

7.6. Algunas nociones de electroquímica

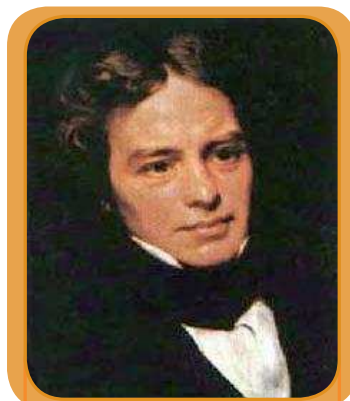
7.6.1. Las leyes de la electrólisis de Faraday

Hay sustancias, como la sacarosa, cuyas soluciones acuosas son tan malas conductoras de la electricidad como el agua pura. Tales sustancias reciben el nombre de *no electrolitos*. Otras sustancias, como el cloruro de sodio o el ácido acético, cuyas soluciones acuosas conducen mejor la corriente eléctrica que el agua pura, se llaman *electrolitos*. También son electrolitos sustancias que al estado sólido no son conductoras de la corriente eléctrica (como los óxidos básicos, las sales, los hidróxidos metálicos, etc.) pero que se vuelven conductoras cuando, por fusión, son llevadas al estado líquido.

La circulación de una corriente eléctrica a través de una solución de electrolito o de un electrolito fundido suele provocar distintas transformaciones en ellos. En algunos casos, una sustancia simple que se encontraba formando parte del compuesto electrolítico se deposita sobre alguno o ambos electrodos del generador de corriente eléctrica. En otros casos, algún elemento presente en el electrolito se libera como sustancia simple gaseosa. Hay casos en que el electrodo se disuelve. También hay casos en que se descompone el solvente.

El conjunto de las transformaciones químicas originadas por la circulación de una corriente eléctrica a través de un electrolito fundido o una solución de electrolito se llama *electrólisis*.

En 1833, Michael Faraday, al estudiar los fenómenos de elec-



Michael Faraday
(1791 - 1869)

trólisis encontró una relación entre la cantidad de electricidad que circula a través de la solución de electrolito y la masa de sustancia que reacciona en los electrodos por efecto de la corriente. Sean $w_1, w_2, \dots, w_n$ las masas que se depositan, liberan, disuelven, etc., por la acción de las respectivas cargas $q_1, q_2, \dots, q_n$. Experimentalmente, Faraday encontró que:

$$\frac{w_1}{Q_1} = \frac{w_2}{Q_2} = \dots = \frac{w_n}{Q_n} = E_{EQ} \quad (1 - 1)$$

La (1- 1) constituye la expresión matemática de la llamada “*Primera Ley de Faraday*” cuyo enunciado es:

La masa de sustancia que sufre una transformación química por el paso de una corriente eléctrica a través de un electrolito es proporcional a la cantidad de electricidad que ha circulado.

EEQ recibe el nombre de equivalente electroquímico del elemento que se transforma en el electrodo. Resulta evidente que el equivalente electroquímico de un elemento en un compuesto viene medido por la masa de dicho elemento que se transforma (en el electrodo) por la acción de la unidad de carga. Si bien en el Sistema Internacional se lo expresa en kg C^{-1} , usualmente, se lo expresa en g C^{-1} .

Posteriormente, Faraday hizo circular una corriente eléctrica a través de varias cubas conectadas en serie, conteniendo cada cuba un electrolito distinto y encontró que las masas de las distintas sustancias simples que reaccionaban en los electrodos por el paso de esa corriente eran proporcionales a sus respectivos pesos equivalentes químicos². Es decir, si por el paso de una corriente de q coulombs en la cuba 1 reacciona una masa w_1 de sustancia simple cuyo equivalente químico en el electrolito es Eq_1 , y en la cuba 2 reacciona una masa w_2 de sustancia simple cuyo equivalente químico en el electrolito es $Eq_2, \dots$, y en la cuba n reacciona una masa de sustancia simple w_n cuyo equivalente químico en el electrolito es Eq_n , se verifica:

$$\frac{w_1}{Eq_1} = \frac{w_2}{Eq_2} = \dots = \frac{w_n}{Eq_n} \quad (1 - 2)$$

La (1 - 2) constituye la expresión matemática de la llamada “*Segunda Ley de Faraday*” cuyo enunciado es:

Las cantidades de sustancias distintas que se depositan, disuelven o liberan por el paso de la misma cantidad de electricidad son proporcionales a sus respectivos pesos equivalentes químicos.

En rigor, las dos leyes de Faraday se pueden compendiar en una sola. En efecto, si aplicamos la primera ley sucesivamente a dos elementos distintos cuando son producidos por dos cargas distintas q' y q'' tendremos:

$$w_{E1} = E_{EQ1} \times q' \quad \text{y} \quad w_{E2} = E_{EQ2} \times q''$$

² El peso equivalente químico, también llamado “equivalente químico”, “masa de combinación” o “equivalente gramo” de un elemento en un compuesto es una magnitud que viene dada por la relación entre el átomogramo de dicho elemento y la valencia con la que actúa en el compuesto.

y cuando en ambas electrólisis la cantidad de electricidad es la misma $q' = q = q$, la segunda ley nos autoriza a escribir:

$$w_{E1} = Eq_1 \times q \quad \text{y} \quad w_{E2} = Eq_2 \times q$$

de donde:

$$\frac{Eq_1}{E_{EQ1}} = \frac{Eq_2}{E_{EQ2}} = \text{constante} \quad (1 - 3)$$

El equivalente químico de un elemento en un compuesto es una constante característica del elemento en ese compuesto. El equivalente electroquímico de un elemento, también lo es. Por lo tanto, el cociente entre ambos es una constante que tiene el mismo valor cualquiera sea el electrolito, es decir es una constante universal. Esa constante universal se ha determinado con bastante precisión, recibe el nombre de constante de Faraday y se la indica con la letra Φ . Su valor es:

$$\Phi = 96485,31 \text{ C / Eq} \quad (1 - 4)$$

Las unidades surgen del hecho de que el equivalente químico se expresa en gramos / equivalente químico y el equivalente electroquímico se expresa en gramos / coulomb.

Para los cálculos comunes, se suele aproximar el valor de Φ a 96500 C / Eq. En electricidad, a 96500 coulomb se lo llama “*faraday*”.

Además de su valor práctico, las leyes de Faraday tienen un significado teórico de gran importancia. Por acción del campo eléctrico, los cationes (iones con carga positiva) migran hacia el cátodo donde captan los electrones de la corriente eléctrica, mientras que los aniones (iones con carga negativa) se descargan en el ánodo. Si el proceso catódico o anódico de un equivalente gramo requiere el paso de un faraday de electricidad, es razonable suponer que esta cantidad de electricidad representa la carga que lleva un equivalente gramo de cualquier ión. Si el ión tiene valencia z , en un mol de iones habrá z equivalente-gramo y, por lo tanto, su carga total será $z \Phi$ coulomb. Como en un mol de iones hay el número de Avogadro (N_A) iones, la carga que transporta cada ión será $z \Phi / N_A$.

La valencia z es un número entero: 1 para un ión monovalente, 2 para un ión divalente, 3 para un ión trivalente, etc. Esto implica que la carga que transporta cualquier ión es un múltiplo de una unidad de carga eléctrica fundamental cuyo valor es Φ / N_A . Mediante un gran número de experimentos independientes se logró identificar esta unidad de carga eléctrica con el valor absoluto de la carga del electrón.

La determinación más precisa del número de Avogadro (en la escala de masas atómicas relativas que establece un valor 12,00000 para el ^{12}C) arroja un valor:

$$N_A = 6,022137 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (1 - 5)$$

Por lo tanto, el valor absoluto de la carga del electrón es

$$96485,31 / 6,022137 \cdot 10^{23} = 1.60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C.}$$

Actividad N° 1. Electrolizando la sal de mesa sobre una servilleta

Coloque, aproximadamente, media cucharadita de sal de mesa (que contenga menos de 1% de MgCO_3) sobre una servilleta de papel doblada por la mitad. Doble nuevamente la servilleta tapando a la sal y cuidando que esta no se desparrame. Mediante un gotero, humedezca con agua la zona del papel debajo de la cual se encuentra la sal. Vierta una gota de solución de fenolftaleína sobre la zona humedecida que cubre a la sal. Si se forma una mancha rosada, se debe a que la sal contiene demasiado MgCO_3 . Utilice otra marca de sal para la cual no se observen cambios de color por el agregado de fenolftaleína. Mediante pinzas de cocodrilo, sujete dos cables a los bornes de una batería de 9 V y apoye los otros terminales de estos cables sobre la zona húmeda de la servilleta que cubre a la sal. Observe el cambio de coloración y escriba las ecuaciones que corresponden a los procesos que, presumiblemente, han ocurrido.

7.6.2. Conductividad molar

Algunos electrolitos en soluciones acuosas de la misma molaridad conducen la corriente eléctrica mejor que otros, lo que sugiere que al disolverse forman más partículas con carga eléctrica (iones) que otros, ya sea por disociación iónica o por ionización. Aquellos electrolitos que en solución acuosa se consideran disociados o ionizados en su casi totalidad se llaman *electrolitos fuertes*. Son ejemplos de electrolitos fuertes las sales inorgánicas, los hidróxidos metálicos y algunos ácidos minerales como el sulfúrico, nítrico o clorhídrico. Otros electrolitos, como el amoníaco y los ácidos orgánicos, que se consideran parcialmente ionizados se dicen *electrolitos débiles*.

La resistencia de un conductor eléctrico depende no sólo de su naturaleza sino también de la temperatura, su longitud y su sección. A una temperatura dada, la resistencia eléctrica R de un conductor de longitud l y sección A se expresa como:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1 - 6)$$

donde ρ se denomina *resistividad* del conductor. El recíproco de la resistencia eléctrica es la conductancia eléctrica (G), cuya unidad en el Sistema Internacional es el *siemens* ($S \equiv \Omega^{-1}$). La inversa de la resistividad se llama *conductividad* (antes *conductividad específica*) y se simboliza con la letra griega κ . Es decir:

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad (1 - 7)$$

Para el caso particular en que el conductor eléctrico sea una solución de electrolito, κ se denomina *conductividad electrolítica*. Su unidad en el Sistema SI es S m^{-1} .

La conductividad electrolítica no es una magnitud apropiada para comparar las conductividades de diferentes soluciones. Si una solución de cierto electrolito está mucho más concentrada que otra, puede tener una conductividad electrolítica más alta, simplemente, por contener más iones. Por ello, en 1883 Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch propuso usar una magnitud que hoy se denomina conductividad molar (anteriormente *conductividad equivalente*) que se representa mediante la letra griega mayúscula Λ y que se obtiene dividiendo la conductividad electrolítica por la concentración de electrolito.

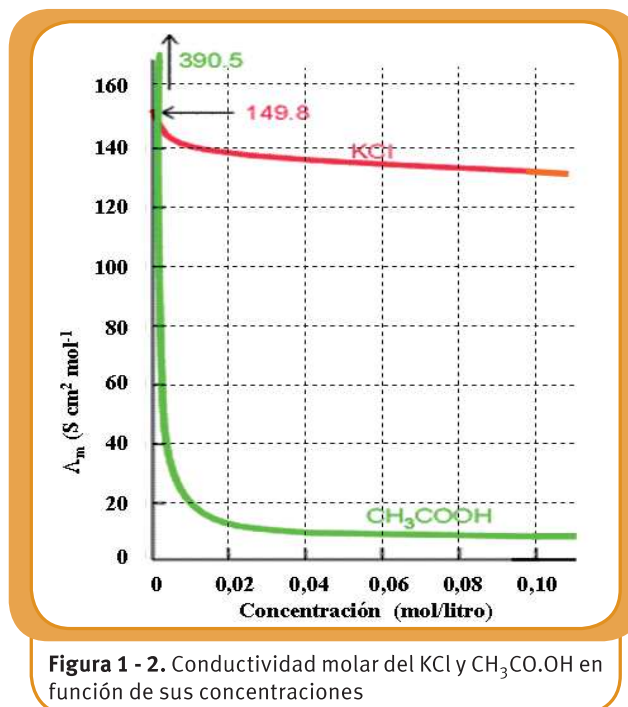
$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (1 - 8)$$

donde c es la concentración molar de electrolito.

Nótese que la conductividad molar suministra información acerca de la conductividad de los iones presentes en una solución que contiene un mol de electrolito.

Cualquiera sea el electrolito, su conductividad molar disminuye a medida que la concentración aumenta. Este descenso responde a dos patrones bien diferenciados: para los electrolitos fuertes, la conductividad molar desciende muy poco a medida que la concentración aumenta, mientras que para electrolitos débiles el descenso de la conductividad molar con el aumento de la concentración es marcado, especialmente, en el rango de concentraciones bajas (0 - 0,5 M). La figura 1 - 2 representa la conductividad molar en función de las concentraciones para el cloruro de potasio (electrolito fuerte) y para el ácido acético (electrolito débil).

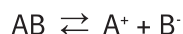
Usualmente, se extrapolan los valores de conductividad molar de un electrolito para concentración igual a cero. El valor así hallado se denomina *conductividad molar a dilución infinita*, (Λ^0). Sin embargo, para electrolitos débiles los valores de conductividad molar a dilución infinita calculados por extrapolación son poco confiables.



7.7. Electrolitos débiles: la teoría de Arrhenius

Los datos de conductividades molares y el hecho de que en la neutralización de ácidos fuer-

tes con bases fuertes el calor de neutralización por mol de agua formado es prácticamente el mismo (aproximadamente 54,7 kJ/mol de agua), condujeron a Svante Arrhenius a proponer una nueva teoría sobre las soluciones electrolíticas. Según esta teoría, en las soluciones acuosas de electrolitos débiles existe equilibrio entre electrolito sin disociar y los iones productos de su disociación. Así, para un electrolito AB en solución acuosa se cumple:



A concentraciones muy bajas, el estado del equilibrio está desplazado hacia los productos y la conductividad molar se aproxima a Λ^0 . A medida que la concentración aumenta, el estado de equilibrio se desplaza hacia los reactantes y la conductividad molar disminuye a valores de Λ menores que Λ^0 . El *grado de disociación*, es decir, la fracción de la concentración original de AB que se ha transformado en A^+ y B^- viene medida por Λ/Λ^0 y se representa mediante la letra griega α

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0} \quad (1 - 9)$$

Cuando la concentración de electrolito es tan baja que su solución puede considerarse infinitamente diluida, puede presumirse que dicho electrolito está completamente disociado en sus iones y α tiende a 1.

La teoría de Arrhenius explica porqué el calor de neutralización por mol de agua producida es constante: los ácidos y bases fuertes en solución acuosa pueden considerarse casi completamente disociados, por lo que la neutralización consiste, simplemente, en la reacción de los iones H^+ con los iones HO^- para formar agua.

Jacobus Hendericus van't Hoff corroboró la teoría de Arrhenius mediante mediciones de presión osmótica de soluciones de electrolitos, las que son siempre mayores que las soluciones de no electrolitos de las mismas concentraciones y a las mismas temperaturas. Van't Hoff propuso la ecuación:

$$\pi = icRT \quad (1 - 10)$$

para la relación entre la presión osmótica π , la concentración c y la temperatura T . El factor i se llama *factor de van't Hoff*. Van't Hoff encontró que, para electrolitos fuertes, el factor i es prácticamente igual al número de iones que se forman por disociación total. Así, para el NaCl o el HCl, etc., $i = 2$; para el $Ca(NO_3)_2$, H_2SO_4 , etc., $i = 3$; y así sucesivamente. En cambio, un electrolito débil que en el caso de estar totalmente disociado produjera ν iones, al estar parcialmente disociado con un grado de disociación α produciría $\nu\alpha$ iones por mol de electrolito original, mientras que en la solución quedaría una fracción $1 - \alpha$ sin disociar. De modo que el número de partículas que se forman por unidad de electrolito original es:

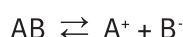
$$i = 1 - \alpha + \nu\alpha$$

Por lo tanto:

$$\alpha = \frac{i - 1}{u - 1} \quad (1 - 11)$$

Expresión que permite calcular el grado de disociación a partir de mediciones de presión osmótica.

En 1888, Friedrich Wilhelm Ostwald expresó de manera cuantitativa la concepción de Arrhenius. Si, en solución acuosa, un electrolito AB se disocia parcialmente en iones A^+ y B^- :



una vez que se alcanza el equilibrio, y suponiendo comportamiento ideal, la constante de equilibrio toma la forma:

$$K_c = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad (1 - 12)$$

Si se disuelven n moles de electrolito AB en un volumen V y la fracción disociada es α , la fracción no disociada será $1 - \alpha$. Alcanzado el equilibrio, las concentraciones de las tres especies serán:

$$\begin{aligned} [AB] &= n(1 - \alpha)/V \\ [A^+] &= n\alpha/V \\ [B^-] &= n\alpha/V \end{aligned}$$

Por consiguiente, la constante de equilibrio estará dada por:

$$K_c = \frac{(n\alpha/V)^2}{[n(1 - \alpha)]/V} = \frac{n\alpha^2}{V(1 - \alpha)}$$

Siendo $n/V = c$, la concentración inicial de electrolito, la ecuación anterior puede escribirse:

$$K_c = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (1 - 13)$$

Esta expresión permite calcular el grado de disociación de un electrolito en función de su concentración (a una temperatura dada).

Como $\alpha = \Lambda/\Lambda^0$, la ecuación anterior toma la forma:

$$K_c = \frac{c(\Lambda/\Lambda^0)^2}{1 - (\Lambda/\Lambda^0)} \quad (1 - 14)$$

Siendo Λ^0 y K_c constantes para un electrolito dado, esta ecuación permitiría encontrar la conductividad de una solución de un electrolito de concentración conocida y, de hecho, los resultados experimentales muestran que esta relación entre c y Λ es satisfactoria para electrolitos débiles. En cambio, para electrolitos fuertes se observan desviaciones importantes

respecto de los valores calculados a partir de esta ecuación.

En 1923, Petrus Debye y Erich Hückel propusieron una ecuación teórica³ que es aplicable para soluciones diluidas de electrolitos tanto débiles como fuertes:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (P + Q\Lambda^0)\sqrt{c} \quad (1 - 15)$$

donde P y Q pueden expresarse en términos de diversas constantes y propiedades de la solución.

En 1875, Kohlrausch efectuó un número considerable de determinaciones de conductividades molares a dilución infinita, encontrando que cada uno de los iones que produce un electrolito efectúa su propia contribución al valor de Λ^0 sin importar la naturaleza del otro ion con el cual está asociado.

Esto puede expresarse:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

donde λ_+^0 y λ_-^0 son, respectivamente, las conductividades iónicas a dilución infinita del catión y del anión. Estos valores no pueden obtenerse solamente a partir de los valores de Λ^0 , sino que se calculan a partir de las velocidades con que se desplazan los iones bajo condiciones estandarizadas.

Si bien los cationes y aniones se neutralizan en cantidades equivalentes en ambos electrodos, estos iones no se mueven con la misma velocidad bajo la acción de la F.E.M. aplicada. Esto se debe a que, en muchos casos, la carga que transporta cada ión es diferente a la que transporta el ión de carga opuesta o, como en el caso de ciertas sales fundidas, la corriente es transportada por un sólo tipo de iones.

Consideremos el caso en que el electrolito está disuelto en agua y la carga de los cationes es diferente a los aniones, supongamos que la relación de cargas es 1 a 3. Dado que se deben cumplir las leyes de Faraday, los cationes se deben mover más rápido por acción del campo eléctrico ya que por cada anión que se descarga en el ánodo se deben cargar 3 cationes en el cátodo, de manera de mantener una circulación uniforme de corriente. A partir de este caso, y de cualquier otro que se considere, encontraremos que el número total de iones descargados o cargados en cada electrodo en un intervalo de tiempo depende de la velocidad que tenga cada especie iónica. O, en forma más general:

El número de equivalentes electroquímicos que reaccionan en cada electrodo por la circulación de la corriente eléctrica en la unidad de tiempo es proporcional a la velocidad de la especie iónica que interactúa con cada electrodo.

Si llamamos n_- al número de equivalentes electroquímicos del anión que interactúa en el ánodo y n_+ al número de equivalentes electroquímicos del catión que interactúa en el cátodo:

³ El desarrollo de la llamada "Teoría de Debye - Hückel" sobre la conductividad de soluciones de electrolitos escapa por completo del alcance de estas notas. Al respecto puede consultarse **Laidler, K. J. - Meiser, J. H.** Fisicoquímica CECSA. México, 1997. Sección 7.4. o **Castellan, G. W.** Fisicoquímica. Addison - Wesley Iberoamericana. México. 1987. Sección 16.7.

$$n_- = k u_- \quad (1 - 16)$$

y

$$n_+ = k u_+ \quad (1 - 17)$$

donde u_- es la velocidad del anión y u_+ es la velocidad del catión. Por lo tanto, el número total de equivalente electroquímicos n_{total} será:

$$n_{\text{total}} = k (u_- + u_+) \quad (1 - 18)$$

De las expresiones anteriores se deduce que la fracción de carga eléctrica que transportan los aniones en la unidad de tiempo será n_- / n_{total} y la fracción de carga eléctrica que transportan los cationes en el mismo intervalo será n_+ / n_{total} . Cada fracción de corriente total que transporta cada especie iónica se llama número de transporte y se los representa mediante los símbolos t_- y t_+ . Por lo tanto, el número de transporte del anión será:

$$t_- = \frac{u_-}{u_- + u_+} \quad (1 - 19)$$

y

$$t_+ = \frac{u_+}{u_- + u_+} \quad (1 - 20)$$

de modo que:

$$t_- + t_+ = 1$$

Se han desarrollado varios métodos para determinar el número de transporte. Uno de ellos fue ideado en 1853 por Johann Wilhelm Hittorf consiste en medir los cambios de concentración en las proximidades de los electrodos. Otro, llamado *método de la frontera móvil*, analiza con qué velocidad se desplaza el límite entre dos soluciones por acción de una corriente eléctrica.

Como la velocidad de un ión es proporcional a su conductividad iónica, en el caso de una dilución infinita, las ecuaciones (1 - 19) y (1 - 20) pueden escribirse:

$$t_+ = \frac{\lambda_+^0}{\Lambda^0} \quad \text{y} \quad t_- = \frac{\lambda_-^0}{\Lambda^0} \quad (1 - 21)$$

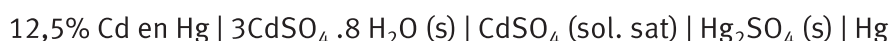
Una vez que se establece alguno de los valores de λ^0 se puede calcular todo el conjunto partir de los valores disponibles de Λ^0 . Por otra parte, a partir de los datos tabulados de conductividades iónicas a dilución infinita, se pueden obtener los valores de Λ^0 para electrolitos débiles, valores que cuando se extrapolan a partir de mediciones de concentraciones finitas no son muy confiables.

7.8. F.E.M. y su medición

En las mediciones de F.E.M. suele utilizarse una pila de referencia llamada *pila patrón*. La pila patrón que se utiliza con mayor frecuencia es una variante de la *pila de Weston* cuyas principales ventajas son que su F.E.M. permanece constante durante mucho tiempo y que su coeficiente térmico es muy bajo.

El electrodo “negativo” de una pila de Weston consiste en una solución saturada de sulfato de cadmio $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ que contiene un 12,5% de amalgama de cadmio, mientras que el electrodo “positivo” es mercurio cubierto con sulfato mercurioso sólido (Hg_2SO_4) en la misma solución.

Convencionalmente, las características de una pila galvánica se expresan de la siguiente manera: las fases o soluciones de diferentes composiciones de concentraciones en contacto se separan mediante líneas verticales. Deben indicarse las concentraciones de las soluciones, pues estas afectan la F.E.M. En nuestro caso, la pila de Weston se representa:



La figura 1.4 esquematiza una pila de Weston. Las conexiones a la amalgama de cadmio y al electrodo de mercurio son de platino. Su F.E.M. es de 1,018636 volt absolutos a 0 °C y varía unos $4 \cdot 10^{-8}$ por cada grado de aumento de temperatura.

7.9. Pilas químicas y de concentración

Cuando una pila galvánica funciona genera energía. En muchos casos, la energía proviene de transformaciones químicas que se producen en los electrodos. Las pilas que suministran energía debido a transformaciones químicas en sus electrodos se llaman *pilas químicas*. En otros casos, la energía suministrada se debe a una variación en la concentración de una solución. Tales pilas se llaman *pilas de concentración*.

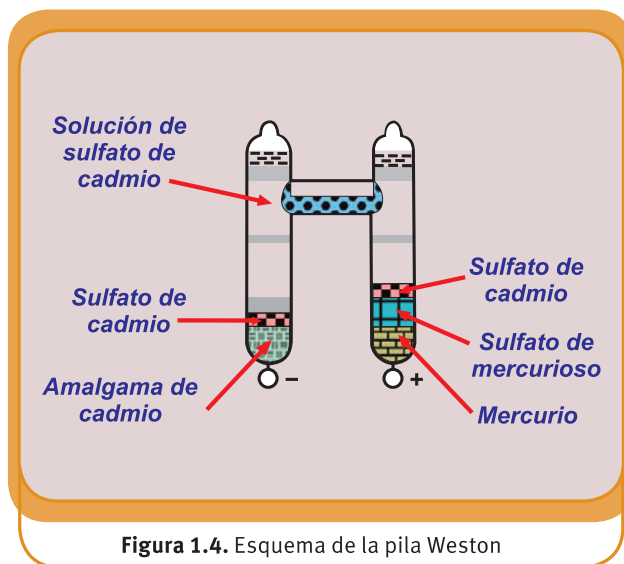


Figura 1.4. Esquema de la pila Weston

7.10. Pilas reversibles

Si el proceso que ocurre en una pila es reversible, la energía involucrada puede interpretarse en función de sus propiedades termodinámicas. Las pilas en las cuales el proceso de generación de energía es reversible se llaman *pilas reversibles*. Para que una pila reversible

tenga ese carácter se requiere que al ser conectada a una fuente externa de la misma F.E.M. no experimente cambio físico o químico alguno. Al disminuir la F.E.M. externa en un infinitésimo debe producirse en la pila un cambio proporcional a la carga que circuló, y al aumentar la F.E.M. en un infinitésimo debe producirse el cambio inverso.

Entre las llamadas pilas reversibles se encuentra la *pila de Daniell*. Esta consiste en un electrodo de cinc sumergido en una solución acuosa de sulfato de cinc y un electrodo de cobre sumergido en una solución acuosa de sulfato de cobre. Ambas soluciones están vinculadas por un puente salino que permite el pasaje de corriente pero no de los iones Zn^{2+} o Cu^{2+} y las conexiones a los electrodos son de platino. La pila se esquematiza en la figura 1.5.

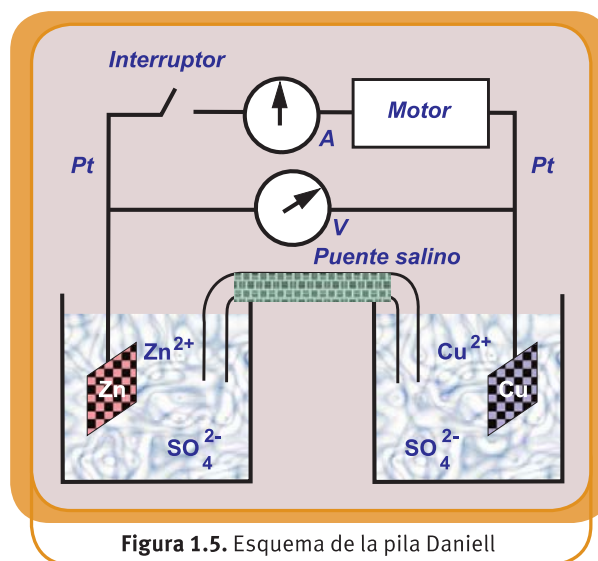


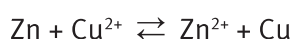
Figura 1.5. Esquema de la pila Daniell

Los contactos en la pila de Daniell se representan:



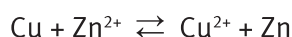
donde la doble barra vertical representa el puente salino.

Si se cierra el circuito por una F.E.M. apenas menor que la de la pila, la reacción química que se produce en ella es:



es decir, el cinc del electrodo de cinc se disuelve para formar iones Zn^{2+} , mientras que los iones Cu^{2+} se descargan y depositan en forma de Cu metálico sobre el otro electrodo.

Si, en cambio, se cierra el circuito por una F.E.M. ligeramente mayor que la de la pila, se produce el proceso inverso. El electrodo de cobre se disuelve mientras que se deposita cinc metálico en el electrodo de cinc.



Los electrodos de una pila reversible son *electrodos reversibles*. Se conocen tres tipos de electrodos reversibles:

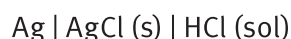
a) **Metal o no metal en contacto con una solución de sus propios iones.** Por ejemplo, cinc en solución de sulfato de cinc, cobre en solución de sulfato de cobre, cloro en solución de

cloruro de sodio, etc.

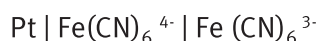
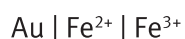
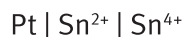
Estos electrodos se representan por:



b) **Metal y una sal poco soluble de su catión en contacto con una sal soluble del mismo anión**, como por ejemplo:



c) **Metal inatacable sumergido en una solución que contiene tanto la forma oxidada como la forma reducida de un sistema redox**. Por ejemplo:



El metal inatacable actúa como conductor para hacer contacto con la solución. Los estados oxidados y reducidos pueden inclusive no ser iónicos, por ejemplo, el electrodo de quinona | hidroquinona.

Los electrodos de esta clase se suelen llamar *electrodos de óxido - reducción*, y la reacción que en ellos ocurre depende del sentido de la corriente.

Debemos remarcar que:

- dos electrodos reversibles de cualquier clase constituyen una pila reversible;
- en todo electrodo reversible se incluye un estado oxidado y un estado reducido en su sentido más amplio.



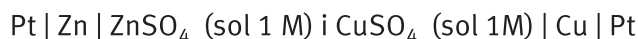
Como una pila reversible está formada por dos electrodos reversibles, sólo se establecerá una circulación de corriente si a través del *circuito externo* se produce una oxidación en un electrodo y una reducción en el otro.

Es común el uso de la siguiente convención:

La F.E.M. de una pila es positiva cuando la oxidación se produce en el electrodo que se

representa a la izquierda de su esquema y negativo cuando la oxidación se produce en el electrodo que se representa a la derecha de su esquema.

Así, por ejemplo, la pila de Daniell:



tiene una F.E.M. de 1,10 volt y, por la convención anterior, su signo es positivo. Esto significa que cuando la pila funciona, se produce una oxidación en el electrodo de la izquierda:



y una reducción en el electrodo de la derecha:

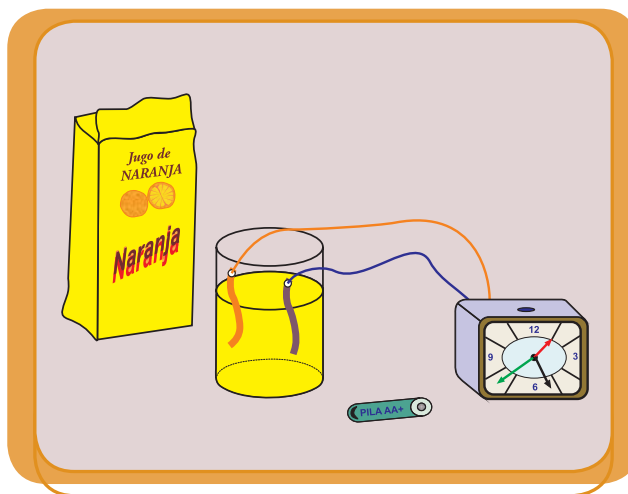


Los electrones liberados en el proceso de oxidación se desplazan a través del circuito externo de conexión y son los que se utilizan para la reducción de los cationes Cu^{2+} . De modo que el proceso completo es:



Actividad N° 2. Reloj que funciona con jugo de naranja

En un recipiente de boca ancha coloque jugo de naranja hasta la mitad. Sumerja en el jugo de naranja una chapita de cobre y una cintita de magnesio (previamente pulida con lana de acero); cada uno de estos metales sujeto a un cable de cobre. Conecte los extremos libres de los cables a los bornes de un reloj al que se le ha retirado la pila de 1,5 V. Observe el funcionamiento del reloj. Repita el experimento empleando agua destilada en lugar de jugo de naranja.



7.11. Variaciones de energía libre en pilas reversibles

Cuando una pila reversible opera isotérmica e isobáricamente, el trabajo eléctrico, que es trabajo útil, mide la variación de la energía libre del sistema (cambiada de signo). A su vez,

el trabajo eléctrico viene dado por el producto y la F.E.M. por la carga eléctrica que circula.

Si la F.E.M. de una pila es E volt y la transformación que se produce corresponde al pasaje de n faraday, es decir $n\Phi$ coulomb, el trabajo eléctrico es $n\Phi E$ y, por lo tanto, la variación de energía libre que acompaña al proceso:

$$\Delta G = - n\Phi E \quad (1 - 22)$$

Para que la reacción ocurra sin consumir trabajo del medio exterior, la variación de energía libre tiene que ser negativa. Observando la ecuación (1 - 22) se nota que para que ello ocurra, la F.E.M. de la pila debe ser positiva.

La variación de energía libre que acompaña a una reacción depende de las concentraciones, en rigor de las actividades, de las sustancias actuantes. Por lo tanto, la F.E.M. de una pila reversible también varía con las concentraciones de las sustancias actuantes.

Si en la pila se produce una reacción general del tipo:



La variación de energía libre, a presión y temperatura constante, que le acompaña viene dada por:

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l \times a_M^m \times \dots}{a_A^a \times a_B^b \times \dots} \quad (1 - 23)$$

donde $a_A, a_B, \dots, a_L, a_M, \dots$, son las actividades de A, B, ..., L, M, ..., tal como se presentan en la pila reversible. Si el cociente entre las actividades se representa mediante J_a , el cociente entre las actividades, la fórmula (1 - 23), se puede escribir:

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G^0 + RT \ln J_a \quad (1 - 24)$$

ΔG^0 es la variación de la energía libre que acompaña a la reacción que se produce en la pila cuando todas las sustancias actuantes están en sus estados estándar. En ese estado estándar, la F.E.M. de la pila es E^0 y el trabajo útil es $n\Phi E^0$. Por lo tanto:

$$- n\Phi E = - n\Phi E^0 + RT \ln J_a \quad (1 - 25)$$

de donde:

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\Phi} \ln J_a \quad (1 - 26)$$

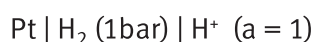
Esta expresión relaciona la F.E.M. de una pila con las actividades de las sustancias actuantes. E^0 es una constante para la reacción dada, variando sólo con la temperatura a 1 bar de presión.

7.12. Potenciales de electrodos reversibles

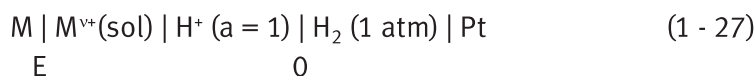
Hasta ahora, no se ha podido diseñar un experimento que permita determinar el potencial de un sólo electrodo. Sólo se pueden determinar diferencias de potenciales. Sin embargo, adjudicándole arbitrariamente un valor cero a un electrodo en determinadas condiciones, queda asignado un valor a cada electrodo individual. Por convención:

Se asigna arbitrariamente potencial de electrodo cero al potencial de un electrodo reversible del gas hidrógeno con el gas a 1 bar en equilibrio con una solución de iones hidrógeno de actividad unitaria.

Ese electrodo que se representa:

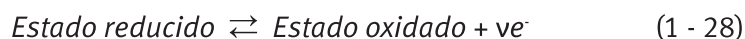


se llama *electrodo normal de hidrógeno*. Los potenciales de los demás electrodos que se determinan por interacción con él, se dice que están dados en la escala del hidrógeno. Para establecer el potencial de un electrodo cualquiera, por ejemplo $\text{M} \mid \text{M}^{v+}(\text{sol.})$, se lo combina con un electrodo normal de hidrógeno para formar la pila:

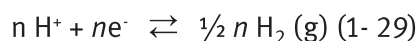


la F.E.M. de esta pila, o sea E , es igual al potencial del electrodo $\text{M} \mid \text{M}^{v+}(\text{sol})$ en la escala del hidrógeno.

Hemos dicho que el electrodo que se escribe a la izquierda representa al proceso de oxidación, es decir:



en este caso, el hidrógeno se reduce según la ecuación:



La reacción completa por el pasaje de v faraday será la suma de las (1- 28) y la (1- 29).



y la F.E.M. de la pila será:

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\Phi} \ln \frac{a_{\text{estado oxidado}} \times a_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}v}}{a_{\text{estado reducido}} \times a_{\text{H}^+}^v} \quad (1 - 30)$$

Como por la definición del electrodo normal de hidrógeno tanto la actividad del gas hidrógeno como la de los iones hidrógeno es unitaria, la (1 - 30) toma la forma:

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\Phi} \ln \frac{a_{\text{estado oxidado}} \times a_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}v}}{a_{\text{estado reducido}} \times a_{\text{H}^+}^v} \quad (1 - 31)$$

E recibe el nombre de *potencial de oxidación* del electrodo en cuestión y E^0 es el correspondiente *potencial de oxidación normal*, esto es, el potencial del electrodo cuando todas las sustancias actuantes están en sus estados normales de actividad unitaria. La palabra “oxidación” se emplea porque describe el proceso que ocurre en el electrodo.

De manera similar a la deducida para el potencial de oxidación, se puede deducir una expresión para el *potencial de reducción*.

Si la F.E.M. de una pila constituida combinando un electrodo dado con uno normal de hidrógeno es positiva, entonces la reacción en el interior de la pila ocurre espontáneamente. Pero puede ocurrir que la F.E.M. sea negativa, en ese caso la reacción que ocurre espontáneamente es la inversa y el hidrógeno gaseoso es el que se oxida dando iones H^+ . En la Tabla 1.3 se dan algunos valores de los potenciales normales de oxidación de distintos electrodos en la escala del hidrógeno.

Electrodo	Reacción	E^0 (volt)
$\text{Li} \text{Li}^+$	$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$	+ 3,00
$\text{K} \text{K}^+$	$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{e}^-$	+ 2,925
$\text{Rb} \text{Rb}^+$	$\text{Rb} \rightarrow \text{Rb}^+ + \text{e}^-$	+ 2,93
$\text{Cs} \text{Cs}^+$	$\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{e}^-$	+ 2,92
$\text{Ba} \text{Ba}^{2+}$	$\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 2,91
$\text{Sr} \text{Sr}^{2+}$	$\text{Sr} \rightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 2,89
$\text{Ca} \text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 2,87
$\text{Na} \text{Na}^+$	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	+ 2,714
$\text{La} \text{La}^{3+}$	$\text{La} \rightarrow \text{La}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 2,52
$\text{Ce} \text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 2,48
$\text{Mg} \text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 2,36
$\text{Pt} \text{H}^- \text{H}_2$	$2\text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{e}^-$	+ 2,25
$\text{Sc} \text{Sc}^{3+}$	$\text{Sc} \rightarrow \text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 2,09
$\text{U} \text{U}^{3+}$	$\text{U} \rightarrow \text{U}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 1,79
$\text{Al} \text{Al}^{3+}$	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 1,66

Electrodo	Reacción	E° (volt)
Ti Ti ²⁺	Ti → Ti ²⁺ + 2e ⁻	+ 1,63
Mn Mn ²⁺	Mn → Mn ²⁺ + 2e ⁻	+ 1,18
H ₂ H ₂ O	H ₂ + 2HO ⁻ → 2H ₂ O + 2e ⁻	+ 0,83
Zn Zn ²⁺	Zn → Zn ²⁺ + 2e ⁻	+ 0,77
Fe Fe ²⁺	Fe → Fe ²⁺ + 2e ⁻	+ 0,440
Ni Ni ²⁺	Ni → Ni ²⁺ + 2e ⁻	+ 0,250
Sn Sn ²⁺	Sn → Sn ²⁺ + 2e ⁻	+ 0,136
Pb Pb ²⁺	Pb → Pb ²⁺ + 2e ⁻	+ 0,126
Pt H ₂ 2H ⁺	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	0,000
Sn ²⁺ Sn ⁴⁺	Sn ²⁺ → Sn ⁴⁺ + 2e ⁻	- 0,150
Cu Cu ²⁺	Cu → Cu ²⁺ + 2e ⁻	- 0,337
MnO ₂ MnO ₄ ²⁻	MnO ₂ + 4 HO ⁻ → MnO ₄ ²⁻ + 2 H ₂ O + 2e ⁻	- 0,600
Fe ²⁺ Fe ³⁺	Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + e ⁻	- 0,771
Ag Ag ⁺	Ag → Ag ⁺ + e ⁻	- 0,799
Pt Hg ₂ ²⁺ Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺ → 2Hg ²⁺ + 2e ⁻	- 0,789
NO NO ₃ ⁻	No + 3 H ₂ O → NO ₃ ⁻ + 4 H ⁺ + 3e ⁻	- 0,960
Pt Br ⁻ ½Br ₂	Br ⁻ → ½ Br ₂ + e ⁻	- 1,0052
Pt Cl ⁻ ½Cl ₂	Cl ⁻ → ½ Cl ₂ + e ⁻	- 1,3595
Pt Br ₂ HBrO	Br ₂ + 2 H ₂ O → 2 HBrO + 2H ⁺ + 2e ⁻	- 1,600
H ₂ O H ₂ O ₂	2 H ₂ O → 2 H ₂ O ₂ + 2 H ⁺ + 2e ⁻	- 1,78
Pt F ⁻ ½F ₂	F ⁻ → ½ F ₂ + e ⁻	- 2,87

Tabla 1.3. Potenciales normales de oxidación a 25 °C en la escala del hidrógeno

Los respectivos potenciales de reducción se obtienen, simplemente, cambiando el signo del potencial de oxidación. De esta manera, teniendo tabulados los potenciales de oxidación de los electrodos puede calcularse la F.E.M. de cualquier pila que se forme con esos electrodos. Recordemos que la pila funcionará espontáneamente si su F.E.M. es mayor que cero.

Actividad Nº 3. Una pila cítrica.

Inserte un clavo de hierro y un alambre de cobre (desnudo) en dos lugares diferentes de un

limón. Mediante un voltímetro mida la diferencia de potencial entre los dos metales. Escriba las ecuaciones correspondientes a las hemirreacciones de oxidación y reducción. Compare los valores de la diferencia de potencial medidos con los que obtendría a partir de la serie electromotriz. Estime la resistencia interna de la pila cítrica.

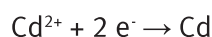
7.13. Fenómenos eléctricos en las interfases. Doble capa eléctrica.

Cuando se establece un campo eléctrico en una solución de electrolito, se producen variaciones de concentración debido tanto a la migración de los iones como a que los electrodos están cediendo o captando electrones. Como consecuencia, cuando se alcanza un régimen de corriente estacionario se forma una interfase en las proximidades de los electrodos que es considerada responsable de ciertos fenómenos eléctricos.

Consideremos, por ejemplo, al electrodo $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+}$. La transferencia de cargas de una fase a la otra puede ocurrir mediante la reacción de disolución del metal:



o, mediante la reacción de deposición:



La electrización de la interfase puede ocurrir también debido a la disociación de los componentes de la solución, con la consecuente adsorción de los iones sobre la superficie metálica. Debido a la interacción electrostática habrá cargas de signo opuesto en las proximidades de la superficie. Estas cargas de signo opuesto pueden localizarse sobre la fase metálica en forma de exceso o defecto de electrones, o en la solución en forma de iones. El conjunto de cargas presentes en la interfase se llama *doble capa eléctrica*. La presencia de la doble capa eléctrica provoca la existencia de un campo eléctrico en la interfase y, por lo tanto, una diferencia de potencial eléctrico entre ambas fases. Esa diferencia de potencial se opone al proceso que le dio origen (por ejemplo, la disolución del metal) alcanzándose así un estado estacionario.

Se han propuesto varias distribuciones de cargas que corresponden a diferentes valores de potencial. Una de ellas fue sugerida por H. von Helmholtz en 1879. Según este modelo, (Figura 1.6) una de las capas de carga está presente sobre la superficie del metal y corresponde a un exceso o defecto de electrones, la otra, presente en la solución de electrolito adyacente al metal, está formada por iones de igual carga, pero de signo opuesto.

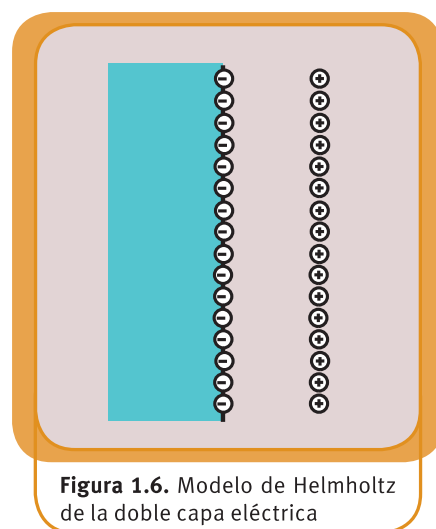


Figura 1.6. Modelo de Helmholtz de la doble capa eléctrica

De acuerdo con el modelo de Helmholtz, la doble capa eléctrica debería comportarse como un capacitor plano de caras paralelas. La capacidad de un capacitor de este tipo no debería variar con el potencial, pero determinaciones experimentales demostraron que la capacidad de la doble capa eléctrica no es constante sino que depende del potencial. Por ese motivo, el modelo en cuestión fue posteriormente modificado.

Guoy y Chapman en 1909, trabajando independientemente, dedujeron que los iones no pueden permanecer en posiciones fijas, ya que si bien el campo eléctrico tiende a orientarlos en una posición determinada, la agitación térmica tiende a distribuirlos uniformemente a través de toda la solución. Por lo tanto, debería alcanzarse una solución de compromiso entre estas dos tendencias cuyo resultado sería una *capa difusa* de iones en la fase líquida. En las proximidades del metal prevalecería la fuerza electrostática, la que disminuiría con la distancia. De esta manera, habría una alta concentración de iones con carga opuesta en las proximidades de la superficie metálica que iría disminuyendo a medida que la distancia a esa superficie aumenta hasta que, a partir de cierta distancia, la solución se hace perfectamente homogénea. Esta capa difusa de iones tiene cierta similitud con la atmósfera iónica de la teoría de Debye - Hückel, con la diferencia que presenta una distribución planar y no esférica (Figura 1.7).

Guoy y Chapman consideraron a los iones como cargas puntuales, que la concentración de los iones de la capa difusa sigue una distribución de Boltzmann. Utilizando consideraciones electrostáticas que aquí no detallaremos⁵, encontraron una expresión para la densidad de carga de la capa difusa que está más de acuerdo con los resultados experimentales.

Otto Stern, en 1924, abandonó la aproximación de cargas puntuales de Guoy y Chapman y consideró que debido al tamaño de los iones éstos no llegan nunca a la superficie sólida sino que permanecen a una cierta distancia de ella. Esa distancia caracteriza a un plano llamado *plano de mayor aproximación*. El modelo de Stern (Figura 1.8) divide a la doble capa eléctrica en dos partes: (a) una doble capa compacta comprendida entre la superficie sólida y el plano de mayor aproximación, en el cual los iones se encuentran en posiciones fijas, y (b) una doble capa difusa que se extiende desde el plano en cuestión hasta el interior de la solución dentro de la cual los iones se distribuyen de acuerdo con la teoría de Guoy y Chapman, extendiéndose alguna distancia en el interior de la fase líquida, siendo difusa en esta

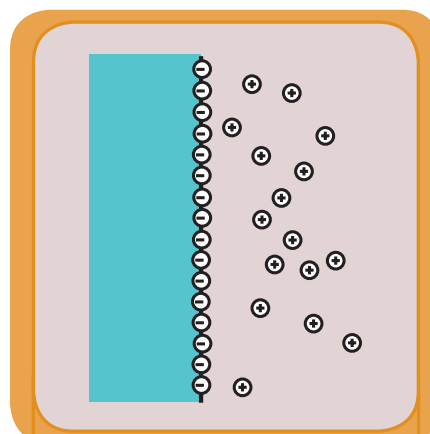


Figura 1.7. Modelo de Guoy y Chapman de la doble capa eléctrica (para simplificar la figura se omitieron los aniones)

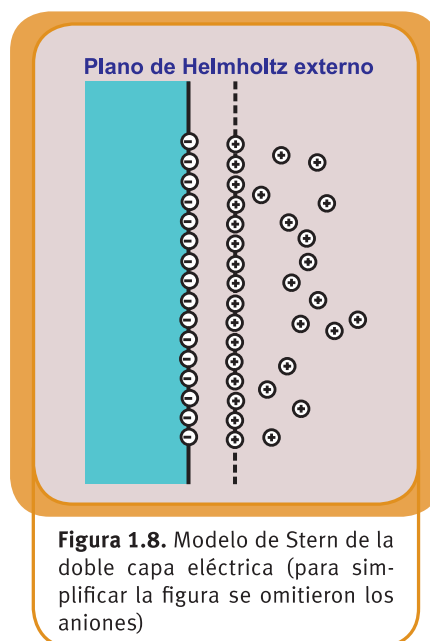


Figura 1.8. Modelo de Stern de la doble capa eléctrica (para simplificar la figura se omitieron los aniones)

⁵ Un desarrollo detallado de esta teoría puede verse en Delahay, P. Double Layer and electronic Kinetics. Interscience. Nueva York. N.Y. (1966).

región debido a que la agitación térmica permite un movimiento más libre de las partículas. Sin embargo, la distribución de iones positivos y negativos no es uniforme debido a que el campo electrostático en la superficie provocará una atracción preferente por los iones de signo opuesto.

El modelo de Stern es así una asociación entre el modelo de Helmholtz y el de Guoy y Chapman. El plano de mayor aproximación se llama *plano de Helmholtz externo*. Formalmente, este modelo es equivalente a dos capacitores conectados en serie, siendo su capacidad la equivalente a las que se obtienen por los modelos de Helmholtz y de Guoy y Chapman.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (1 - 32)$$

El resultado es una caída gradual de potencial en la masa del líquido donde la distribución de la carga es estacionaria.

La caída de potencial puede verificarse de dos formas que dependen de las características de las partículas disueltas que forman la porción exterior de la capa.

Tanto en el caso I como en el caso II, AC es la caída definida de potencial en la parte fija y CB es la variación gradual en la parte difusa de la doble capa. El potencial entre C y B se denomina *potencial electrocinético o zeta* (ζ).

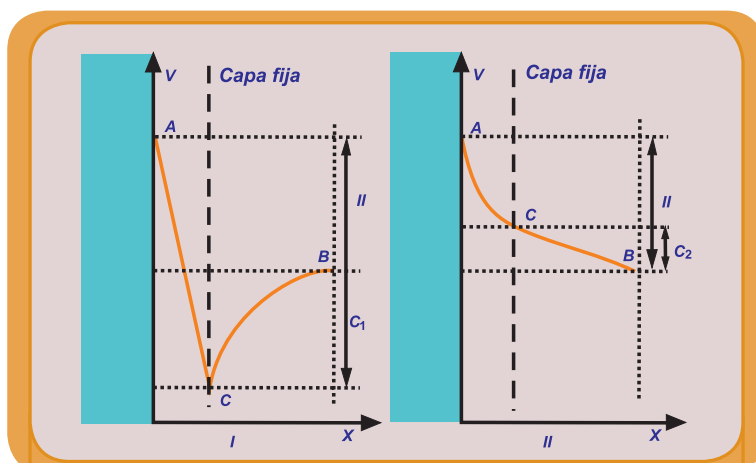


Figura 1.9. Curvas de caída de potencial según el modelo de Stern de la doble capa eléctrica

El modelo de Stern fue modificado por Grahame quien introdujo un segundo plano de mayor aproximación. Más cercano a la superficie se encuentra un plano formado por los aniones adsorbidos químicamente por el metal, llamado *plano interno de Helmholtz*. Algo más alejado, está el plano exterior de Helmholtz formado por los cationes hidratados y a partir de ese plano comienza la capa difusa.

En la figura 1.10 se representa el modelo de Grahame de la estructura de la inter-

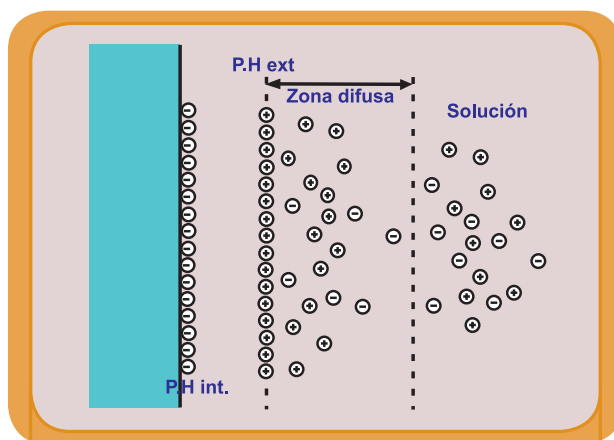


Figura 1.10. Representación esquemática de la estructura de la doble capa según Grahame. P.H. ext. Plano de Helmholtz externo. P.H. int. Plano de Helmholtz interno

fase sólido-líquido. Se ha omitido la representación de las moléculas de solvente, aunque estos juegan un rol importante en el fenómeno. En general los cationes son bastante más pequeños que los aniones y, debido a la estructura polar del agua, se encuentran solvatados en la solución acuosa. No ocurre lo mismo con los aniones, que son muy pocos los que se hidratan. Las moléculas de agua que rodean a los cationes impiden el acercamiento con los aniones y amortiguan la repulsión de cationes entre sí.

7.14. Electrólisis y polarización: tensión de descomposición

Cuando se tiene una pila reversible, la diferencia de potencial entre los electrodos puede calcularse a partir de los respectivos potenciales de electrodos, aplicando la ecuación de Nernst. Sin embargo, cuando se produce un proceso electrolítico, la fuerza electromotriz requerida para provocar una electrólisis continua difiere de la que correspondería a una pila reversible. El funcionamiento reversible de una pila se consigue compensando su F.E.M. con una F.E.M. externa hasta lograr que tan sólo un flujo de corriente imperceptible atraviese la pila, de manera que las reacciones en su interior se efectúen con extrema lentitud. Resulta obvio que en la casi totalidad de las aplicaciones de la electroquímica se verifican velocidades de reacción mucho mayores. En estos casos, cuando el dispositivo funciona como pila generadora de corriente o si está sufriendo una electrólisis debido a una fuente externa, opera en forma termodinámicamente irreversible. En consecuencia, la diferencia de potencial entre los bornes de una pila irreversible será menor que la correspondiente a su funcionamiento reversible, y para una electrólisis irreversible, el voltaje requerido será mayor que la diferencia entre sus potenciales de electrodo reversibles.

Se llama *voltaje de descomposición* de un electrolito a la *F.E.M. externa mínima que debe aplicarse entre los dos electrodos para producir una descomposición electrolítica continua*. La diferencia entre el voltaje de descomposición observado y el que es de esperar para una pila reversible se llama *voltaje de polarización*. Esta diferencia entre el voltaje de descomposición y el correspondiente a la pila reversible se debe a la doble capa eléctrica que, al obstaculizar la migración de los iones requiere una diferencia de potencial mayor para que las especies lleguen y carguen o descarguen los electrodos.

Experimentalmente, se observa que antes de que se alcance el voltaje de descomposición el aumento del voltaje produce una leve circulación de corriente. La intensidad de corriente que se registra antes de alcanzar el voltaje de descomposición se denomina *corriente de difusión* y proviene de la lenta difusión de los iones en la llamada *zona difusa* existente en las proximidades de cada electrodo.

Entre los factores que contribuyen a un aumento en el voltaje requerido para se produzca la electrólisis se suelen distinguir la llamada *polarización por concentración* y la llamada *sobretensión*. La polarización por concentración se debe a los gradientes de concentración en el seno de la solución electrolítica por acción de la diferencia de potencial entre los electrodos. La sobretensión se debe al retraso en tránsito de los electrones desde los electrodos

hacia los iones o viceversa. La sobretensión depende de la densidad de corriente.

Actividad N° 4.

Determinación del voltaje de descomposición de un electrolito

El voltaje de descomposición de un electrolito es la F.E.M. externa mínima que debe aplicarse entre los dos electrodos para producir una descomposición electrolítica continua.

Prepare una solución 0,5 N de HCl e introdúzcala en una cuba de electrólisis. Para medir el voltaje, conecte los electrodos a un dispositivo como el que ilustra la figura 1.11 (a).

Mediante la resistencia variable, aumente gradualmente la diferencia de potencial y registre la intensidad de corriente en función de la diferencia de potencial entre los electrodos. La intensidad de corriente es extremadamente baja hasta que se alcanza un cierto voltaje definido. Para ese valor, se observa el desprendimiento de burbujas gaseosas que evidencian una reacción electrolítica y la intensidad de corriente aumenta sensiblemente a medida que la diferencia de potencial aumenta.

Si representa gráficamente los valores de intensidad de corriente en función del voltaje, obtendrá una curva como la que ilustra la Figura 1 - 11(b).

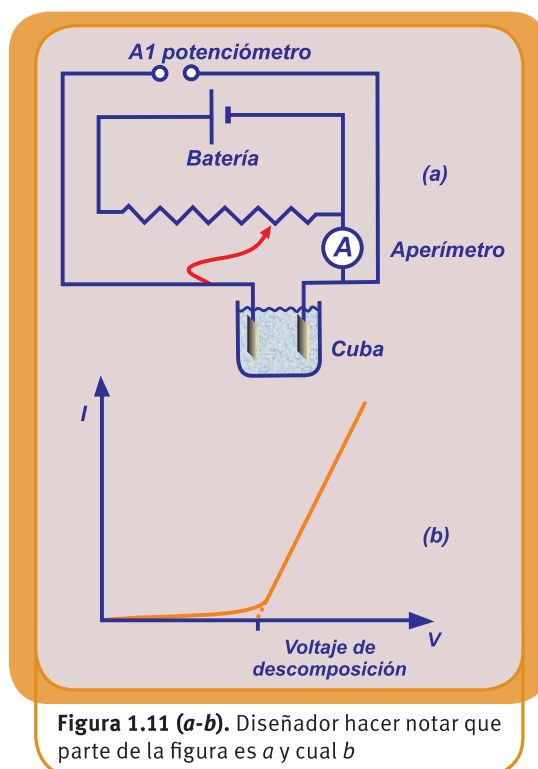


Figura 1.11 (a-b). Diseñador hacer notar que parte de la figura es a y cual b

El voltaje de polarización es tanto mayor cuanto mayor es la densidad de corriente. En 1908, J. Tafel propuso una ecuación que, de manera aproximada, vincula la sobretensión en un electrodo (w) con la densidad de corriente (I)

$$w = a + b \log I$$

Los valores de a y b son constantes para un electrodo dado en condiciones establecidas.

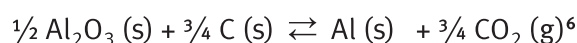
*Se pueden encontrar varios trabajos de laboratorio de electroquímica en:
http://chemmovies.unl.edu/chem_source_pdf/electrochem.pdf*

7.14.1. Obtención de aluminio por el proceso Hall - Héroult

Las plantas de producción de aluminio primario están localizadas por todo el mundo, por lo general, en áreas donde hay abundantes recursos de energía eléctrica barata.

Se requieren de dos a tres toneladas de bauxita para producir una tonelada de alúmina. Se necesitan aproximadamente dos toneladas de alúmina para producir una tonelada de aluminio.

El proceso industrial Hall-Héroult de obtención de aluminio consiste en la electrolización de alúmina (óxido de aluminio) disuelta en una mezcla de sales fundidas o baño electrolítico. El proceso puede representarse:



La alúmina funde a 2030 °C, por lo que llevarla al estado líquido insumiría una cantidad apreciable de energía. El hallazgo de Hall y de Héroult fue utilizar criolita fundida como medio para disolver la alúmina. La criolita funde a 1012 °C y los aditivos que se emplean provocan un descenso crioscópico que permite mantener la solución al estado líquido a temperaturas inferiores. En diversos procesos se han agregado a la criolita otros fundentes como el fluoruro de sodio (NaF), el fluoruro de calcio (CaF₂) y el fluoruro de aluminio (AlF₃). La adición de AlF₃ baja la temperatura de fusión del electrolito a unos 850 °C, lo que permitiría operar con hasta un 30% de alúmina. El NaCl reduce la temperatura de fusión a unos 700 °C, pero los problemas técnicos que ocasiona el agregado de esta sal hacen que sólo se utilice para poner en marcha rápidamente la cuba electrolítica.

Generalmente, en las distintas plantas se regulan las condiciones de la corriente y la composición para que el proceso se efectúe entre 940 y 960 °C.

El reactor donde se desarrolla el proceso, usualmente conocido como *celda* o *cuba de electrólisis*, es un recipiente de aproximadamente 4.5 m de ancho por 8.5 m de largo por 1.5 m de altura, conformado por carbón y material refractario, soportados externamente por una rígida estructura de acero. En dicho reactor, pueden distinguirse desde arriba hacia abajo cuatro elementos constitutivos bien diferenciados: ánodos de carbón (electrodo positivo); mezcla de sales fundidas; aluminio líquido y cátodos de carbón (electrodo negativo). En este sistema, la corriente eléctrica continua circula desde el ánodo hacia el cátodo. Al atravesar el baño electrolítico la corriente produce la descomposición de la alúmina disuelta dando lugar a la formación de aluminio metálico y oxígeno. El aluminio, así reducido, se deposita en el fondo de la cuba, mientras que el oxígeno generado consume el carbón de los ánodos produciendo dióxido de carbono.

Periódicamente, el aluminio obtenido en cada celda de electrólisis se extrae de la misma por succión. Para transportarlo se utilizan recipientes térmicamente aislados de 6 toneladas de capacidad. Estos recipientes se trasladan a la fundición próxima a las salas de electrólisis,

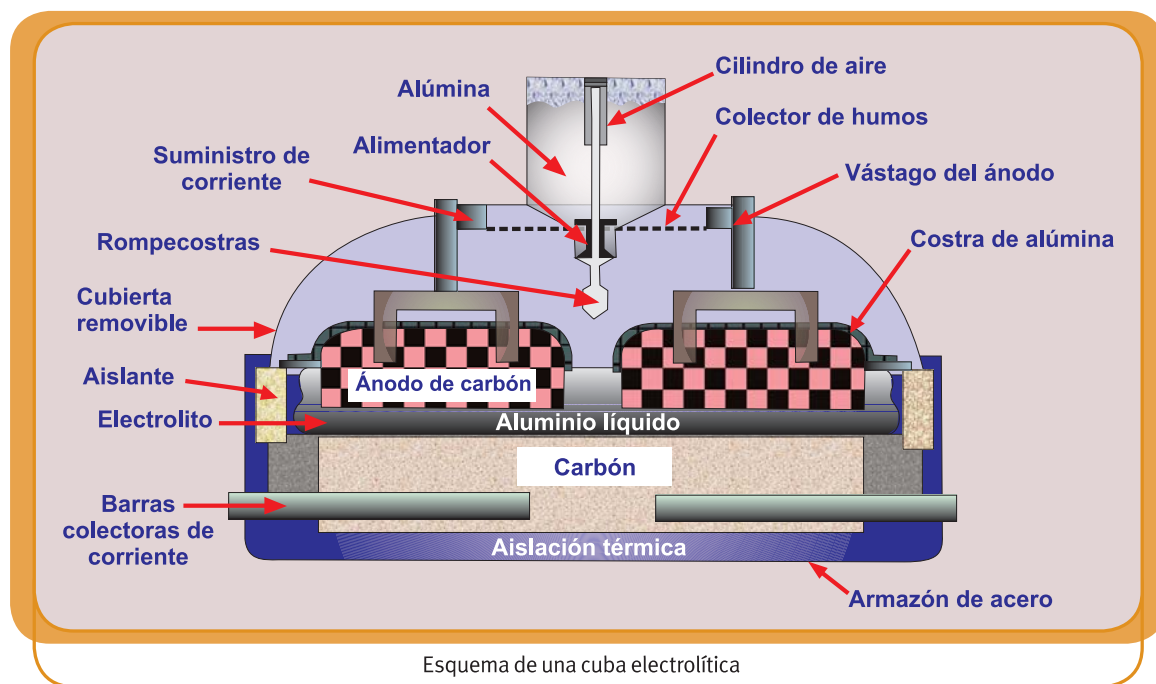
⁶ También pueden formarse pequeñas cantidades de CO según $\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4} \text{C} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Al} + \frac{1}{4} \text{CO}$, reacción indeseable porque consume el doble de carbono que cuando se forma CO₂.

donde el metal líquido se solidifica en diferentes aleaciones y formatos que constituyen los productos finales del proceso.

7.14.2. Las series de cubas en el proceso Hall-Hérout

Las cubas son organizadas en series dentro de la planta de producción de aluminio. Las series de cubas más modernas, tienden a tener las cubas colocadas “lado a lado” y la mayoría de las tareas de mantenimiento se llevan a cabo usando puentes grúas multiuso. Algunas tareas se debe realizar regularmente, como por ejemplo: el cambio de los ánodos, la remoción del producto terminado etc.

7.14.2.1 La cuba



Los electrodos de la celda electrolítica están formados por:

1. un bloque de carbono que se ha obtenido a partir de una mezcla de coque y brea. Este bloque actúa como ánodo (o electrodo positivo);
2. el cátodo (o electrodo negativo) que comprende un cajón de acero rectangular asentado sobre hormigón, que contiene un crisol carbonoso sobre el cual descansa el aluminio líquido.

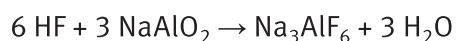
Entre el ánodo y el cátodo hay un espacio donde se encuentra el electrolito. Este se encuentra en estado líquido a 960 °C. A medida que transcurre la electrólisis, se le agrega la alúmina refinada que se disuelve, entonces, en el electrolito fundido.

Con el fin de mejorar el rendimiento de la corriente eléctrica se han desarrollado distintas variantes de cubas electrolíticas. Así, por ejemplo la empresa Reynolds Metal Company (actualmente fusionada con ALCOA) ha patentado, entre otras, la cuba P-19® que incluye: compensación de campo magnético, alimentación puntual de alúmina y sistema de control adaptativo. El sistema de alimentación de alúmina está compuesto por 4 alimentadores con su respectivos rompecostras, los cuales operan independientemente. La temperatura de operación de las celdas es de 960 °C, la adición de fluoruro de aluminio se realiza utilizando un alimentador localizado en el centro de la celda y el amperaje de operación es 162 KA. La frecuencia de trasegado del aluminio es cada 24 horas. Hydro Aluminium Inc. ha instalado en varias plantas la tecnología HAL-230 side by side®, en la que cada cuba tiene 5 alimentadores de alúmina y uno de fluoruro de aluminio, usa 26 ánodos, los cuales tienen una vida útil de 22 días. La producción diaria de la celda es 1,6 toneladas, la temperatura de operación es 960 °C y el amperaje de operación es 223 kA. El alimentador de fluoruro de aluminio está localizado en el centro de la celda. La frecuencia de trasegado es cada 24 horas. La alimentación de alúmina es controlada por un sistema de control adaptativo. CVG Venalum, desarrolló la tecnología V-350 side by side, que tiene 6 alimentadores de alúmina, uno de fluoruro de aluminio, y un sistema de control automático de alimentación. Cada celda usa 36 ánodos con una vida útil de 22 días y una producción de 2,5 toneladas diarias. La temperatura de operación es 958 °C, la adición de fluoruro se realiza con un alimentador localizado en el centro de la celda y el amperaje de operación es de 320 kA. La frecuencia de trasegado es cada 48 horas.

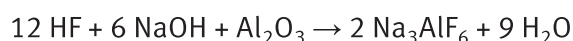
7.14.2.2. El electrolito

El electrolito usado es la criolita, Na_3AlF_6 , que es el mejor solvente para la alúmina. Para mejorar el rendimiento de las cubas, se agregan otros componentes como el fluoruro de aluminio y el fluoruro de calcio (utilizados para bajar el punto de solidificación del electrolito).

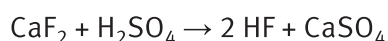
Si bien la criolita se encuentra en yacimientos de Groenlandia con un grado de pureza bastante aceptable, es una sustancia relativamente escasa para abastecer una producción mundial de aluminio 25 millones de toneladas. Por eso, se la obtiene sintéticamente por reacción de fluoruro de hidrógeno con aluminato de sodio obtenido en una de las etapas del proceso Bayer. La reacción puede representarse:



también se puede obtener por reacción del fluoruro de hidrógeno con hidróxido de sodio y óxido de aluminio:



El fluoruro de hidrógeno gaseoso para estas reacciones se obtiene a partir de espato flúor y ácido sulfúrico:



La criolita funde a 1012 °C pero el agregado de aditivos, como ser 5 - 7% de fluoruro de calcio, 5 - 7% de fluoruro de aluminio y 0,7% de fluoruro de litio provocan su descenso crioscópico, que permite operar al estado líquido entre 920 y 980 °C. El sistema forma un eutéctico a 960 °C cuando la concentración en peso de la alúmina es de 10,5%. La figura 1.12 ilustra el diagrama de fases del sistema criolita - alúmina con porcentajes de alúmina entre 0 y 18,5%.

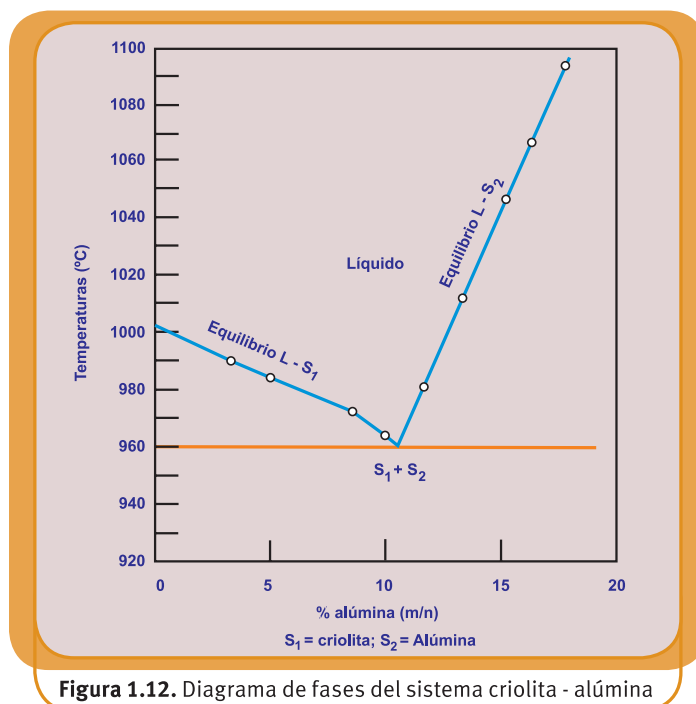


Figura 1.12. Diagrama de fases del sistema criolita - alúmina

7.14.2.3. El ánodo

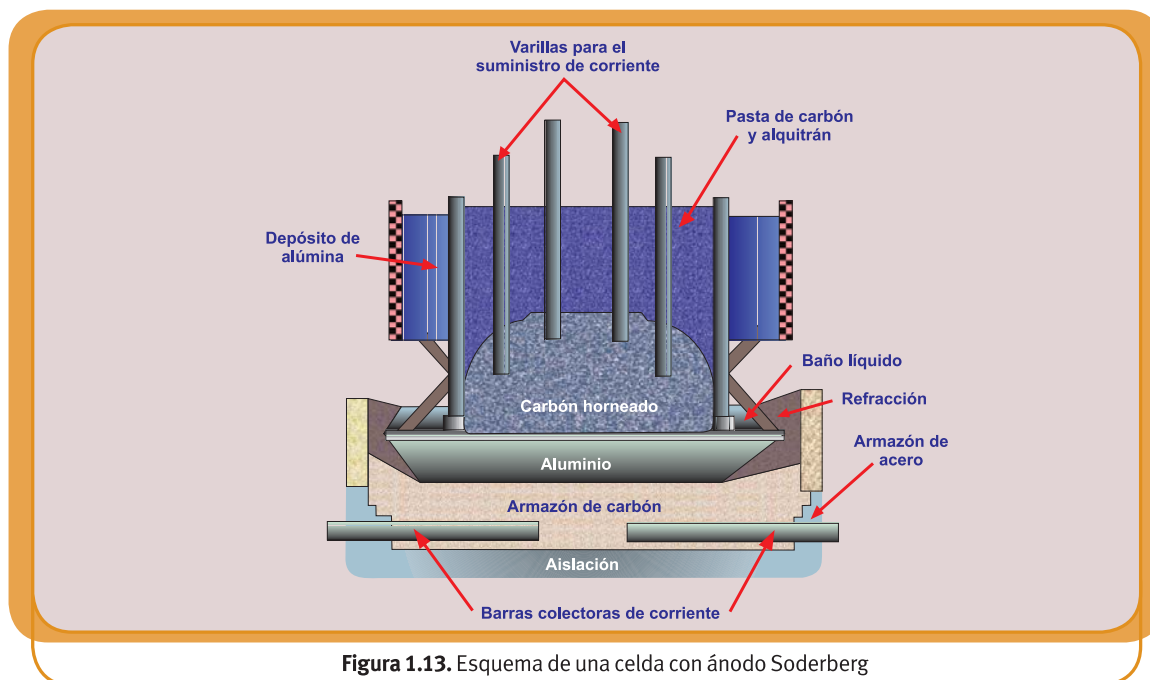
Los ánodos se diseñan para estar “colgados” sobre las cubas electrolíticas de modo de transportar la corriente eléctrica. Se elaboran a partir de una mezcla de coque y alquitrán de petróleo. El coque es triturado hasta una granulometría muy precisa y se mezcla con alquitrán para formar una pasta que es moldeada en compactadores vibratorios. Así, se obtienen los llamados “ánodos crudos” o “ánodos green”. Estos materiales son transferidos a hornos de gas o de fuel oil donde son calcinados durante varios días a alta temperatura (alrededor de los 1100 °C). Una vez horneados, los ánodos son fijados a vástagos de aluminio que permiten que cuelguen sobre las cubas electrolíticas.

Los ánodos se queman y deben ser reemplazados cuando se consumen hasta cierta altura, generalmente cada 20 - 22 días. Tanto los restos del ánodo como las varas de aluminio a las que están fijados se reciclan.

A partir de 1920, se comenzó a utilizar la llamada tecnología Soderberg. En esta tecnología una pasta formada por coque de petróleo pulverizado y alquitrán ingresa continuamente a una envoltura de acero calentada por el contacto con la celda electrolítica. A medida que atraviesa la envoltura, la mezcla se va horneando y sale como ánodo al entrar en contacto con el electrolito de la celda. La velocidad de flujo de la mezcla se regula de manera tal que el ánodo cocido que ingresa a la celda reemplaza continuamente al ánodo consumido por la formación de CO₂. Se han diseñado ánodos Soderberg verticales y horizontales.

Si bien esta tecnología disminuye el costo de la producción de ánodos, debido al aprovechamiento del calor de la celda electrolítica, presenta algunas desventajas respecto de los ánodos prehornados, especialmente en plantas que operan con intensidades de corriente muy altas. Así, por ejemplo, las celdas más eficientes que funcionan con ánodos prehornados consumen 13 kWh por kilogramo de aluminio, mientras que las mejores cel-

das con ánodos verticales Soderberg, -cuya resistividad es casi un 30% mayor y trabajan con densidades de corrientes menores ($0,65 - 0,9 \text{ A.cm}^{-2}$)- requieren 14 kWh por kilogramo de aluminio producido. Además, los ánodos Soderberg generan un porcentaje mayor de perfluorocarbonos que los ánodos prehorneados. Por todo esto, en la actualidad, sólo un 17 - 18% de la producción mundial de aluminio se realiza con esta tecnología y son muchas las plantas que la están cambiando por las celdas con ánodos precocidos.



7.14.2.3.1. El efecto anódico y la formación de PFC

Si las condiciones operativas no están bien reguladas, las celdas pueden producir pequeñas cantidades de perfluorocarbonos (PFC), especialmente tetrafluorometano (CF_4) y hexafluoroetano (C_2F_6) por reacción del fluoruro de aluminio con el carbono del ánodo. Estos PFC contribuyen marcadamente al “efecto invernadero”. La producción de estas sustancias contaminantes sólo ocurre durante el llamado *efecto anódico*, cuando la concentración de la alúmina en el baño electrolítico cae por debajo de cierto umbral.

Durante el efecto anódico, el voltaje de la celda trepa de 4,2 - 4,6 a más de 40 volt. Por eso, en las cubas electrolíticas modernas, los sistemas neumáticos de transporte y alimentación de alúmina son ejecutados mediante microprocesadores, los que se monitorean desde el control de la sala de cubas. De este modo se mantiene la concentración de la alúmina en el electrolito en un valor prácticamente constante. No obstante, siempre hay una pequeña producción de PFC que se estima entre 0,3 - 0,5 kg de CF_4 y 0,03 - 0,05 kg de C_2F_6 por tonelada de aluminio. Las proporciones de PFC son mayores en las cubas Soderberg debido a que, por la forma en que se producen, los ánodos no son tan homogéneos. El fluoruro de hidrógeno que puede formarse se separa por reacción con álcali y los materiales particulados son dirigidos a través de campanas que están sobre las cubas hacia precipitadores

electrostáticos o hacia dispositivos de “scrubbing seco”, donde los fluoruros se “fijan” a alúmina en polvo mediante una agitación intensa. Esta mezcla de fluoruros y alúmina va a un separador de polvos para recuperar la alúmina y reciclarla a la cuba. Lo que queda, libre de fluoruros, se ventea a la atmósfera.

7.14.2.4. El Cátodo

El cátodo consiste en un armazón de grafito que tiene incrustadas barras de acero que colectan la corriente eléctrica. Esta suerte de crisol de grafito está soportado por una estructura de acero. Entre el grafito y el armazón de acero hay material aislante eléctrico. Durante el proceso, el aluminio líquido funciona como cátodo. Generalmente, la vida útil de un cátodo es de 2.000 a 3.000 días.

7.14.3. El producto de la electrólisis

Diariamente, el aluminio líquido producido en las cubas es retirado de las mismas por succión y volcado a crisoles que admiten 6 y más toneladas de metal. Manteniendo una temperatura de 700 °C el aluminio líquido es llevado a la sección de colada.

Generalmente, la pureza del aluminio que ingresa a la sala de fundición es de 99,5 a 99,9%. Las impurezas más comunes son Fe, Si, Ti, V, y Mn, que en su mayor parte provienen del ánodo, pero también suelen provenir de las impurezas de la alúmina. En la sección de colada, el aluminio líquido se vierte en hornos de retención donde se le agregan metales como titanio, magnesio, hierro y cobre para preparar las aleaciones requeridas por los clientes. Cada horno de retención determina la colada de una forma específica: lingotes de 10 kg, 22 Kg y 680 Kg, cilindros para extrusión, planchones para laminación y metal líquido. Una vez que se completa el proceso, el aluminio está listo para la venta en los mercados nacionales e internacionales.



Figura 1.14.
Lingotes de aluminio de 680 kg (1500 lbs)

En http://www.alcoa.com/global/en/about_alcoa/dirt_video.asp se puede ver un video de 3 minutos sobre la obtención de aluminio de ALCOA, la empresa productora más grande del mundo de este metal.

7.14.4. El consumo de energía

Las entalpías estándar del Al_2O_3 y el CO_2 (g) son, respectivamente, - 1675,69 y - 393,52 kJ/mol. De modo que el calor estándar de reacción sería:

$$\Delta H^0 = (- 393,52 \times \frac{3}{4}) - (- 1675,69 \times \frac{1}{2}) = + 542,70 \text{ kJ/mol}$$

Es decir, si la reacción pudiese ocurrir en condiciones estándar, sería fuertemente endotérmica.

Las entropías molares estándar de Al_2O_3 , C, Al y CO_2 son, respectivamente, 50,92; 5,6; 28,27 y 213,79 J/(K mol). Por lo tanto, la entropía estándar de reacción sería:

$$\Delta S^0 = (28,27 + \frac{3}{4} \times 213,79) - (\frac{1}{2} 50,92 + \frac{3}{4} \times 5,6) = 158,95 \text{ J/(K mol)}$$

Entonces, la variación de energía libre estándar asociada a la producción de un mol de aluminio sería:

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= \Delta H^0 - T \Delta S^0 \\ &= 542,70 - 298,15 \times 158,95 / 1.000 \\ &= 495,31 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Lo que indica que, en las condiciones estándar, la reacción es fuertemente endergónica. Pero, en esas condiciones, hay una imposibilidad fáctica de hacer reaccionar dos sólidos.

Se han hecho los cálculos termodinámicos⁷ encontrándose que a temperatura de 960°C y en una solución al 10% de α -alúmina (33% de saturación) el potencial de reducción reversible ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Al} + 1,5 \text{ O}_2$) es de - 2,248 V, y el correspondiente a la oxidación del carbono ($\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$) es de + 1,026 V. De modo que, si el proceso fuese reversible, la electrólisis de la alúmina requeriría una diferencia de potencial de 1,222 V. En la práctica, se observan diversos sobrevoltajes anódicos y catódicos, polarizaciones por concentración anódica y catódica, corrientes parásitas, etc. que elevan el potencial a 4 - 4,1 V.

Desde su puesta en funcionamiento en 1889 hasta nuestros días, todos los esfuerzos en el proceso Hall - Héroult están destinados a la optimización del consumo de energía. De los 19 - 20 kWh por kilogramo de aluminio que se requerían a principios del siglo XX, el consumo de energía se ha reducido a 13 - 15 kWh/kg, con hasta un 95% de eficiencia en la corriente. Las meta propuesta por las principales fábricas del mundo consiste en llegar al 2020 con un rendimiento energético de 11 kWh/kg, para lo cual la mayoría de las investigaciones están orientadas hacia el logro de una disminución de la distancia entre cátodo y ánodo (que es la principal componente de la resistencia óhmica). También se estudia mejorar los sistemas de control de los efectos electromagnéticos y de la agitación del metal, lo que permitirá mejorar el sistema “just in time” de alimentación de alúmina.

⁷ Kvande, H. - Haupin, W. “Inert Anodes for Al Smelters: Energy Balances and Environmental Impact.” J.O.M. 53 5. pp. 29 - 33. May 2001.

Con el transcurso de los años se ha ido incrementado la intensidad de corriente. De los 5000 ampere con que trabajaban las celdas de fines del siglo XIX, hoy en día hay celdas que operan bajo intensidades de corriente del orden de los 500.000 A.

En la actualidad, el reemplazo promedio de los cátodos es de 2.000 a 3.000 días, lo que potencia la productividad reduciendo los costos de parada de la cuba.

Ya se usan cátodos que contienen TiB_2 combinados con ánodos inertes que suponen una mejora en la eficiencia de la corriente del orden del 22%, a la vez que reducen la emisión de CO_2 .

¿Sabía Ud. que ...

el costo de la electricidad es un factor tan dominante en la obtención de aluminio por electrólisis que supera los costos de transporte tanto del mineral como del producto terminado? Esto queda ilustrado por el proyecto de Alcoa de construir una planta de fundición de aluminio en Islandia, a miles de kilómetros de los yacimientos de su propiedad en Kwinana, Pinjarra y Wagerup, (Western Australia) y en Poços de Caldas, Brasil y a miles de kilómetros de los EE.UU., adonde será exportado. El gobierno de Islandia ha ratificado la propuesta de Alcoa en Islandia oriental y la construcción se está llevando a cabo. Se espera que el proyecto Fjardaal, traducido como “aluminio de los fiordos,” cueste u\$s 1.100 millones. Se espera que la planta de fundición de aluminio quede finalizada en el 2007. Tendrá una capacidad anual de 322.000 toneladas métricas.

La instalación primaria de producción de aluminio estará apoyada por la construcción de la Central Energética Karahnjukar de 500 MW por parte de la compañía nacional de energía. El Fjardabyggd Harbor Fund construirá un puerto en Mjoeyri para recibir los cargamentos de bauxita. La central es un diseño hidroeléctrico, que consiste de una represa principal de 190 metros de alto por 730 metros de ancho, dos presas de collado más pequeñas, y túneles de toma a ser pagados por Landsvikjun, la compañía nacional de energía. Una vez finalizado, el proyecto Fjardaal representará una de las mayores inversiones privadas en Islandia.

Si bien las celdas más modernas y eficientes logran reducir el consumo de energía eléctrica a valores próximos a los 13 kWh por kilogramo de aluminio, en el mundo existen muchas instalaciones que consumen mucha más energía, por lo que el consumo promedio global de la industria está alrededor de 14,2 kWh/kg. Si se toman en cuenta los consumos de energía debidos a la rectificación de la corriente y a los sistemas de control de emisiones, los valores son próximos a los 15,2 kWh/kg.

En la tabla 1.3 se ve el detalle, al año 2003, del consumo de energía por tonelada de aluminio producido. Se muestran los valores de la energía eléctrica usada para la electrólisis de los procesos Hall-Héroult, con los correspondientes debidos a la rectificación de AC en DC y todo otro consumo - incluyendo los de los equipos de control de polución - hasta el punto

en que el aluminio líquido es succionado de la celda. Excluye la energía consumida en la fundición y en la fabricación de ánodos.

Área 1 África	Área 2 América del Norte	Área 3 América Latina	Área 4/5 Asia	Área 6A Europa Occid.	Área 6B Europa Oriental	Promedio ponderado
14.321	15.529	15.359	15.413	15.139	14.782	15.202

Tabla 1.3. Energía eléctrica consumida por tonelada métrica de aluminio primario producido en el mundo durante el 2003. Fuente: International Aluminium Institute New Zealand House Haymarket. London SW1Y 4TE United Kingdom. 26 de Noviembre de 2004. (Los países que integran las áreas se detallan en la Tabla 1.1)

En la búsqueda de fuentes de energía eléctrica, los productores recurren siempre a las que, de acuerdo con las condiciones económicas imperantes al momento de la ejecución de la construcción de la planta, suministran energía más barata. Por ello, aún en plantas pertenecientes a la misma empresa se utiliza energía proveniente de distintas fuentes, hidroeléctrica, carbón, gas natural, etc. Más aún, con el objeto de asegurarse un suministro continuo y barato de energía eléctrica, hay productores que tienen todo o parte de control accionario de las centrales que los abastecen. Así, al año 2003, el 27,3% de la energía eléctrica usada en los procesos Hall-Héroult, es generada por los propios productores.

En la Tabla 1.4 se detallan las diversas fuentes de energía eléctrica que informan los productores.

Fuentes de energía eléctrica informada (gigawatt-hora)								
Fuente de energía	Área 1 África	Área 2 América del Norte	Área 3 América Latina	Área 4/5 Asia	Área 6A Europa Occid.	Área 6B Europa Oriental	Área 7 Oceanía	Porcentaje del total general
Hidroeléctrica	6.906	56.483	29.487	4.956	52.088	7.571	157.491	49,2
Carbón	19.878	20.747	0	17.518	17.732	26.171	102.046	33,1
Petróleo	0	7	0	2.145	965	2	3.119	1,0
Gas natural	82	286	1.404	22.119	7.124	0	31.015	10,1
Nuclear	404	436	0	0	0	0	14.331	4,7
Total	27.270	77.959	30.891	30.891	91.400	33.744	308.002	100,0

Tabla 1.4. Fuentes de energía eléctrica al año 2006. Fuente: International Aluminium Institute New Zealand House Haymarket. London SW1Y 4TE United Kingdom. 26 de mayo de 2008. (Los países que integran las áreas se detallan en la Tabla 1.1)

7.14.5. Productos comerciales

El aluminio para uso eléctrico no debe contener porcentajes elevados de impurezas que afecten sus propiedades eléctricas. Las impurezas de titanio, vanadio, manganeso y cromo reducen considerablemente la conductividad eléctrica del aluminio. Por eso, el aluminio destinado a la fabricación de conductores eléctricos se obtiene seleccionando el metal más puro disponible de las mejores celdas. Si aún así el porcentaje de impurezas es muy gran-

de, se añade boro, que precipita las impurezas como boruros insolubles los que tienen un efecto mínimo sobre la conductividad eléctrica.

Los estándares internacionales distinguen dos tipos de aluminio no aleado: “aluminio puro” (de 99,0 a 99,9% de Al) y aluminio de “alta pureza”(de, al menos 99,97% de Al) que se produce por una posterior refinación.

En la Tabla 1.5 se detallan las composiciones de ambos tipos de aluminio, según los estándares de la Aluminum Association.

Código	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Otros		Al (mín)
										c/u	Total	
1050	0,025	0,40	0,05	0,05	0,05	-----	-----	0,05	0,03	0,03		99,50
1060	0,025	0,35	0,05	0,03	0,03	-----	-----	0,05	0,03	0,03	-----	99,60
1100	0,095	Si + Fe	0,05 - 0,20	0,05	-----	-----	-----	0,10	-----	0,05	0,15	99,00
1145	0,055	Si + Fe	0,05	0,05	0,05	-----	-----	0,05	0,03	0,03	-----	99,45
1175	0,015	Si + Fe	0,10	0,02	0,02	-----	-----	0,04	0,02	0,02	-----	99,75
1200	1,00	Si + Fe	0,05	0,05	-----	-----	-----	0,10	0,05	0,05	0,15	99,00
1230	0,70	Si + Fe	0,10	0,05	0,05	-----	-----	0,10	0,03	0,03	-----	99,30
1235	0,65	Si + Fe	0,05	0,05	0,05	-----	-----	0,10	0,06	0,03	-----	99,35
1345	0,30	0,10	0,10	0,05	0,05	-----	-----	0,05	0,03	0,03	-----	99,45
1350	0,10	0,40	0,05	0,01	-----	0,01	-----	0,05	-----	0,03	0,10	99,50

Tabla 1.5. Composición (en % m/m) de los lingotes de aluminio no aleado. Fuente: tabla 6.2. de *Aluminium Standards & Data* (The Aluminum Association, 1997)

7.14.6. Aluminio de alta pureza

Para la mayoría de las aplicaciones la pureza del aluminio que proviene de las cubas (por ejemplo, hasta 99,9%) es adecuada. Cuando se requiere aluminio de alta pureza (como mínimo 99,97%) para propósitos especiales - como, por ejemplo, capacitores electrolíticos o conductores de alta tensión - el metal que viene de las cubas debe ser refinado mediante un proceso adicional.

El aluminio de alta pureza se produce mediante la llamada “electrólisis de tres capas” o “electrólisis en celdas Hoopes”. Estas celdas, a diferencia de las celdas del proceso Hall - Héroult, que tienen dos capas, operan con tres capas líquidas. La más baja, llamada “ánodo metal” recibe un aluminio primario a que se le ha adicionado alrededor de un 30% de cobre para incrementar su densidad hasta 3,4 - 3,7 g. cm⁻³. La segunda capa es el electrolito fundido de densidad 2,7 - 2,8 g.cm⁻³, y la capa superior es el aluminio de alta pureza a separar cuya densidad es de 2,3 g.cm⁻³. La celda tiene una cámara que mediante sifonado permite en manejo del ánodo metal. El aluminio producido mediante una electrólisis de este tipo

tiene una pureza del 99,99%. Se puede obtener aluminio de hasta 99,9999% (aluminio seis nueves) mediante operaciones de fusión por zonas. La fusión por zonas permite separar las impurezas en una zona fundida, que se mueve gradualmente de un extremo a otro de un lingote especialmente preparado.

El aluminio de 99,97 - 99,98% se obtiene en pequeñas cantidades mediante cristalización fraccionada en la que las impurezas que forman un eutéctico con el aluminio quedan concentradas en la fase líquida.

También se obtiene aluminio de 99,97 - 99,98% fundiendo, en proporciones adecuadas, aluminio de menor pureza con aluminio de pureza mayor.

7.14.7. Aleaciones de aluminio.

Hoy en día, más de la mitad de la producción de aluminio semielaborado corresponde a aleaciones. Los elementos más comunes que se le añaden al aluminio son (en orden alfabético): bismuto, boro, cinc, cobre, cromo, hierro, magnesio, manganeso, níquel, plomo, silicio, titanio y zirconio. De todos ellos, el más frecuente es el magnesio. En algunas aleaciones se agrega al aluminio dos o más elementos, por ejemplo, magnesio junto con silicio y manganeso. La tabla 1.6 muestra el sistema de designación de algunas aleaciones de aluminio empleadas por la Aluminum Association y el American National Standards Institute (ANSI).

Las aleaciones de aluminio pueden ser divididas principalmente en dos grupos: según el tipo de proceso en que son utilizadas: las aleaciones para trabajado mecánico (extrusión, forja, laminación, etc.); y las aleaciones de moldeo (colada de piezas). Además, ambos grupos contienen ciertas aleaciones que pueden endurecerse mediante tratamientos térmicos, y otras que no son susceptibles de endurecimiento al tratarlas térmicamente.

Aleaciones para trabajado mecánico	Series	Aleaciones para moldeo	Series
Al (mín 99,00 %)	1xxx	Al (mín 99,00 %)	1xx.x
Aleaciones agrupadas por los aleantes más frecuentes			
Cu	2xxx	Cu	2xx.x
Mn	3xxx	Mn	3xx.x
Si	4xxx	Si	4xx.x
Mg	5xxx	Mg	5xx.x
Mg + Si	6xxx	Mg + Si	6xx.x
Zn	7xxx	Zn	7xx.x
Otros elementos	8xxx	Otros elementos	8xx.x
Series no usadas	9xxx	Series no usadas	9xx.x

Tabla 1.6. Formas estándar de designación de aleaciones de aluminio

⁷ La llamada “carga crítica” representa la cantidad máxima de un determinado componente que puede ser aportado a un suelo, sin que se produzcan efectos nocivos.

En las designaciones para aleaciones para trabajado mecánico se usan 4 dígitos para identificar aluminio en bruto y aleaciones de aluminio en bruto. El primer dígito indica el principal aleante al aluminio. Las modificaciones hechas a la aleación original y los límites de impurezas se indican mediante el segundo dígito. En el caso de 1xxx, los últimos dos dígitos indican el porcentaje mínimo de aluminio. En los grupos 2xxx a 8xxx los últimos dos dígitos sirven para identificar los demás aleantes individuales. Para aleaciones experimentales se le añade una X al número de 4 dígitos (por ejemplo, X2037). Cuando la aleación deja de ser experimental, para ser comercializada regularmente, se elimina el prefijo X.

En el caso de las aleaciones para moldeo, el sistema de designación es similar al empleado para aleaciones para trabajado mecánico. El primer dígito indica el elemento principal. El segundo y el tercer dígito indican la pureza. El dígito después del punto indica la forma del producto (planchón o lingote, etc). Las modificaciones a la aleación original se indican mediante una letra mayúscula antes de la designación numérica (A356.0 o B413.0)

7.14.8. Aluminio laminado, moldeado y extruido

El aluminio puede ser laminado en chapas, laminados finos y “foil” hasta espesores menores al del cabello humano. El proceso de laminación cambia las características del metal, haciéndolo menos frágil y más dúctil.

El aluminio se procesa en primera instancia en laminadores *en caliente* para luego ser transferido a laminadores *en frío*. En el proceso de laminación en caliente, el lingote o placa de aluminio es calentado hasta unos 500 °C y pasado repetidas veces por este primer tipo de laminadores. Este proceso reduce gradualmente el espesor del lingote hasta unos 6mm. Una vez finalizado el laminado en caliente, el aluminio se enfría y se transporta a los laminadores en frío para su posterior tratamiento.

Hay una gran diversidad de laminadores en frío. Grande también es la gama de productos que se obtienen, que llegan hasta espesores de 0.05mm. En general, el tipo de producto depende de la aleación utilizada, el proceso de deformación vía laminación y el tratamiento térmico aplicado al producto, ajustando así sus propiedades mecánicas y físicas.

Los productos de los procesos de laminación pueden ser agrupados en grandes categorías: laminados finos y laminados gruesos. Entre los primeros, se puede distinguir el “foil” del resto de los laminados finos. El foil tiene un espesor menor a los 0.2mm y, por lo general, se usa en la industria de packaging en envases o coberturas. También se lo utiliza en aplicaciones eléctricas, y como componente de aislamientos térmicos. El resto de los laminados finos, con espesores entre 0.2mm y 6mm, se aplican de manera muy diversa en el sector de la construcción, por ejemplo, en revestimientos o en techos. También tienen como destino el sector de transporte: paneles laterales y estructuras de automotores, barcos y aviones. Los laminados gruesos tienen un espesor superior a los 6mm. Se usan en estructuras de aviones, vehículos militares y componentes estructurales de puentes y edificios.

Los productos fundidos y moldeados tienen una amplia variedad de aplicaciones:

- componentes livianos para vehículos, aeronaves, barcos y naves espaciales;
- componentes de máquinas productivas en las que el peso reducido y la resistencia a la corrosión son condiciones indispensables;
- bienes de alta tecnología para la oficina y el hogar.

Se reconocen dos métodos básicos de fundición: moldeo en arena y moldeo en coquilla (molde permanente).

Los productos extruidos de aluminio, conocidos como "perfiles", son confeccionados a partir de cilindros de aluminio llamados barrotes. Los barrotes se encuentran disponibles en variados tamaños, aleaciones, tratamientos térmicos y dimensiones, dependiendo de los requerimientos del usuario.

El proceso de extrusión se caracteriza por hacer pasar a presión el aluminio a través de una matriz para obtener el perfil deseado. Esto es posible tras haber calentado los barrotes a utilizar a una temperatura cercana a los 450 - 500 °C y haberles aplicado una presión de 500 a 700 MPa . El metal precalentado es impulsado dentro de la prensa y forzado a salir por la matriz, obteniéndose así, el perfil extruido.

El proceso de extrusión lleva la temperatura de las prensas a unos 500 °C y la temperatura de salida es cuidadosamente controlada para conservar las propiedades mecánicas, una alta calidad en la superficie de los productos terminados y una elevada productividad.

Los productos extruidos son vastamente utilizados en el sector de la construcción, particularmente en ventanas y marcos de puertas, en casas prefabricadas y estructuras de edificios, en techos y cortinas. También son utilizados en automotores, trenes y aviones y en el sector de la náutica

7.14.9. Aluminio anodizado

Por la mera exposición al aire, el aluminio se recubre de una delgadísima capa de óxido de aluminio que se adhiere con bastante firmeza a la superficie del metal y que impide que la oxidación continúe. En la jerga metalúrgica se dice que el metal “se pasiva”. La película de óxido de aluminio suele ser de alrededor de 0,01 μ de espesor y puede ser removida por alguna sustancia ácida o alcalina, o por frotación con un material abrasivo. Mediante procedimientos químicos y electrolíticos se pueden obtener, artificialmente, películas de óxido mucho más gruesas, más protectoras y de características distintas a las de la capa natural. Uno de esos procedimientos es la “oxidación anódica” del aluminio consistente en electrolizar una solución acuosa débilmente acidulada con H_2SO_4 empleando un cátodo inerte (como níquel o platino) y como ánodo el objeto de aluminio a tratar. Cuando se trata de decorar o proteger al objeto de aluminio la electrólisis se realiza de manera de formar una

capa de óxido de 10 - 30 μ de espesor. El objeto así tratado se dice que está “anodinado”. Si lo que se desea es un endurecimiento del objeto, se regulan las condiciones de la electrólisis para que se forme una capa de óxido de un espesor superior a los 100 μ . En algunos casos, se agregan colorantes orgánicos o pigmentos minerales al baño electrolítico para que el aluminio anodinado tome coloración.

No sólo se puede anodizar el aluminio puro sino también sus aleaciones, excepto las de cobre ya que este metal tiende a disolverse.

7.14.10. Volúmenes de producción de aluminio por procesos Hall - Heróult

Producción de aluminio primario informada (miles de toneladas métricas).										
Período	Área 1 África	Área 2 América del Norte	Área 3 América Latina	Área 4/5 Asia	Área 6A Europa Occid.	Área 6B Europa Oriental	Área 7 Oceanía	China	Total	Promedio diario
2001	1.369	5.222	1.991	2.234	3.885	3.728	2.122		20.551	56,3
2002	1.372	5.413	2.230	2.261	3.928	3.825	2.170		21.199	58,1
2003	1.428	5.495	2.275	2.475	4.068	3.996	2.198		21.935	60,1
2004	1.711	5.110	2.356	2.735	4.295	4.139	2.246	6.689	29.281	80,2
2005	1.753	5.382	2.391	3.139	4.352	4.194	2.252	7.806	31.269	85,7
2006	1.864	5.333	2.493	3.493	4.182	4.230	2.274	9.349	33.218	88,3
2007	1.815	5.333	2.558	3.717	4.305	4.460	2.315	12.559	37.371	102,4

Tabla 1.7. Producción mundial de aluminio informada a I.A.I. por los productores (sólo se incluye a China a partir de 2004). Fuente: International Aluminium Institute New Zealand House Haymarket London SW1Y 4TE. 21 de julio de 2008

7.14.11. Inventarios de aluminio

Inventarios de aluminio informados por los productores (en miles de toneladas métricas)								
Tipos de Inventarios	A finales de	Área 1 África	Área 2 América del Norte	Área 3 América Latina	Área 4/5 Asia	Área 6A/ 6B Europa	Área 7 Oceanía	Total
Bruto	Abril 2004	18	441	115	196	703	97	1,570
	Mayo 2004	11	466	111	198	858	95	1,739
	Junio 2004	21	468	85	201	777	88	1,640
	Julio 2004	18	459	102	207	780	101	1,667
	Agosto 2004	15	460	110	211	820	94	1,710
	Setiembre 2004	30	441	108	192	794	93	1,658
	Octubre 2004	20	442	129	225	789	96	1,701
	Noviembre 2004	30	455	121	203	774	94	1,677
	Diciembre 2004	48	466	109	196	863	106	1,788

Inventarios de aluminio informados por los productores (en miles de toneladas métricas)								
Tipos de Inventarios	A finales de	Área 1 África	Área 2 América del Norte	Área 3 América Latina	Área 4/5 Asia	Área 6A/ 6B Europa	Área 7 Oceanía	Total
Bruto	Enero 2005	31	498	117	218	866	124	1,854
	Febrero 2005	35	466*	108	212	828	122	1,771*
	Marzo 2005	25	476*	121*	217	874	116	1,829*
	Abril 2005	39	484	113	176	806	120	1,738
Total	Abril 2004	37	900	194	303	1.357	125	2.916
	Mayo 2004	30	923	194	303	1.520	122	3.092
	Junio 2004	39	919	163	303	1.438	114	2.976
	Julio 2004	37	896	173	314	1.456	128	3.004
	Agosto 2004	36	893	186	326	1.520	122	3.083
	Setiembre 2004	52	863	182	304	1.478	120	2.999
	Octubre 2004	40	869	208	344	1.473	124	3.058
	Noviembre 2004	52	876	201	324	1.464	122	3.039
	Diciembre 2004	69	899	192	320	1.567	135	3.182
	Enero 2005	54	915	198	339	1.569	149	3.224
	Febrero 2005	58	907*	190	337	1.532	144*	3.168*
	Marzo 2005	47	936*	208	329*	1.589	141	3.250*
	Abril 2005	65	944	200	289	1.520	145	3.163

Tabla 1.8. Inventarios de aluminio. (no incluye a China) Fuente: International Aluminium Institute New Zealand House Haymarket. London SW1Y 4TE United Kingdom. 31 de agosto de 2005 (los países que integran las áreas se detallan en la Tabla 1.1)

7.14.12. La producción de aluminio primario en la Argentina

La producción de aluminio primario en la Argentina se inició a comienzos de la década del '70, dentro de un programa público-privado de desarrollo de la industria del aluminio. A propósito de ese programa se creó la empresa ALUAR S.A.

La planta de aluminio primario se instaló en la ciudad de Puerto Madryn, en la Provincia del Chubut, 1.400 Km al sur de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y la capacidad productiva inicial se estableció en 140.000 toneladas anuales.

En forma simultánea a la construcción de la planta de aluminio primario se llevaron a cabo otras obras:

- en Puerto Madryn un puerto de aguas profundas, cuyo objetivo inicial fue facilitar la importación de materias primas para la producción, así como la exportación de metal producido;

- en Trevelin, a 500 Km al oeste de Puerto Madryn, sobre la Cordillera de los Andes, la Central Hidroeléctrica Futaleufú, para abastecer de energía eléctrica a la planta de aluminio.

Este conjunto de emprendimientos constituyó un importante polo de desarrollo regional en la Provincia del Chubut. En efecto, la ciudad de Puerto Madryn, con sólo 4.000 habitantes a comienzos de los '70, supera en la actualidad los 65.000 habitantes.

A meses de la puesta en marcha, en 1974, de la fábrica de aluminio primario, Aluar comenzó a abastecer totalmente la demanda doméstica de aluminio primario. Desde el inicio de sus operaciones y con el objetivo de mejorar su posición competitiva, Aluar procuró y alcanzó mejoras productivas de forma permanente y gradual.

El mercado local de productos elaborados de aluminio estuvo liderado durante muchos años por Kicsa (del Grupo Aluar) y por Camea (una empresa de la multinacional canadiense Alcan). En 1993 ambos líderes se fusionaron para formar C&K Aluminio S.A., participando en partes iguales en la nueva sociedad. En 1996 Aluar adquirió la totalidad de las acciones de C&K, constituyendo así la División Elaborados de la empresa.

Hacia el año 1998, las instalaciones para solidificación del aluminio líquido en Puerto Madryn fueron ampliadas mediante la compra, y posterior fusión por absorción, de la empresa Refinería Metales Uboldi, próxima a la planta de aluminio primario. Adicionalmente, se realizaron inversiones de actualización tecnológica y ampliación productiva en la empresa así adquirida.

En 1999 con la puesta en marcha de nuevas instalaciones se verificó un salto en sus economías de escala, ampliando un 40% su capacidad productiva de aluminio primario. Las obras requirieron una inversión superior a los 340 millones de dólares. Esta ampliación respondió a una estrategia de reducción del costo de producción y continua actualización tecnológica. En la actualidad, la producción de la planta de aluminio en Puerto Madryn supera las 275.000 toneladas anuales, destinándose a mercados externos cerca del 75% de la misma.

Actualmente, la planta productora de aluminio primario consta de 6 salas que albergan en total 544 cubas electrolíticas. El consumo de energía eléctrica es de, aproximadamente, 3.980.000 MWh anuales, equivalente al consumo medio anual de una ciudad de un millón de habitantes. La energía es provista por la Central Hidroeléctrica Futaleufú con una capacidad instalada de 472 MW, una generación media anual de 2.600.000 MWh, una central térmica de ciclo combinado de 120 MW de potencia y seis turbinas de gas con una potencia total de 164 MW.

Además de aluminio primario, Aluar produce unas 35.000 toneladas de aluminio elaborado: perfiles, barras, tubos, laminados gruesos y foil en su planta de Abasto (Provincia de Buenos Aires).

Para obtener información detallada de las actividades industriales y comerciales de Aluar S.A.C.I. se puede consultar: www.aluar.com.ar

7.14.13. Reciclaje del aluminio

El costo de producir aluminio a partir del mineral es muy alto, por lo que resulta muy atractivo el reciclaje. La energía necesaria para reciclar - por ejemplo, latas de bebidas - es sólo de alrededor del 5% de la requerida para producir una cantidad equivalente de metal a partir del mineral. La energía ahorrada al reciclar una tonelada de aluminio es suficiente para proveer energía a una casa de tamaño promedio durante 10 años. El aluminio producido a partir de chatarra, se denomina “aluminio secundario”.

La industria del reciclado del aluminio comenzó a desarrollarse al finalizar la Segunda Guerra Mundial. La expansión de la industria automotriz generaba chatarra de hierro y aluminio a partir de los automóviles fuera de uso lo que contribuyó al mejoramiento de la tecnología del reciclado. Pero experimentó una formidable expansión a partir de la década de 1970 en que comenzaron a reciclarse las latas de bebidas. A partir de entonces, y alentada por las políticas gubernamentales, la producción de aluminio secundario ha crecido constantemente. Así en el 2002, se reciclaron alrededor de 53 millones de latas de bebidas sólo en los Estados Unidos.

Los desechos de aluminio a reciclar reciben el nombre de “scrap” y se clasifican según recortes o residuos de la fabricación de piezas nuevas de aluminio, del desguace de automóviles u otros objetos viejos o de las latas de bebidas.

Las tecnologías modernas tienden a reciclar material según su origen, así las fundiciones de las plantas de extrusión recuperan scrap proveniente de aluminio extruido. Los productores de latas de bebidas usan “scrap UBC” (used beverage cans), etc.

En el reciclado de las latas, las principales etapas del proceso son:

- “*deballer*”, operación mecánica para desembalar las latas de aluminio prensadas;
- “*shreding*”, operación mecánica de picar latas, reduciéndolas a pequeñas dimensiones (10x40/70mm);
- “*decoating*”, los fragmentos de las latas pasan por un horno continuo para quemar la capa de barniz y tinta. Los compuestos volátiles son incinerados;
- *refundición*, los trozos del aluminio son fundidos en hornos rotativos o en hornos de inducción.

El rendimiento del proceso es del 88 - 90%, o sea por cada tonelada de latas se obtienen 880 kg de lingote de aluminio.

Aluminio recuperado como	Toneladas métricas
Fundición de aleaciones	415.717
Aleaciones en bruto	2.159.626
Total	.575.3432

Tabla 1.9. Aluminio recuperado a partir de chatarra durante el año 2003. Fuente: International Aluminium Institute New Zealand House Haymarket London SW1Y 4TE. 20 de septiembre de 2004

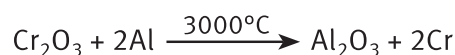
7.14.14. Usos y aplicaciones del aluminio

Los principales usos del aluminio laminado en caliente se encuentran en la industria aeronáutica y en la fabricación de utensilios domésticos. Los laminados finos se usan en el envasado de diversos productos, en la industria de la construcción - ya sea como membranas o como revestimientos- etc. El aluminio extruido se emplea en la construcción de marcos de puertas y ventanas. El aluminio moldeado, en la industria automotriz.

Otra aplicación importante del aluminio es la fabricación de cables de alta tensión. El aluminio combina una buena conductividad eléctrica con una densidad que es una tercera parte de la densidad del cobre.

Actividad N° 5: Aluminotermia

Una de las maneras de comprobar el carácter fuertemente reductor del aluminio es mediante el llamado proceso Goldschmidt de aluminotermia consistente en reducir óxidos de metales de transición mediante aluminio en polvo. En esta actividad se obtendrá cromo según la reacción:

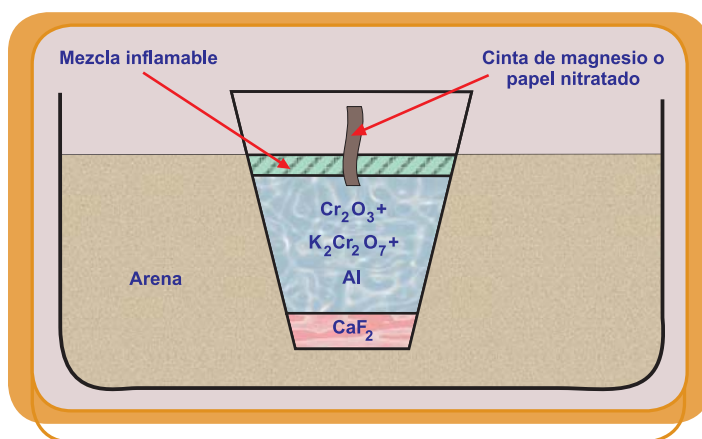


Técnica:

En un crisol de tierra refractaria de unos 10 cm de alto se introducen 10 gramos de fluoruro de calcio en polvo. Sobre el fluoruro de calcio se agrega una mezcla formada por 17,5 g de óxido de cromo (III), 12,5 g de dicromato de potasio y 20 g de aluminio en polvo (finísimo). La mezcla se cubre con una delgada capa de material inflamable formada por 5 g de aluminio en polvo y 15 g de peróxido de sodio. Se inserta en la mezcla una cinta de magnesio o una tira de papel nitrado seco (preparado mediante la impregnación de papel de filtro con solución de KNO_3 al 10%).

El crisol se coloca en un baño de arena y se dispone el conjunto de modo que las chispas que eventualmente se desprendan no causen daño en un radio de 1 m. Se retira de los alrededores todo material inflamable, se resguardan los ojos con gafas y, mediante una cerilla, se enciende la cinta de magnesio (o la tira de papel nitrado).

Según la forma y dimensiones del crisol, podría ocurrir que sólo arda la mezcla inflamable sin que se inicie la combustión en el resto de la masa. En este caso se repite la operación agregando el doble de mezcla inflamable.



La reducción del óxido de cromo por el aluminio es fuertemente exotérmica al punto que la temperatura en el crisol puede alcanzar los 3000 °C.

Una vez completada la reacción, se deja enfriar el crisol y se lo rompe para separar el régulo de cromo de la ganga. Luego se pesa el régulo de cromo y se calcula el rendimiento.

Para identificar el cromo, se disuelve el régulo en ácido clorhídrico y se efectúan las siguientes reacciones: **a)** con solución de NaOH **b)** con solución de NaOH y unos gramos de peróxido de sodio. A la solución amarilla que se obtiene se le agregan unas gotas de solución de cloruro de bario.

7.14.15. Aspectos ambientales derivados de la producción de aluminio

La fabricación de aluminio produce varios efectos ambientales no deseados. Los más importantes son la emisión de CO_2 y la formación de perfluorocarbonos. Por la naturaleza misma del proceso, cada mol de aluminio producido por electrólisis genera, teóricamente, $\frac{3}{4}$ de mol de CO_2 . A estas cantidades hay que sumarle las emisiones de contaminantes que se producen en el proceso de fabricación de los ánodos y en los tratamientos posteriores a la electrólisis. Además, como casi el 50% de la fabricación del aluminio usa electricidad generada por centrales térmicas debe computarse también el CO_2 producido en la generación eléctrica. La organización que agrupa al 89% de los productores, el International Aluminium Institute, ha estimado, cautelosamente, que en la electrólisis, con un consumo de 15,95 kWh por tonelada de aluminio líquido, se producen 1,6 toneladas de CO_2 por tonelada de aluminio y 5,8 toneladas métricas de CO_2 por tonelada de aluminio debido al combustible empleado en las centrales térmicas.

En cuanto a las emisiones de perfluorocarbonos (PFC) el I.A.I. calculó 0,30 kg de tetrafluorometano y 0,03 kg de hexafluoroetano por tonelada métrica de aluminio. Aplicando los valores de la Tabla de factores potenciales de calentamiento global recomendada por la Comisión Intergubernamental sobre el Cambio Climático de las Naciones Unidas ($1 \text{ kg CF}_4 \equiv 6500 \text{ kg CO}_2$; $1 \text{ kg C}_2\text{F}_6 \equiv 9200 \text{ kg CO}_2$) las emisiones de PFC generan un equivalente de 2,23 toneladas de CO_2 por tonelada de aluminio primario.

Aún con estos cálculos conservadores, estimando la producción mundial por electrólisis en 25 millones de toneladas/año y considerando que el 47% de la electricidad es suministrada por centrales térmicas, la contaminación ambiental generada por los procesos Hall-Héroult es equivalente a casi 164 millones de toneladas de CO_2 por año. Por otra parte, las organizaciones ecologistas sostienen que la polución generada por estos procesos ronda las 8 toneladas de CO_2 /tonelada de aluminio, lo que elevaría la cifra a unas 200 millones de toneladas de CO_2 /año.

Conservadores o exagerados, los distintos cálculos han puesto en evidencia no sólo el problema sino la necesidad de resolverlo o, al menos, paliarlo. Esto ha sido tratado en diversos ámbitos internacionales. En 1992, se firmó el Convenio Marco de las Naciones Unidas

sobre Cambio Climático y en 1997, los representantes de más de 150 países suscribieron el Protocolo de Kyoto proponiendo disminuciones obligatorias en las emisiones de gases de invernadero por parte de los 39 países más industrializados.

La Iniciativa mundial de desarrollo sostenible del aluminio, publicada por el I.A.I. aborda los asuntos de sustentabilidad de la industria del aluminio en una escala internacional. El informe destaca los objetivos comunes que la industria del aluminio aspira alcanzar:

- reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero de los compuestos perfluor-carbonados (PFC) por tonelada de aluminio producido en 80% para la industria en su conjunto para el 2010 en relación con 1990;
- reducción de las emisiones de fluoruros por tonelada de aluminio producido en un mínimo del 33 % para la industria en su conjunto para el año 2010, en comparación con las cifras de 1990. La meta a cumplir se revisará en el año 2006;
- reducción del 10% del consumo de la energía de fundición de la industria para el 2010 en relación con 1990;
- para el año 2010, el 95 % de todas las fábricas miembros del International Aluminium Institute (IAI) implementarán Sistemas de Gestión para el Medio Ambiente (incluyendo normas ISO 14000 o certificaciones equivalentes) y para la Salud y la Seguridad;
- control del rendimiento global del reciclado y uso de los datos para establecer objetivos voluntarios. Se desarrollará un programa de acción global para alentar un incremento en el volumen de metal de aluminio recuperado de la chatarra;
- supervisión anual de los cargamentos de aluminio destinado al sector transporte para rastrear la contribución del aluminio (debido a su baja densidad) a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero del transporte carretero, ferroviario y marítimo.

Los temas ambientales asociados con la producción de aluminio entran en dos categorías principales. La primera es la necesidad de abordar los requisitos de alta energía del proceso Hall (y del proceso Bayer, que calcina los minerales de aluminio para producir la alúmina de alta pureza requerida por el proceso Hall).

Hoy en día, el porcentaje mayor de la energía eléctrica consumida en la producción electrolítica del aluminio proviene de centrales hidroeléctricas, de manera que los costos y las emisiones son relativamente bajos. Sin embargo, hay una presión continua para reducir los costos y mejorar la eficiencia de la producción. Estos esfuerzos contribuirán a reducir el impacto ambiental de la producción. El segundo tema es la emisión de gases de efecto invernadero. En el proceso Hall, el oxígeno producido por la reducción de la alúmina oxida y consume el ánodo de carbono. El mejoramiento de la eficiencia de la producción de aluminio puede reducir sustancialmente la emisión de CO₂.

Cada tonelada de aluminio que se obtiene electrolíticamente produce un mínimo teórico de 1,23 toneladas de CO₂ por oxidación anódica. Pero el promedio real es del orden de 1,7 toneladas de CO₂ por tonelada de aluminio. A esto hay que sumarle la emisión de CO₂ producida por la combustión de materiales fósiles en las centrales térmicas y la formación de com-

puestos perfluorocarbonados, principalmente tetrafluorometano (CF₄) y hexafluorometano (C₂F₆). Los PFC son potentísimos contribuyentes al calentamiento global, a tal punto que en la tabla del Panel Intergubernamental de Cambio Climático se considera que la emisión de 1 kg de CF₄ es equivalente a 6500 kg de CO₂ y la emisión de 1 kg de C₂F₆ es equivalente a 9200 kg de CO₂. Los PFC contribuyen con algo más de 2,2 toneladas de equivalente a CO₂ por tonelada de aluminio. Siendo la producción mundial anual de aluminio del orden de las 25 millones de toneladas, la contribución a la polución ambiental de la industria del aluminio por el proceso Hall-Héroult ronda las 164 millones de toneladas anuales de CO₂ o su equivalente.

Desde el año 2003, la Asociación del Aluminio y el Departamento de Energía de los EE.UU. vienen desarrollando un plan de trabajo tecnológico para la industria del aluminio. Entre los objetivos principales se encuentran los siguientes:

- Superar la tasa de reciclado de cualquier otro material reciclable, de modo de convertir a la industria del aluminio en líder de la sustentabilidad. El objetivo de máxima incluye alcanzar un 100% de reciclado de aluminio para el 2020, y cerrar la brecha de valor entre los materiales vírgenes y reciclados.
- Producir un impacto positivo neto sobre el medio ambiente a lo largo del ciclo de vida de los productos de aluminio que sustituyen al acero. Así, se ha estudiado que, en un automóvil, la sustitución del acero por el aluminio, - menos denso - reduce la emisión de CO₂ debido al mejor aprovechamiento del combustible. Los cálculos indican que a lo largo del ciclo de vida de un automóvil, cada kilogramo de aluminio sustituyente reduce la emisión de CO₂ en 20 kilogramos.
- Reducir significativamente las emisiones de gases de efecto invernadero.
- Cumplir o superar un objetivo de consumo energético máximo de 11 kWh/kg de aluminio así como lograr otros objetivos de eficiencia energética establecidos por la industria. Este objetivo incluye la definición de la siguiente generación de procesos (no Bayer y no Hall-Héroult) de eficiencia energética.
- Reducir el costo de la producción y productos de metal en un 25% para el 2020, reducir el uso de la energía en la fundición en un 25% para el 2020, y reducir el consumo de carbono a 0,4 kg por kg de aluminio.

El plan de trabajo también incluye un resumen de las necesidades prioritarias de desarrollo tecnológico:

- sustituir los electrodos de carbono consumibles por ánodos inertes o refractarios. Reducir los costos, mejorar la productividad, reducir el uso de energía y eliminar los gases de efecto invernadero (tanto el CO₂ como los compuestos perfluorocarbonados). El plan de trabajo define un conjunto de características de rendimiento que debe tener un ánodo inerte, incluyendo el comportamiento electroquímico, la conductividad eléctrica, la tasa de erosión, las propiedades mecánicas, la resistencia a la oxidación y los beneficios económicos. Actualmente, no hay materiales que satisfagan todos, o al menos, la mayoría de estos requisitos. Sin embargo, el plan de trabajo define los pasos críticos en el proceso

de desarrollo tecnológico, desde la definición de los apuntes químicos y termodinámicos de un proceso exitoso, los estudios teóricos de tecnologías candidatas, hasta demostraciones piloto y totales;

- las brechas de conocimiento en el procesamiento de aluminio van desde la necesidad de información fundamental sobre solidificación, hasta predicciones sobre las relaciones entre la calidad del metal y la economía, optimización de los procesos de fabricación de aleaciones, etc. Los temas a investigar incluyen el desarrollo de modelos con capacidad de predicción para todos los aspectos del procesamiento del aluminio, incluyendo fundición, solidificación y reciclado. Un segundo tema prioritario de investigación es el desarrollo de tecnologías de colada de cintas y planchones para producir un producto más uniforme con un mejor acabado de la superficie y una reducida segregación. Otro tema de investigación es la integración de una variedad de conceptos que permitan la optimización de la planta de colada y fundición del futuro.

Otros aspectos importantes a investigar son el uso de modelos computarizados como herramientas para evaluar las nuevas tecnologías y la necesidad de desarrollar mejores sensores para mejorar el control y la verificación de los procesos de producción y fabricación de aluminio.

El Plan de Trabajo de Tecnología de la Industria del Aluminio iniciado en el 2003 se centra principalmente en tres áreas:

- productos y mercados;
- desarrollo sustentable y energía;
- recursos.

El Plan de Trabajo define los objetivos de rendimiento en la totalidad de la industria para rastrear los avances y lograr los objetivos estratégicos que involucran las soluciones técnicas en estas áreas. El plan presenta objetivos detallados específicos de cada sector, barreras tecnológicas, y prioridades de I+D. También se proveen líneas de tiempo y se clasifican las necesidades de I+D basándose sobre diferentes procesos:

- producción primaria;
- fundición, solidificación y reciclado;
- fabricación;
- desarrollo de aleaciones y productos terminados.

Los objetivos estratégicos se alinean con los objetivos de rendimiento de la totalidad de la industria para asegurar el oportuno cumplimiento de los objetivos. Los objetivos estratégicos se prevén a fin de establecer a la industria del aluminio como líder en la economía mundial. El objetivo del desarrollo sustentable es superar la tasa de reciclado de todos los otros materiales y establecerse como líder en sustentabilidad. La industria del aluminio apunta a generar un impacto positivo sobre el medio ambiente a lo largo del ciclo de vida de los productos. También desea producir cero emisiones de gases de efecto invernadero

sobre una base del ciclo de vida. Para alcanzar los objetivos de sustentabilidad, la industria ha definido ciertos objetivos de rendimiento:

- reciclado del 100% del aluminio para el 2020;
- cierre de la brecha de valor entre los materiales nuevos y los reciclados a fin de optimizar el valor de los productos reciclados;
- uso del sistema establecido de registro de resultados en el ciclo de vida en todas las industrias para evaluar los avances;
- producción de cero emisiones peligrosas para el 2020.

Sin embargo, el proyecto tiene sus detractores. Grupos ambientalistas y otros grupos han criticado el proyecto por razones económicas, ambientales y de sustentabilidad a largo plazo. Entre las preocupaciones se encuentran:

- emisiones de gases de efecto invernadero debido a que sólo la combustión de los ánodos genera más de 50 millones de toneladas/año de CO₂;
- emisiones de SO₂, subproducto de los procesos de fundición de aluminio;
- asuntos ambientales locales, tales como la turbidez del agua en el depósito y los ríos y lagos afectados;
- soplado de polvo del barro rojo que queda al descubierto cuando el depósito está bajo; etc.

El Protocolo de Kyoto y la reducción de emisión de contaminantes

Con el objetivo de reducir el “efecto invernadero” y promover el desarrollo sustentable, los países miembros de las Naciones Unidas sancionaron la *Convención de Cambio Climático*. Bajo el paraguas de dicha Convención, en 1997 sancionaron el Protocolo de Kyoto donde los países industrializados (definidos en su Anexo 1) se comprometieron a reducir sus emisiones de gases de efecto invernadero en un promedio de 5,2% respecto del año 1990 en un período de compromiso que abarca los años 2008 a 2012. Los gases de efecto invernadero definidos en dicho Protocolo son el dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), CFC – HFC – PFC, y el hexafluoruro de azufre (SF₆).

Mecanismos de mercado del Protocolo de Kyoto

Debido a que los gases de efecto invernadero se mezclan en la atmósfera, la solución más económica es reducirlos donde el costo marginal de reducción sea más bajo. A tal efecto el Protocolo de Kyoto introdujo tres *mecanismos de mercado flexibilizadores*.

- a) *Implementación conjunta* (Art. 6): sólo pueden hacerla los países incluidos en el Anexo 1 (los más industrializados). Un país desarrollado puede hacer inversiones para reducir la emisión, tanto en otro país desarrollado o en un país en vías de desarrollo, donde los cos-

tos de reducción sean menores, y computar dicha reducción como crédito para cumplir su meta interna de reducción.

- b) Venta de permisos de emisiones** (Art. 17): sólo pueden hacerla los países incluidos en el Anexo 1, y posibilita la venta de cupos de emisión. Los países que excedan sus metas de reducción podrán vender sus excedentes a los países deficitarios.
- c) Mecanismo de desarrollo limpio** (Art. 12): A diferencia de los anteriores no está limitado a los países del Anexo 1. Según este mecanismo, un país más desarrollado puede efectuar inversiones en países menos desarrollados y usar la reducción de emisiones como crédito para cumplir su meta doméstica. El Mecanismo de Desarrollo Limpio y la Implementación Conjunta funcionan sobre la base de proyectos específicos, mientras que el Comercio de Emisiones opera contra la meta general que debe cumplir un país o una empresa.

El Protocolo de Kyoto entró en vigencia el 16 de febrero de 2005

Los que no están en el Anexo 1, es decir, los países en vías de desarrollo, no están obligados a cumplir metas de reducción de emisiones, en virtud del principio de *responsabilidades comunes pero diferenciadas*. Pero pueden aprovechar sus ventajas comparativas de costos a través del Mecanismo de Desarrollo Limpio. El objetivo es que los países del Anexo 1 hagan sus reducciones de emisiones dónde el costo marginal sea más bajo.

Los proyectos de Mecanismo de Desarrollo Limpio otorgan créditos computables contra las cuotas de emisión asignadas a los países del Anexo 1. Estos créditos se denominan *unidades de reducción de emisión certificadas*. Estos certificados también son llamados *bonos de carbono*.

Toda reducción de emisiones debe ser verificada por una “Entidad Operacional”. Para que un proyecto califique para obtener los bonos de carbono se debe demostrar: **a)** una reducción real, medible y a largo plazo de las emisiones, **b)** que la reducción es adicional a la que se produciría en ausencia del proyecto. Para demostrar la adicionalidad se requiere construir una *línea de base*. Dicha línea de base representa la situación de desarrollo más probable en ausencia del proyecto. Estas disposiciones han dado lugar a la creación de un incipiente mercado de bonos de carbono. El Banco Mundial ha sido uno de los impulsores de este mercado al constituir, en el año 2000, un fideicomiso denominado *Fondo Prototipo Carbono* destinado a invertir en proyectos de Implementación Conjunta y de Mecanismo de Desarrollo Limpio.

A los efectos de reducir el impacto ambiental que genera la producción electrolítica de aluminio se han propuesto diversos paliativos. El de mayor viabilidad en el corto plazo es el incentivar el reciclado. Esto produce un doble efecto: por un lado reduce el consumo de electricidad en un 95% y no genera CO₂. Otra de las herramientas viables en el corto plazo es mejorar los métodos de controlar la concentración óptima de la alúmina en el baño electrolítico para minimizar la producción de PFC cuando esa concentración cae por debajo del

umbral del “efecto anódico”.

Para el corto y mediano plazo quizás estén disponibles a escala industrial los llamados “cátodos humectables”. En el baño electrolítico, el aluminio líquido que se deposita en el fondo de la celda no “moja” al cátodo de carbón. Se están experimentando materiales que permiten un mejor contacto, entre ellos, el TiB. Este material tiene excelente conductividad eléctrica, es “mojable” por el aluminio líquido y cuando funciona como cátodo es muy resistente a la corrosión, tanto por el aluminio como por los demás componentes del baño electrolítico. Cubriendo el fondo ligeramente inclinado del carbón de la celda con una capa de boruro de titanio y proveyendo de un sumidero apropiado para coleccionar el aluminio líquido, se reduce sensiblemente la distancia ánodo-cátodo (ACD) que es la principal causa del sobrevoltaje que se produce en la celda. La ACD de las celdas más modernas es de unos 5 cm. Mediante los cátodos humectables podría reducirse esa distancia a menos de 4 cm con lo que el voltaje requerido para la electrólisis podría bajar de 4,1- 5,2 V a menos de 3,5 V.

Otra manera de reducir la contaminación sería emplear ánodos inertes. Se han ensayado diversos materiales para que funcionen como ánodos inertes, entre ellos la hematina, el óxido de estaño (IV), aleaciones de ferrita de níquel y cobre, etc.

Tanto los cátodos humectables como los ánodos inertes están en etapa de experimentación y aún no se aplican industrialmente.

Se han propuesto algunos métodos alternativos al proceso Hall-Héroult. Algunos hasta se han aplicado a escala industrial. Así, en la década de 1960, Alcan desarrolló el “proceso catotérmico subhaluro” o “proceso de monocloruro de aluminio” mediante el cual se reducía la bauxita con carbón, y el aluminio así obtenido se purificaba mediante un método en el que se empleaba monocloruro de aluminio. Pero se encontró que el consumo de energía era mayor que el proceso Hall-Héroult y, además, presentaba muchos problemas debido a la corrosión, por lo que fue abandonado.

Los métodos alternativos fueron abandonados debido tanto a problemas técnicos como a que no podían competir económicamente con el proceso Hall-Héroult.

Para la misma época en que Alcan ponía en funcionamiento su proceso, la Toth Company puso en funcionamiento una planta en la que se trataba, a alta temperatura, arcilla con carbón y cloro para obtener cloruro de aluminio. Esta sal era tratada con manganeso con lo que se formaba cloruro de manganeso y aluminio. Mediante la acción del aire sobre el cloruro de manganeso se regeneraba el cloro y el óxido de manganeso formado, luego se reducía a manganeso por calentamiento con carbón. Alcoa intentó también un método alternativo mediante el cual se calentaba alúmina con carbón y cloro para producir cloruro de aluminio anhidro. Del cloruro de aluminio se obtenía el aluminio por electrólisis en celdas con electrodos de grafito. Los problemas técnicos que presentaba el proceso hicieron que la empresa discontinuase esta manera de producir aluminio.

La Office of Energy Efficiency and Renewable Energy es una dependencia del Departamento de Energía de los EE.UU. En su sitio:

http://www.eere.energy.gov/industry/aluminum/completed_rd.html

se puede acceder a diversos archivos en formato pdf sobre los distintos aspectos de los procesos de elaboración del aluminio que pueden reducir el consumo de energía y la emisión de contaminantes.